

Y/Ref: 3727/M/H

O/Ref: OG. 19.788.-MI

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>G-01</u>
SUBCLASE <u>N</u>



PATENTE DE INVENCION

**383225**

M E M O R I A    D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" APARATO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DISUELTAS DE UN ELEMENTO  
EN UN METAL FUNDIDO "

-----

Solicitante: La firma canadiense: CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED, domiciliada en 275 Slater Street, OTTAWA 4, ONTARIO (Canadá)

-----

Inventores: Mr. Donald Kenneth FAURSCHOU,  
Mr. James Colledge POPE,  
Mr. Richard HADDEN, y  
Mr. Donald Campbell MISENER.

-----

1-2-73

383225

20 AB



Esta invención se relaciona con un aparato para la determinación directa de un gas, por ejemplo oxígeno, disuelto en metales fundidos. Está más particularmente dirigida a una sonda destinada a la directa determinación

5. de oxígeno disuelto en acero fundido. También se relaciona con componentes de tal sonda.

La oxidación selectiva y subsiguiente desoxidación forman la base de muchos procesos metalúrgicos de extracción comercialmente importantes. Por consiguiente,

10. la determinación del contenido en oxígeno de metales fundidos, por ejemplo hierro, aleaciones de hierro, acero, níquel, aleaciones de níquel, cobre o aleaciones de cobre, ha recibido una considerable atención. Los métodos actualmente usados para tal determinación del oxígeno se basan
15. en la dudosa idea de que las muestras retiradas de la masa fundida, luego solidificadas y subsiguientemente analizadas, serán representativas de las condiciones existentes en dicha masa fundida. Los resultados que se obtienen son generalmente inciertos y de ordinario no se logran hasta
20. mucho después de que la masa fundida ha sido vaciada y se encuentra en alguna etapa ulterior de elaboración. Las ventajas de obtener una directa y exacta determinación del oxígeno en el horno de elaboración incluyen la evitación de variables en el muestreo, puesto que aquélla se realiza
25. "in situ", y la determinación del oxígeno soluble (activo), contra oxígeno total.

30. Es ahora posible determinar el contenido en oxígeno soluble o disuelto de metales fundidos, utilizando los principios de las pilas de combustible galvánicas con concentración de oxígeno. Probablemente, el adelanto más

383225

28



importante para la industria del hierro y el acero ha sido el uso de semipilas, que implican la presencia de un gas en el lado de referencia del electrolito y del gas disuelto en el metal fundido en el otro lado del electrolito.

5. Ejemplos de tales semipilas incluyen a los tubos de óxido de zirconio estabilizado, cerrados por el extremo de inmersión, usando aire como electrodo de referencia; y un tubo de sílice fundida con una punta de disco de óxido de zirconio estabilizado como electrolito sólido, cubierta con una vaina en forma de manguito de grafito y protegida contra el contacto con la escoria por medio de un disco metálico.

- Las desventajas prácticas de las sondas anteriormente descritas incluyen el elevado costo de los tubos de óxido de zirconio; la elevada sensibilidad de estos tubos al choque térmico; el precalentamiento o lento calentamiento del electrolito, introduce una demora y por consiguiente el tubo de óxido de zirconio podría ser adecuado para fines de investigación pero no, por ejemplo, para fundiciones de acero, puesto que no puede usarse en un ensayo directo; la dificultad de fundir el disco de óxido de zirconio preformado en el tubo de cuarzo; y la dificultad de mantener un adecuado contacto del conductor o conductores eléctricos con el electrolito.
- 15.
  - 20.

- La solicitud de Patente canadiense nº 000.185, depositada el 14 de Setiembre de 1967, presentaba sondas de oxígeno desechables para metales fundidos, utilizando masas de óxido de zirconio estabilizado con cal u otros electrolitos iónicos sinterizados en la sonda "in situ", en metales fundidos.
- 25.

30. Los objetivos de la presente invención incluyen

383225

2b



- la provisión de un aparato para la directa determinación de un gas disuelto, por ejemplo oxígeno, en un metal fundido, cuyo aparato es relativamente fácil de producir; la provisión de una sonda de semipila para gases destinada a
5. la directa determinación del oxígeno presente en hierro, aleaciones de hierro, acero, níquel, aleaciones de níquel, cobre o aleaciones de cobre, en la que el conductor o conductores eléctricos se aseguran firmemente al electrolito sólido; la provisión de tal pila, que sea de construcción
  10. sencilla y económica, esté dotada de solidez y sea funcionalmente segura; la provisión de tal aparato con un tubo resistente al calor y eléctricamente no conductor en lo sustancial, que contenga al electrolito y en el que sea fácil crear un cierre hermético efectivo o adecuado entre
  15. el tubo y el electrolito; proporcionar tal tubo, que contenga al electrolito y en el que se desarrollen unas mínimas tensiones residuales; proporcionar tal aparato con un electrolito sólido en una forma que represente una considerable mejora sobre los discos cortados de barras de óxido de zirconio, como se ha propuesto hasta ahora; proporcionar tal aparato con un electrodo de referencia que esté efectivamente bien neutralizado ambientalmente y tenga una presión de disociación de oxígeno relativamente independiente de la temperatura; proporcionar tal aparato, en el que
  25. las fuerzas electromotrices termoeléctricas sean mínimas; proporcionar tal aparato, en el que la salida no esté sustancialmente sujeta a fluctuaciones del nivel de contenido carbónico; proporcionar tal aparato, en el que se eleve a unas condiciones óptimas del tiempo de respuesta térmica;
  30. proporcionar tal aparato, en el que sea elevada la resis-

383225



tencia al choque térmico; proporcionar tal aparato, en el que haya una buena resistencia a la penetración de metal; y proporcionar tal aparato, en el que el conductor eléctrico esté íntimamente sujeto al electrolito.

5. En un amplio aspecto de esta invención, se proporciona una punta para una sonda destinada a la determinación directa de un gas disuelto en un metal fundido, incluyendo un tubo eléctricamente no conductor y resistente al calor; y un electrolito sólido que retiene sus propiedades de conducción iónica y que no exhibe unas sustanciales propiedades de conducción electrónica a la temperatura del metal fundido, disponiéndose el electrolito sólido y asegurándose en un extremo abierto del tubo resistente al calor y por lo menos un elemento metálico eléctricamente conductor en íntimo contacto eléctrico con el electrolito, caracterizada porque el electrolito es un compacto que ha sido individualmente formado a partir del electrolito sólido y un adecuado aglutinante fugitivo, caracterizándose además porque el compacto electrolítico se inserta en el tubo en una medida de 1,58 mm. por lo menos y sobresale al exterior de aquél, en una medida de 1,58 mm., por lo menos.

- En una variante de este aspecto de la invención, la punta incluye también (d) un tapón formado de material eléctricamente conductor y resistente al calor y provisto de una abertura longitudinalmente extendida en el mismo, de manera que el tubo (a) se dispone dentro de la abertura del tapón (d).

- Según una segunda variante de este aspecto de la invención, el tapón (d) incluye una primera anilla de contacto eléctricamente conductora dispuesta dentro de la aber-

383225

28



- tura de dicho tapón (d), cuya anilla está adaptada para encontrarse en íntimo contacto eléctrico con el elemento (c), y una segunda anilla de contacto eléctricamente conductora dispuesta dentro de la abertura del tapón (d) y
5. eléctricamente aislada de la primera anilla de contacto, incluyendo además un elemento disparador metálico eléctricamente conductor que se extiende hacia el exterior más allá del extremo expuesto del tapón (d), estando adaptado dicho elemento disparador para establecer un íntimo con-
10. tacto eléctrico con la segunda anilla de contacto.

- En una tercera variante de este aspecto de la invención, la punta incluye además (e) un tubo formado de un metal estructuralmente rígido y eléctricamente conductor, dotado de una superficie exterior en una porción principal de su longitud, sustancialmente no desintegrable respecto al metal fundido objeto de ensayo, asegurando dicho tubo, en un extremo abierto del mismo, al tapón (d).
- 15.

- En una cuarta variante de este aspecto de la invención, la punta incluye también (f) una cubierta protectora sobre la porción expuesta del compacto electrolítico sólido (b), por ejemplo una tapa fugitiva o una prolongación del tubo (e), cuyo extremo ha sido cerrado sobre el electrolito sólido, incluyendo preferiblemente también (g) una cubierta desgastable sobre la cubierta protectora para reducir al mínimo el depósito de escoria en ella.
- 20.
- 25.

- Según otro aspecto de la invención, se proporciona una sonda para la directa determinación de un gas disuelto en un metal fundido, cuya sonda se caracteriza por (A) una punta según cualquiera de las variantes anteriormente
30. descritas, (B) una lanza estructuralmente rígida, resisten-

383225

28



te al calor y eléctricamente conductora y (C) medios asociados a la punta (A) de la sonda y a la lanza (B) para formar (i) un conjunto mecánico de la citada punta (A) y de la lanza (B), (ii) encontrándose entonces también un

5. componente de la lanza (B) en contacto eléctrico con el elemento metálico eléctricamente conductor (A)(c), e (iii) proporcionando una conexión con un suministro de gas a la lanza (B) y a la punta (A) de la sonda.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un compacto electrolítico sólido para su uso en una punta de sonda destinada a la determinación directa de un gas disuelto, por ejemplo oxígeno, en un metal fundido, caracterizándose el electrolito porque incluye un compacto alargado que ha sido individualmente formado de electrolito de óxido sólido que retiene sus propiedades de conducción iónica y que no exhibe unas sustanciales propiedades de conducción electrónica a la temperatura del metal fundido, y un aglutinante fugitivo, incluyendo el sólido una depresión rebordeada receptora de un alambre, axialmente

10. dispuesta en aquél.

15.

20.

Así, en líneas generales, el concepto inventivo reside en el uso de técnicas de compactación por presión, en las que se mezcla íntimamente electrolito sólido pulverizado (por ejemplo, polvo de óxido de zirconio estabilizado con cal) con un particular aglutinante fugitivo (por ejemplo, bifenilo o una solución acuosa de alcohol polivinilo), así como un aglutinante para elevadas temperaturas (por ejemplo, una pequeña proporción, del orden del 4% aproximadamente de  $\text{SiO}_2$ ), se forma luego en gránulos de particulares

25. dimensiones (por ejemplo, mediante cernido de la mezcla for-

30.

383225

28



- mada por óxido de zirconio estabilizado y el aglutinante bifenilo, o mediante secado por pulverización de una suspensión del óxido de zirconio estabilizado y el aglutinante de alcohol polivinilo), se forma individualmente en una
5. máquina de compresión, por ejemplo una máquina de producción automática de píldoras, se cuece y finalmente se sinteriza en un compacto individualmente formado y sustancialmente impermeable a los gases, de densidad y estructura controladas. El uso de tales compactos de electrolito
10. sólido así fabricados directamente en una forma prescrita mediante técnicas de compactación a presión, representan una considerable mejora sobre el uso de discos cortados de barras de óxido de zirconio, como se ha sugerido anteriormente.
15. El electrolito en forma compacta propuesto de acuerdo con todos los aspectos de la invención posee varias ventajas que son esenciales en la producción de sondas para oxígeno comercialmente prácticas. Tales ventajas específicas incluyen.
20. 1.- Economía de material y fabricación.  
2.- Seguridad debida a una completa ausencia de porosidad por contracción en la línea central y de grietas longitudinales internas, abundantes en las barras de óxido de zirconio disponibles.
25. 3.- Facilidad de fabricación en el tamaño y forma previstos, en elevados volúmenes.  
4.- Controlada densidad para una óptima resistencia a los choques térmicos, compatible con el mantenimiento de la posibilidad constituir un conductor iónico prácticamente
30. completo del oxígeno.

383225



5.- Facilidad de producción de cierres herméticos entre electrolito y Vycor.

6.- Facilidad de una íntima fijación de un solo conductor eléctrico o de un par de hilos termoeléctricos mediante empotramiento de un listón de tal metal en el electrolito; y

7.- Facilidad de una precisa y reproducible colocación y fijación de conductores eléctricos y de conductores eléctricos y termoeléctricos separados o combinados mediante prensado del extremo del hilo o hilos dotado de tal listón en depresiones preformadas.

Una mejora mediante un aspecto preferido de la invención, consiste en el uso de un tubo de Vycor en lugar de cuarzo (Vycor es la marca comercial de un vidrio producido mediante un procedimiento en el que se lixivía químicamente un artículo fabricado por métodos convencionales para separar sustancialmente todos los ingredientes a excepción de la sílice. Cuando se cuece a elevadas temperaturas, se produce un vidrio transparente de elevado punto de reblandecimiento y de coeficiente de dilatación extremadamente bajo). El Vycor tiene sólo un 96% de sílice y presenta una temperatura de reblandecimiento de unos 1.530°C, que es casi 200°C más baja que la del cuarzo. Es fácil de establecer un buen cierre hermético entre el electrolito y el Vycor mediante calentamiento de un tubo de este material de las debidas dimensiones en una llama de oxígeno y gas hasta que el Vycor fluye alrededor del compacto configurado de electrolito formando un cierre circunferencial uniforme, consistentemente bueno y eficaz o adecuado. El proceso de sellado puede automatizarse para elevadas producciones.

383225

28



Además, el Vycor se enfría sin sustancial agrietamiento ni formación de elevadas tensiones residuales.

El uso combinado de Vycor y de las técnicas de compactación a presión para producir compactos electroli-  
5. ticos individualmente formados, da unas características prácticas al empleo de electrodos de referencia de gas en una sonda comercial de oxígeno.

La selección de un gas para un electrodo de re-  
10. ferencia es importante. El aire tiene la ventaja de ser ambiente y eficazmente neutralizado tanto química como térmicamente, de manera que el sistema de suministro no tiene que lavarse antes de su uso ni ser absolutamente hermético a los gases. El electrolito y el cierre entre  
15. éste y el Vycor han de ser, por supuesto, relativamente impermeables al oxígeno molecular, pero no han de serlo por completo debido a las opuestas presiones ferrostáticas, o disminuirá la fuerza electromotriz de la pila. Estos dos últimos factores son más importantes cuando la  
20. referencia tiene un elevado potencial de oxígeno que cuando tiene uno próximo al del desconocido. Asimismo, la presión parcial del aire es casi independiente de la temperatura. En contraste, las referencias de  $\text{CO}_2$  son deficientemente neutralizadas, difíciles de manipular y tienen presiones de disociación de oxígeno muy dependientes de la  
25. temperatura. Las presiones de oxígeno en equilibrio con metal/óxidos metálicos son análogamente dependientes de la temperatura.

Aunque el contenido en oxígeno del aire es esta-  
30. ble dentro de una amplia gama de temperaturas, se reconoce que la presión parcial del oxígeno en el aire depende de

383225



la presión barométrica, variando el oxígeno ambiente con la localidad. La dependencia de la fuerza electromotriz de la pila respecto al electrodo de referencia con seleccionados contenidos en oxígeno del acero líquido constituye una serie de relaciones semilogarítmicas que pueden expresarse como sigue:

$$\Delta E = 93 \Delta \log P_{O_2} \quad (3)$$

donde E = cambio de voltaje en la pila, en mV, y

10.  $P_{O_2}$  = presión parcial del oxígeno molecular, en atmósferas.

Las posibles variaciones diarias de la presión barométrica, próximas a  $\pm 2,54$  cm de mercurio, significan que la  $P_{O_2}$  en atmósferas puede variar normalmente en un  $\pm 3\%$  aproximadamente. Esto a su vez causa una variación del  $\pm 1,5\%$  aproximadamente en la determinación del oxígeno disuelto en el acero, porque:

$$\Delta E = -186 \Delta \log (O) \quad (4)$$

donde E = cambio en el voltaje de la pila, en mV, y

(O) = átomos de oxígeno soluble, ppm.

20. La sonda y la lanza deberán construirse de modo que las fuerzas electromotrices termoeléctricas sean mínimas. Es conveniente usar un hilo conductor Pt-13 Rh para el lado de referencia del electrolito sólido cuando el conductor eléctrico para el acero líquido sea de acero. Los efectos termoeléctricos dependen de la temperatura. La fuerza electromotriz de Fe a Pt/13 Rh, por ejemplo a 1.600°C, es sólo de 2mV aproximadamente, en tanto que la fuerza electromotriz de Fe a Pt, por ejemplo a 1.600°C, es de 20 mV aproximadamente. Asimismo, los metales en contacto recíproco en el detector de oxígeno y en el extremo caliente de la

25.

30.



383225

lanza han de seleccionarse de modo que presenten bajos efectos termoeléctricos Peltier que se compensan entre sí.

5. La polarización termoeléctrica neta del voltaje de la presente sonda es de  $\pm 1$  mV aproximadamente, con independencia del calentamiento localizado de la sonda y de la lanza durante su inmersión en acero.

10. La forma del compacto electrolítico es importante, puesto que es necesario elevar a un valor óptimo la resistencia al choque térmico, la respuesta térmica y la "penetración de metal". Son preferibles unas formas cilíndricas delgadas y largas o bien cónicas y largas, porque presentan mejor resistencia al choque térmico y solidez que un delgado disco en el extremo de un tubo de Vycor. Igualmente, el uso de un cilindro largo facilita la adecuada colocación y
15. efectivo sellado del electrolito en el Vycor. Controlando la profundidad de inserción del compacto electrolítico en el tubo de Vycor, puede controlarse la resistencia del electrolito a la "penetración de metal" por difusión. La penetración de metal es una importante consideración respecto al
20. acero, cobre o níquel con elevados contenidos de oxígeno, por ejemplo de 1100 ppm en el acero o de 3000 ppm en el cobre. También es importante controlar la medida en que sobresalga el compacto electrolítico del extremo del tubo de Vycor. La profundidad mínima de inserción es de 1,58 mm.
25. aproximadamente y la medida máxima de sobresalida es de 1,58 mm. aproximadamente. La sobresalida deberá ser normalmente de 3,17 a 6,35 mm. aproximadamente, dependiendo de la otra geometría del compacto electrolítico. Los aspectos anteriormente expuestos se consideran esenciales para una
30. sonda de oxígeno práctica, comercial y desechable tras un

383225

28



solo uso.

El tamaño del compacto electrolítico es un importante factor controlador en cuanto al ritmo con que la pila alcanza la temperatura del acero fundido. El compacto electrolítico tiene ordinariamente una relación entre longitud y diámetro de 4 a 1. El otro factor importante es el diámetro y grosor del tubo de Vycor. Resumiendo, la masa térmica y la geometría controlan el tiempo de respuesta térmica de la pila.

10. Esta no puede generar la fuerza electromotriz galvánica teórica hasta que el lado de referencia del compacto electrolítico ha alcanzado la temperatura del metal fundido cuyo contenido en oxígeno se está determinando. Por consiguiente, la pila deberá ser tan pequeña como sea posible para conseguir un tiempo de respuesta térmica óptimo.

20. La reproductibilidad del voltaje de la pila sólo es conseguible haciendo los compactos electrolíticos sólidos compatibles con relación a su requerida forma, tamaño, colocación del conductor eléctrico, estructuras vacías, densidad y composición.

25. El conductor o conductores eléctricos han de fijarse íntimamente al compacto electrolítico. El lograr un buen contacto eléctrico es uno de los difíciles problemas que ofrece el trabajar con electrolitos sólidos. La solución proporcionada por los presentes inventores consiste en moldear una depresión de pequeño diámetro en el compacto electrolítico y ajustar a presión el extremo rebordeado del conductor o conductores eléctricos en dicha depresión.

30. La estructura vacía y densidad de los compactos

383225



- electrolíticos son aspectos relacionados que dependen de cómo se hagan aquéllos. Los compactos se construyen preferiblemente de polvo de óxido de zirconio estabilizado con cal y finamente dividido, una pequeña proporción de un aglutinante finamente dividido para elevadas temperaturas, por ejemplo
5.  $\text{SiO}_2$  en una proporción del orden del 4% en peso, y un aglutinante fugitivo, por ejemplo difenilo o una solución acuosa de alcohol polivinilo. Una secuencia de fabricación consiste en aglutinar con alcohol polivinilo, moldear y sintetizar.
  10. Esto produce compactos con vacíos muy finos y dispersos. Otra secuencia de fabricación es la de aglutinar con bifenilo usando calor seco o húmedo, cerner, moldear bajo presión, cocer y sinterizar. Una tercera y preferida secuencia consiste en formar una suspensión del polvo de óxido de zirconio, el aglutinante para elevadas temperaturas y el aglutinante fugitivo, secar por pulverización, prensar, cocer y sinterizar. Este procedimiento tiende a producir estructuras vacías intergranulares y es importante que aquéllas se controlen de manera que los compactos sean suficientemente impermeables al transporte de oxígeno molecular. En todos los casos, han de controlarse los parámetros de sinterización para producir compactos dotados de la requerida conductividad iónica y resistencia al choque térmico, por ejemplo mediante una densidad relativa del 70% aproximadamente.
  - 15.
  - 20.
  25. La sonda incluye un tubo formado por un material resistente al calor, no metálico y eléctricamente no conductor. Ejemplos de materiales adecuados de este tipo incluyen el cuarzo o el Vycor, especialmente el Vycor con número clave 7913.
  30. La selección de un electrolito es, naturalmente,

383225 28



- importante. El electrolito sólido que puede usarse en la sonda de un aspecto de la presente invención ha de retener las propiedades de conducción iónica y no ha de presentar propiedades de conducción electrónica en los niveles habituales de temperatura del metal fundido. Estos materiales son generalmente óxidos de metales que tienen una valencia de 4 y que presentan un punto de fusión suficientemente elevado. El óxido de zirconio es compatible con el aire como electrodo de referencia. Dicho óxido es también un buen conductor iónico por debajo de 10 ppm de oxígeno en el acero líquido. Algunos otros óxidos que pueden usarse incluyen al de zirconio estabilizado, óxido de torio puro, óxido de hafnio puro y óxidos de torio y hafnio a los que se han añadido óxidos metálicos tales como de lantio, itrio, y escandio. Un óxido de zirconio de este tipo particularmente adecuado se conoce por la marca comercial de TAM-R. Es preferible que el electrolito sólido que ha de usarse en la formación de los compactos electrolíticos tengan ordinariamente un tamaño de partícula de más 80 a menos 400 mallas Tyler.
5.      tuales de temperatura del metal fundido. Estos materiales son generalmente óxidos de metales que tienen una valencia de 4 y que presentan un punto de fusión suficientemente elevado. El óxido de zirconio es compatible con el aire como electrodo de referencia. Dicho óxido es también un buen conductor iónico por debajo de 10 ppm de oxígeno en el acero líquido. Algunos otros óxidos que pueden usarse incluyen al de zirconio estabilizado, óxido de torio puro, óxido de hafnio puro y óxidos de torio y hafnio a los que se han añadido óxidos metálicos tales como de lantio, itrio, y escandio. Un óxido de zirconio de este tipo particularmente adecuado se conoce por la marca comercial de TAM-R. Es preferible que el electrolito sólido que ha de usarse en la formación de los compactos electrolíticos tengan ordinariamente un tamaño de partícula de más 80 a menos 400 mallas Tyler.
10.     buen conductor iónico por debajo de 10 ppm de oxígeno en el acero líquido. Algunos otros óxidos que pueden usarse incluyen al de zirconio estabilizado, óxido de torio puro, óxido de hafnio puro y óxidos de torio y hafnio a los que se han añadido óxidos metálicos tales como de lantio, itrio, y escandio. Un óxido de zirconio de este tipo particularmente adecuado se conoce por la marca comercial de TAM-R. Es preferible que el electrolito sólido que ha de usarse en la formación de los compactos electrolíticos tengan ordinariamente un tamaño de partícula de más 80 a menos 400 mallas Tyler.
15.     y escandio. Un óxido de zirconio de este tipo particularmente adecuado se conoce por la marca comercial de TAM-R. Es preferible que el electrolito sólido que ha de usarse en la formación de los compactos electrolíticos tengan ordinariamente un tamaño de partícula de más 80 a menos 400 mallas Tyler.
20.     El polvo electrolítico sólido se mezcla primeramente con un adecuado aglutinante fugitivo y preferiblemente también con un aglutinante adecuado para elevadas temperaturas. Ejemplos de adecuados aglutinantes fugitivos incluyen al bifenílo y soluciones acuosas de alcohol polivinilo, metacrilato polimetílico, celulosa etílica, nitrato de zirconio en una dispersión alcohólica y/o acuosa y nitrato de zirconio en una dispersión alcohólica y/o acuosa. Un adecuado aglutinante para elevadas temperaturas es el  $\text{SiO}_2$ .
25.     to polimetílico, celulosa etílica, nitrato de zirconio en una dispersión alcohólica y/o acuosa y nitrato de zirconio en una dispersión alcohólica y/o acuosa. Un adecuado aglutinante para elevadas temperaturas es el  $\text{SiO}_2$ .
30.     Se dispone una vaina térmicamente protectora destinada a proteger al conductor o conductores eléctricos y tam-

383225

28



bién a evitar un indeseado contacto eléctrico entre tales conductores. Ejemplos de adecuados materiales con los que puede formarse tal vaina incluyen la alúmina, mullita, Alundum, cuarzo y Vycor (Alundum es la marca comercial de una serie de productos abrasivos y refractarios de alúmina fundida, que tienen un punto de fusión de 2.000 a 2.050°C)

Adecuados hilos conductores eléctricos incluyen a los de platino, platino/rodio, tungsteno, tungsteno/renio, Chromel o Alumel (Chromel es la marca comercial de una aleación de un 90% de níquel y un 10% de cromo aproximadamente, con ingredientes menores cuidadosamente controlados. El Alumel es la marca comercial de una aleación consistente en un 94% aproximadamente de níquel, con pequeñas proporciones cuidadosamente controladas de silicio, aluminio y manganeso).

Si se dispone un par termoeléctrico de hilos para medir la temperatura del compacto electrolítico, deberá estar constituido por dos hilos metálicos distintos que no se hallen sujetos a una notable oxidación a las temperaturas bajo las cuales han de utilizarse. Un adecuado par termoeléctrico para medir la temperatura del compacto electrolítico está constituido por platino-platino/rodio. Pueden usarse otros pares termoeléctricos si las condiciones de temperatura son suficientemente bajas, como los constituidos por tungsteno-tungsteno/renio y Chromel-Alumel.

El electrolito sólido ha de presentar en una cámara un gas que contenga oxígeno, en forma combinada o sin combinar. Ejemplos de tales gases adecuados incluyen al aire, CO/CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y NO<sub>3</sub>.

Es preferible que el tubo no metálico y eléctri-

383225



- camente no conductor se encierre en una vaina. Esta se forma de un metal eléctricamente conductor, que puede ser igual o similar al metal fundido cuyo contenido en oxígeno ha de determinarse. Si los metales son sustancialmente diferentes,
5. se produce una fuerza electromotriz por efecto del par termoeléctrico, debiendo corregirse cualesquiera lecturas en cuanto a tal fuerza electromotriz. El tubo con vaina de metal estructuralmente rígido y eléctricamente conductor es ordinariamente del mismo metal cuyo contenido en oxígeno se
10. está determinando. Este metal puede ser hierro, aleaciones del mismo, acero, níquel, aleaciones de níquel, cobre o aleaciones del mismo.

- El tubo con vaina presenta una superficie exterior que no es degradable por el metal fundido cuyo contenido en oxígeno disuelto se está midiendo. Este tubo puede
15. ser de acero, para su uso con cobre fundido, pero ordinariamente presentará la forma de un material térmicamente estable o protector y eléctricamente no conductor, por ejemplo un adecuado material plástico sintético o un material refractario o cerámico. Puede usarse cualquiera de
20. tales materiales que no ceda cantidades importantes de gases. Ejemplos de ellos incluyen la alúmina, mullita, Alundum, cordierita, una composición de fibra de amianto/cemento o una arena de machos. Tal arena puede formarse mediante
25. arena de sílice aglutinada por un aglutinante de dos etapas que proporcione primeramente un material termoplástico y luego un material plástico termoendurecible. Un ejemplo es la serie Novalak de resinas fenólicas.

- Sobre la porción expuesta del electrolito sólido
30. se dispone una cubierta protectora, por ejemplo una tapa

383225<sub>28</sub> AG



- protectora fugitiva o una prolongación rebordeada del tubo de metal eléctricamente conductor. La finalidad de esto es proteger al electrolito solamente mientras la punta de la sonda pasa a través de la escoria, antes de entrar en contacto con el metal fundido cuyo contenido en oxígeno ha de determinarse. La citada cubierta protectora deberá formarse de un material que, por ejemplo, pueda desintegrarse o disolverse fácilmente en el metal fundido cuyo contenido en oxígeno se está determinando, y al mismo tiempo que no sea nocivo para dicho metal y no se desintegre apreciablemente en la escoria. Ordinariamente, se usa una tapa formada del mismo metal. Como variante, puede usarse cualquier material que se desintegre en el metal cuyo contenido en oxígeno se está determinando, pero que no ceda sustancias en cantidades de gas.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Como variante, el tubo metálico estructuralmente rígido puede extenderse sobre la punta de la sonda, rebordeándose luego la porción saliente para formar la cubierta protectora. La cubierta solidaria y rebordeada puede dotarse también de un orificio de ventilación. Esta cubierta protectora puede dotarse también preferiblemente de una cubierta desintegrable para reducir al mínimo el depósito directo de escoria sobre la cubierta protectora, lo cual demoraría la desintegración o disolución de la cubierta protectora en el metal fundido, lo que a su vez demoraría el contacto del electrolito con dicho metal fundido. Tal cubierta desintegrable puede ser una cinta ocultadora o un tubo de cartón.
- 20.
  - 25.

- La punta de la sonda se conecta preferiblemente a la lanza mediante un montaje fácilmente desconectable.
- 30.

383225



los del tipo de manguito extensible, ajuste a presión, conexión por empuje y contacto a presión elástica entre tubos concéntricos. La conexión incluye también medios para proporcionar una unión sustancialmente libre de fugas entre la lanza y un suministro del gas de referencia.

5.

En los adjuntos dibujos:

La figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema de sonda de oxígeno directa de acuerdo con un aspecto de esta invención.

10. La figura 2 es una vista en sección vertical central de la punta de la sonda y de la porción de la lanza en contacto con dicha punta, de un aspecto de la invención.

15. La figura 3 es una vista en sección vertical central que muestra la estructura de la sonda desechable que incluye otro aspecto de la punta de sonda de la estructura de ésta última y la porción de contacto con dicha punta de la lanza de la sonda y asimismo el montaje desconectable entre la sonda y la lanza de otro aspecto de la invención.

20. La figura 4 es una sección longitudinal central de una sonda que incluye otro aspecto de la punta de la estructura de sonda y la porción de contacto con dicha punta de la lanza de sonda de otro aspecto de la invención.

La figura 5 es una vista en sección vertical central de la punta de sonda de otro aspecto de la invención.

25. La figura 6 es una vista en sección vertical central de la punta de sonda de la versión de la figura 5 y de la lanza conectada a la mismo en los sentidos mecánico, eléctrico y de gas de referencia.

30. La figura 7 es una vista en sección vertical central de una punta de sonda para oxígeno y par termoeléctri-

383225 28



co combinados de otro aspecto de la invención.

La figura 8 es una sección transversal ampliada del compacto electrolítico de la sonda de oxígeno y par termoelectrónico combinados de la figura 7.

5. La figura 9 es un gráfico de fuerza electromotriz, mV y oxígeno, ppm, como ordenada, frente al tiempo en minutos, como abscisa, que muestra la secuencia de voltaje de sonda y resultados de oxígeno trazados para ilustrar la variabilidad entre sonda y sonda; y

10. La figura 10 es un gráfico log-log de oxígeno, ppm, como ordenada, frente a porcentaje en peso de sílice, como abscisa, para mostrar los resultados de la sonda frente al silicio presente en el hierro electrolítico, siendo calculadas las isotermas de referencia.

15. Como se muestra en la figura 1, la versión de la invención consiste en una sonda para oxígeno directa 10 que comprende una punta de sonda 11 y una lanza de sonda 12. Unos hilos eléctricos 13 se extienden hasta un electrómetro 14 y, si como se muestra, se desea poseer un registro de los valores de fuerza electromotriz, puede conectarse eléctricamente un registro 15 a la sonda mediante el hilo 16 y al electrómetro 14 mediante el hilo 17. Tanto el electrómetro como el registro están ligados a masa, como en 18. El electrómetro deberá tener una elevada impedancia. Por consiguiente, aquél puede sustituirse por un amplificador de elevada impedancia.

La sonda directa 10 para oxígeno incluye por consiguiente una lanza 12 formada de material eléctricamente conductor, por ejemplo acero, ligada a masa, como en 19.

30. También está provista de un tubo 20 para la introducción

383225

28 AG



de un gas de referencia, por ejemplo oxígeno o aire, en la punta 11 de la sonda. Asegurada al extremo distal 21 de la lanza 12 por medio de una abrazadera eléctricamente conductora 22, hay una barra activadora metálica 23. Asegurada también al extremo distal 21 de la lanza 12, está la punta 11 de la sonda.

En la figura 2 se muestra una construcción de la punta de sonda, Esta punta incluye un tubo 51 formado de un material resistencia al calor y sustancialmente no conductor de la electricidad, tal como de Vycor Clave 7913. Como se muestra también en la figura 2, la porción de la lanza en contacto con la punta de la sonda está constituida por una punta metálica 50. El tubo 51 incluye una porción principal 52, una porción auxiliar 53 de diámetro reducido y una punta 54 dotada de abertura. Asegurado a esta punta 54, está el compacto electrolítico 56. Como puede verse, el compacto electrolítico moldeado 56 presenta la forma de un cilindro alargado que llega hasta un punto 57 y tiene una depresión 58 en su base. El compacto electrolítico sólido es por ejemplo de óxido de zirconio estabilizado, presentando la forma dicho electrolito de un compacto del óxido sólido, por ejemplo óxido de zirconio estabilizado, y un aglutinante fugitivo, por ejemplo bifenilo y una pequeña proporción de un aglutinante sustancialmente no fugitivo, por ejemplo sílice, individualmente formado por técnicas de compactación a presión. Asegurado a la depresión 58 mediante acufiamiento, está el extremo bulboso 59 de un hilo de platino 60. Este hilo se asegura a un collar de acero inoxidable 61 situado en el extremo rebordeado 62 del tubo 51.

La punta metálica 50 incluye una base sustancial-

383225 28



mente cilíndrica 63 que termina en un núcleo cónico 64 provisto de un taladro central 65. Un tubo de cerámica 66 se asegura dentro del taladro 65. La base 63 incluye un taladro interiormente fileteado 70 que termina en un hombro 69.

5. Se disponen unas ramuras 71 para permitir el libre retorno de aire admitido en el interior de la punta 51 de la sonda desde el tubo cerámico 62, volviendo al interior de la lanza (no mostrada en la figura 2, pero sí en la figura 3).

- Pasando ahora a la figura 3, la sonda directa 311
10. para oxígeno consta, como puede verse, de una lanza 312 y una punta 313. Esta última incluye una vaina metálica externa 314 eléctricamente conductora, adecuadamente formada de tubería de acero, provista de una pantalla térmica sustancialmente cilíndrica 315, adecuadamente formada de un material cerámico o refractario, como anteriormente se describe.
  15. Asegurada a un extremo abierto de la punta 313 de la sonda, hay un tapón 316 (adecuadamente formado de un material cerámico o refractario) por medio de unas puntas 317 abocardadas hacia el interior en la vaina 314. Estas puntas 317 proporcionan también una conexión eléctrica para ligar a tierra la masa fundida. Alrededor del extremo de la sonda para oxígeno 311 se dispone protectoramente una tapa fugitiva 318, adecuadamente formada de cobre o acero. Se asegura sobre el mismo mediante acoplamiento de sus caras abiertas internas
  20. 316 con la cabeza hexagonal (en sección transversal) 320 del tapón 316.
  - 25.

- Este tapón está provisto de un taladro central 321 dentro del cual se asegura un tubo de cuarzo 322 de la punta de la sonda. La configuración y construcción del tubo
30. de cuarzo 322 son sustancialmente iguales a las del tubo

383225 28



51 anteriormente descrito. El tubo de cuarzo 322 contiene en su extremo constreñido exterior y parcialmente abierto 323 una masa premoldeada de compacto electrolítico sólido sinterizado 324. Acuñado en una depresión 325 situada en el

5. extremo del compacto electrolítico sólido 324, hay un hilo de platino 326.

La lanza 312 incluye un tubo estructuralmente rígido, metálico y eléctricamente conductor 330, adecuadamente formado de acero. Dispuesto dentro del tubo 330 de la lanza en posición longitudinal fija, hay un tubo interno metálico 331 eléctricamente conductor, adecuadamente formado de

10. acero.

El tubo interno 331 está provisto de una porción aplanada 332, y dispuesta alrededor de la porción aplanada, hay una abrazadera 333 asegurada en su posición mediante collares terminales 334 a modo de anillas. La abrazadera 333 está adhesivamente asegurada al interior del tubo 330 por un medio de un adecuado adhesivo de caucho silicónico 335, por ejemplo "Dow Corning"400", introducido por medio de

15. orificios 336 de introducción de material adhesivo, situados en el tubo 330. Todo el conjunto se coloca en posición junto a un pasador 337 que pende del interior del tubo 330. El otro extremo del tubo 331 está espaciado dentro del tubo 330 por medio del collar 338, montado sobre una segunda porción aplanada 339 del tubo 331 y que se ajusta dentro del tubo 330.

20. 25.

El tubo metálico 331 está provisto de un extremo cónico truncado 340 adaptado para establecer un contacto eléctrico en 329 con el hilo 327 de la punta de sonda. Además, un tubo cerámico 339 conductor de gas se asegura al

30.



extremo 340 cónico truncado del tubo 331 y se extiende desde el mismo. El extremo abierto del tubo de cuarzo 322 es retenido por contacto friccional con el extremo 340.

5. La lanza 312 está provista de una conexión fácilmente desacoplable con la punta de sonda 313. Esta conexión consiste en un rodillo de acero moleteado 341 excentricamente montado sobre el pasador 342 entre dos soportes 343 soldados, como en 344, al tubo 330 de la lanza.
10. La conexión se establece mediante acoplamiento del rodillo moleteado 341 con una cara circunferencial expuesta y moleteada 345 del tubo 314 de la sonda.

Como la vaina 314 está conectada a la lanza 312 ligada a masa, y por consiguiente proporciona una conexión
15. ligada a masa con el baño de metal fundido, la fuerza electromotriz generada se mide entre el hilo de platino 326 y la vaina 314, por medios no mostrados, conectados a la lanza. Como el tubo 331 se encuentra en contacto eléctrico solamente con el hilo de platino 326 en el punto 329, no
20. deberá permitirse el desarrollo de ninguna fuerza electromotriz sustancial entre el hilo 326 y el tubo 331. La fuerza electromotriz generada en el punto 329 es baja y tiende a compensar la fuerza electromotriz entre Pt/13 Rh y el metal fundido (por ejemplo hierro o acero) que siempre se genera si el hilo 326 es de Pt/13 Rh y el tubo 331 es de acero
25. inoxidable.

En su uso, la punta de sonda 313 se asegura a la lanza 312 mediante acoplamiento del rodillo moleteado 341 con la cara circunferencial moleteada 345 de la vaina 330

30. y el acoplamiento del borde exterior del extremo cónico

383225 28



- truncado 340 del tubo 331 con la cara interna del tubo de cuarzo 320. A través del tubo 331 circula un gas adecuado (por ejemplo aire). La lanza 312 y la punta 313, combinadas, se sumergen en el metal fundido, fundiéndose la tapa
5. 318 y estableciendo contacto el metal fundido con el compacto electrolítico sólido 324. Al cabo de unos segundos, se toma una lectura de fuerza electromotriz estable y se retira la sonda de oxígeno 311. La punta 313 puede desecharse o bien puede usarse una o dos veces más.
10. Pasando ahora a la figura 4, la sonda directa 411 para oxígeno consta, como puede verse, de una lanza 412 y una punta 413. Esta última incluye una vaina metálica externa 414 eléctricamente conductora, adecuadamente formada de tubería de acero y provista de una pantalla
15. térmica 415 sustancialmente cilíndrica y adecuadamente formada de un material cerámico o refractario, como anteriormente se describe. Asegurado a un extremo abierto de la punta de sonda 413, hay un tapón 416 (adecuadamente formado de un material cerámico o refractario) sobre la vaina
20. 414. Alrededor del extremo de la sonda para oxígeno 411 se dispone protectoramente una tapa fugitiva 418 adecuadamente formada de cobre o acero. Se asegura sobre aquél mediante acoplamiento de sus caras abiertas internas 419 con la cabeza hexagonal (en sección transversal) 420 del tapón
25. 416.
- El tapón 416 está provisto de un taladro central 421 en cuyo interior se asegura un tubo de Vycor 422 de la punta de sonda por medio de un adecuado adhesivo 427. Al tubo de Vycor 422 se funde el compacto electrolítico 424
30. el forma de bala. Un hilo conductor eléctrico 426 se acuña

383225 28



en una depresión 427 situada en el centro del compacto electrolítico 424. El hilo conductor eléctrico 426 se conecta a un collar metálico 428 situado en el otro extremo abierto del tapón 416.

5. La lanza 412 incluye un tubo metálico externo 430 eléctricamente conductor y adecuadamente formado de tubería de acero. Dispuesto dentro del tubo 430 de la lanza, hay un acoplamiento cerámico 433 que se asegura al interior de aquél mediante 434. El acoplamiento cerámico
10. 433 está provisto de un pozo central 435 en el que se asegura el tubo metálico concéntrico 431. Este tubo 431 se extiende hasta una punta metálica cónica truncada 440 y se asegura a rosca a la misma, en cuyo interior se asegura el tubo cerámico 439 conductor de gas. El acoplamiento cerámico
15. 433 está provisto también de un taladro central conductor de gas, que comunica con el taladro interior 438 del tubo 430 de la lanza.

- La punta cónica truncada 440 está adaptada para establecer un contacto eléctrico en 429 con el hilo 426 de la punta de sonda por medio del collar 428. El extremo abierto del tapón 416 es retenido por contacto friccional don la punta 440.
- 20.

- Como la vaina 414 está conectada a la lanza 412 ligada a masa, y por consiguiente proporciona una conexión ligada a masa con el baño de metal fundido, se mide la fuerza electromotriz generada entre el hilo de platino 426 y la vaina 414, por medios no mostrados, conectados a la lanza. Como el tubo 431 está en contacto eléctrico solamente con el hilo 426 de platino en el punto 429, no deberá dejarse
- 25.
30. desarrollar ninguna fuerza electromotriz sustancial entre

383225

28 AGO



el hilo 426 y el tubo 431. La fuerza electromotriz generada en el punto 429 es baja y tiende a compensar la fuerza electromotriz entre el Pt/13 Rh y el metal fundido (por ejemplo hierro o acero) que se genera siempre si el hilo 426 es de

5. Pt/13 Rh y el tubo 431 es de acero inoxidable.

En su uso, la punta de sonda 413 se asegura a la lanza 412 con acoplamiento del borde externo de la punta cónica truncada 440 con la cara interna del tapón 416. A través del tubo 431 circula un gas adecuado (por ejemplo aire).

10. La combinación de lanza 412 y punta 413 se sumerge en el metal fundido, se funde la tapa 418 y el metal fundido establece contacto con el compacto electrolítico sólido 424. Al cabo de unos segundos, se toma una lectura de fuerza electromotriz estable y se retira la sonda para oxígeno 411.

15. Pasando ahora a la figura 5, se muestra otra versión de sonda 513. La sonda 513 incluye una vaina metálica externa 514 eléctricamente conductora y adecuadamente formada de tubería de acero, provista de una punta abocardada hacia el exterior 517 y de una pantalla térmica sustancialmente cilíndrica 515 situada sobre ella y adecuadamente formada de un

20. material cerámico refractario, como anteriormente se describía. Asegurado a un extremo abierto terminal de la sonda 513, hay un tapón 516 (adecuadamente formado de un material cerámico o refractario) por medio de un acoplamiento friccional

25. con las puntas 517 abocardadas hacia el exterior sobre la vaina 514. Alrededor del extremo de la sonda 513 se dispone protectoramente una tapa fugitiva 518 adecuadamente formada de cobre o acero. Se asegura sobre aquél mediante acoplamiento de sus caras abiertas internas 519 con la cabeza 520 del

30. tapón 516 y con el extremo expuesto 533 del tubo 514 por me-

383225



dio de la porción 534 vuelta hacia el interior. El límite de asentamiento de la tapa 518 lo establece el hombro parcial 535.

5. El tapón 516 está provisto de un primer pozo central 521 en cuyo interior se asegura un tubo de Vycor 522 de la punta de sonda. Este tubo de Vycor 522 contiene en su extremo constreñido exterior y parcialmente abierto 523 una masa premoldeada de compacto electrolítico sólido sinterizado 524. Acuñado en una depresión 525 situada en el  
10. extremo del compacto electrolítico sólido 524, hay un hilo de platino 526.

El tapón 516 está provisto también de un segundo pozo central 527 en cuyo interior se aseguran, en relación axial y espaciada para evitar un contacto eléctrico, una  
15. anilla de contacto metálica interna 528 y una anilla de contacto metálica terminal 529. Cada una de las anillas de contacto 528 y 529 está longitudinalmente cortada para proporcionar un efecto elástico radialmente hacia el exterior destinado a retener tales anillas de contacto 528 y 529 en el  
20. pozo central 527. La anilla de contacto 528 está en contacto eléctrico con el hilo 526, mientras que la anilla de contacto 529 está en contacto eléctrico, a través del conductor 526, con el hilo activador 537.

El tapón 516 está provisto también de un taladro  
25. central 541 destinado a colocar el interior del tubo Vycor 522, que se encuentra en el pozo 521 y en el pozo 527, en comunicación de flujo gaseoso con el interior 542 del tubo 514.

La figura 6 muestra una variación de la versión  
30. de la sonda de la figura 5, en combinación con una lanza.

383225 28



5. Cuando se usan los mismos números de referencia en la figura 6 respecto a la figura 5, las partes designadas son idénticas y no se describirán. Sin embargo, en lugar de la tapa metálica fugitiva 518, la versión de la figura 6 proporciona una sustancial prolongación 533 del tubo 514, cuya prolongación está formada hacia el interior en 643 para su rebordeado en 644.

10. La lanza 612 incluye un tubo metálico exterior 630 eléctricamente conductor y adecuadamente formado de tubería de acero. Dispuesto dentro del tubo 630, hay un soporte 638 para contactos, mantenidos conjuntamente mediante dos abrazaderas planas 639 adecuadamente formadas de politetrafluoroetileno u otro material eléctricamente aislante y térmicamente estable, por medio del tornillo 640 que pasa a través de la abertura 645 del tubo 630. En el soporte 638 de los contactos se forma un taladro central 646 en cuyo interior se asegura un primer tubo metálico interno 631 y un segundo tubo metálico interno 632, concéntricos. Entre los tubos 631 y 632 se dispone un contacto activador metálico 647 eléctricamente conductor, dentro del soporte 638. 15. Extendido asimismo a través del soporte 638, hay un contacto en espiral de hilo duplicado 648. Mediante los taladros de los tubos 631 y 632 puede conducirse gas a la unión del hilo conductor eléctrico 526 con el compacto electrolítico 524. El contacto eléctrico con el hilo conductor 526 se 20. establece mediante contacto eléctrico entre el collar metálico interno 528 y la espiral del hilo 648. El contacto eléctrico entre el tubo 647 del contacto activador y el collar metálico terminal 529 se establece mediante una tira de acero elástico que va desde el soporte 638 de los contactos has- 25. 30.

383225

28



- ta el lado (no mostrado) de la lanza, a través de un hilo de acero aislado con cerámica (no mostrado). El hilo activador se encuentra a un voltaje de corriente continua seleccionado, por ejemplo a 24 voltios. El baño y el metal fundido contenido en el mismo están ligados a masa. Mediante la punta y la manza de la sonda se establece un circuito completo. Al fundirse la tapa, el hilo activador es puesto en cortocircuito con masa, lo que completa el circuito eléctrico. Por consiguiente, en esencia, el hilo activador y el metal fundido actúan conjuntamente como conmutador de "un tiempo".

- La lanza 612 está provista de una conexión fácilmente desacoplable con la sonda 613. Consta de un contacto segmentado circular de acero 649 montado sobre una placa de acero elástico plana 650 asegurada al interior del tubo 630 y proyectada a través de la ranura 651 del mismo. La conexión se establece mediante acoplamiento friccional del borde del contacto 649 con el interior del tubo 514. El contacto 649 proporciona también una conexión eléctrica a masa entre la sonda y la lanza.

- Como la vaina 514 está conectada a la lanza 612 ligada a masa y por consiguiente proporciona una conexión enlazada a masa con el baño de metal fundido, la fuerza electromotriz generada se mide entre el hilo de platino 526 y la vaina 514 por medios (no mostrados) conectados a la lanza. Como el tubo 631 está en contacto eléctrico solamente con el hilo de platino 526 en el collar 528, no deberá dejarse desarrollar ninguna fuerza electromotriz sustancial entre el hilo 528 y el tubo 631. La fuerza electromotriz generada en el collar 528 es baja y tiende a compensar la fuerza electromotriz entre el Pt/13 Rh y el metal fundido (por

383225 28



ejemplo hierro o acero) que se genera siempre si el hilo 526 es de Pt/13 Rh y el tubo 631 es de acero inoxidable.

Pasando ahora a la variación mostrada en las figuras 7 y 8, se ve que las versiones de las figuras 5 y 6 han sido modificadas para proporcionar una sonda de oxígeno y un par termoeléctrico. Cuando se usen los mismos números de referencia, las partes designadas por ellos son idénticas.

Es necesario asegurar que sea el conductor de Pt/13 Rh el que esté en contacto con el óxido de zirconio. Si el platino está en contacto con dicho óxido cuando se mide la fuerza electromotriz del oxígeno entre el conductor de Pt/13 Rh y el acero fundido, aquélla será compensada por la fuerza electromotriz de la temperatura del Pt/Pt/13 Rh, que deberá estar entonces en serie con la perla de oxígeno. Así, en el conjunto de sonda de oxígeno y par termoeléctrico, la perla de platino/rodio habrá de empotrarse en el óxido de zirconio. Sin embargo, la perla de platino para un par termoeléctrico no tiene que fijarse directamente a la perla de platino(rodio. Las dos perlas podrían estar separadas por un corto segmento de hilo de platino/rodio, siempre que no haya ninguna diferencia importante de temperatura entre las dos perlas.

En la figura 8 se muestra un ejemplo de las estructuras de perlas.

Se observará que el hilo activador 537 ha sido suprimido. El compacto electrolítico 724 está provisto de una depresión 725. El conductor de la sonda de oxígeno está formado por un hilo 526 de platino/platino 13/rodio. El conductor del par termoeléctrico está constituido por un hilo de

383225 28



5. platino 726. Los hilos 526 y 726 forman una unión 736 que a su vez constituye una esfera 737 de Pt/13 Rh que se acuña en la depresión 725 del compacto 724. El hilo 526 está en contacto eléctrico con el collar 528, mientras que el hilo 726 se extiende alrededor del tapón 516 para formar contacto eléctrico con el collar 529.

Ejemplos:

10. Se ha efectuado una serie de ensayos en varios hornos de producción de acero, por ejemplo hornos eléctricos, recipientes de oxígeno básico, hogares abiertos y crisoles. Las sondas ensayadas incluían las mostradas en las figuras 1 a 7. En esencia, el núcleo de la sonda es un pequeño compacto de óxido de zirconio estabilizado, sellado en un extremo de un tubo corto de Vycor. El electrolito sólido conduce iones de oxígeno bajo la fuerza accionadora de una concentración diferencial de oxígeno. En la operación, se introduce dosificadamente aire en el tubo de Vycor. Este aire constituye un electrodo de referencia de oxígeno térmica y químicamente estable. El otro electrodo está formado por acero líquido que contiene oxígeno.
- 15.
- 20.

25. Al sumergirse el detector en acero líquido, los iones de oxígeno arrastran electrones del lado de referencia, a través del electrolito sólido, hasta el lado de acero. El circuito eléctrico se completa a través de un registro con impedancia relativamente elevada, que mide el voltaje sin polarizar la pila.

30. En uno de los sistemas indicados, se disponen sondas desechables, una lanza tubular de acero, un cable de servicio intenso para el suministro de aire y conductores eléctricos, además de medios electrónicos de control y un regis-

383225

28 AG



tro de gráfico. Las sondas tienen un cuerpo de acero tubular revestido de material refractario y son obtenibles con longitudes de 61 cm y 122 cm. Las sondas se deslizan sobre la lanza. También pueden deslizarse sobre la lanza

5. tubos aislantes de cartón para protección en los recipientes de hogar abierto y de oxígeno básico.

En los gráficos de las figuras 9 y 10 se exponen respectivamente dos ejemplos de resultados de laboratorio.

10. La figura 9 muestra gráficamente la variabilidad de una secuencia de resultados OXP en mV y ppm de oxígeno. Esta figura es interesante porque ilustra cómo el hierro es muy buen disolvente del oxígeno. Se ve que éste fue absorbido a razón de 6 ppm por minuto aproximadamente.

15. La figura 10 muestra cómo puede usarse la sonda para investigar fenómenos de dsoxidación en masas fundidas ordinarias. Se añadieron incrementos de ferrosilicio a dos masas fundidas de 22,68 Kg. de hierro electrolítico. Cinco minutos después de efectuarse cada adición y que las masas fundidas alcanzasen una relativa uniformidad en oxígeno, se efectuaron lecturas de la sonda. Los valores de fuerza electromotriz se convirtieron directamente en valores de oxígeno teóricos y se trazaron como cruces en un gráfico de log de oxígeno frente a log de silicio. Estos valores de oxígeno se corrigieron luego respecto al efecto del silicio sobre la actividad del oxígeno disuelto usando los únicos coeficientes de interacción  $e_0^{\text{Si}}$  señalados en la literatura. Usando  $e_0^{\text{Si}} = 0,02$ , los valores ajustados del oxígeno, trazados como círculos abiertos, concuerdan bastante estrechamente con la curva teórica para 1.600°C. Tal concordancia es particularmente buena cuando se considera
- 20.
- 25.
- 30.

38322528



que la temperatura de la masa fundida varió entre 1.590 y 1.620°C durante la hora requerida para completar los ensayos. Usando  $e_{O}^{Si} = - 0,14$  y trazando los resultados como círculos completos, se vé que los resultados no con-

5. cuerdan con las anteriores conversiones. La figura 10 muestra el equilibrio oxígeno-silicio a 1.500, 1.600, 1.700 y 1.800°C, calculado con el uso de los datos publicados. La gran influencia de la temperatura sobre la solubilidad del oxígeno es notable en la producción de acero.

10.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "APARATO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DISUELTA DE UN ELEMENTO EN UN METAL FUNDIDO", con Prioridad de la solicitud de Patente en Canadá nº 070.847, de fecha 24 de Diciembre de 1969, a nombre de los inventores, que han cedido sus derechos a la firma solicitante, según las características esenciales de las siguientes:

15.

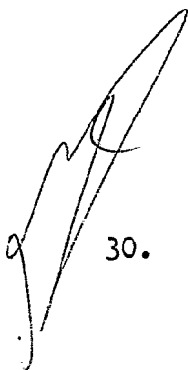
R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, que comprende una punta de sonda destinada a la determinación directa de un gas disuelto en un metal fundido, que incluye (a) un tubo resistente al calor y sustancialmente no conductor de la

25.

electricidad; (b) un electrolito sólido que retiene sus propiedades de conducción iónica y que no exhibe sustanciales propiedades de conducción electrónica a la temperatura del metal fundido, disponiéndose dicho compacto y asegurándose en un extremo abierto del referido tubo (a) resistente al calor; y (c) por lo menos un elemento metálico eléc-



30.

te al calor; y (c) por lo menos un elemento metálico eléc-

383225 28



tricamente conductor en íntimo contacto eléctrico con dicho electrolito, caracterizada porque este electrolito es un compacto que ha sido individualmente formado del referido electrolito sólido, insertándose un adecuado aglu-

5. tinante fugitivo y el mencionado compacto electrolítico en dicho tubo (a) en una medida de 1,587 mm por lo menos, sobresaliendo al exterior de dicho tubo (a) en una medida de 1,587 mm por lo menos.

- 2ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 1ª, cuya punta desechable, incluye (d) un tapón formado de material resistente al calor y sustancialmente no conductor de la electricidad y provisto de una abertura longitudinalmente extendida en el mismo, en virtud de lo cual
15. dicho tubo (a) se dispone dentro de la citada abertura del tapón (d).

- 3ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 2ª, cuya punta de sonda, incluye (e) un tubo formado
20. de un metal estructuralmente rígido y eléctricamente conductor, que tiene una superficie exterior sustancialmente no desintegrable en una porción principal de su longitud, respecto al metal fundido objeto de tratamiento, asegurando dicho tubo por un extremo abierto del mismo al referido tapón (d).
- 25.

- 4ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho compacto electrolítico se forma individualmente del referido electrolito sólido, el citado aglutinan-
- 30.

383225 28



te fugitivo y una pequeña proporción de un adecuado aglutinante para elevadas temperaturas.

5. 5ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho compacto electrolítico es de forma cilíndrica y está provisto de una depresión axial para facilitar la provisión del citado contacto eléctrico íntimo con el referido elemento (c).

10. 6ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho compacto tiene una densidad relativa seleccionada para proporcionar la requerida conductividad iónica y resistencia al choque térmico.

20. 7ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho compacto tiene una densidad relativa del 70% aproximadamente.

25. 8ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque el tubo (a) está formado de cuarzo o Ycor.

30. 9ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho electrolito sólido (b) es de óxido de zirconio estabilizado con cal o de óxido de torio

383225



- estabilizado con óxido de itrio o bien de óxido de zirconio estabilizado con óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de hafnio, óxido de torio estabilizado con óxido de lantio, óxido de torio estabilizado con óxido de escandio,
5. óxido de hafnio estabilizado con óxido de lantio, óxido de hafnio estabilizado con óxido de itrio u óxido de hafnio estabilizado con óxido de escandio.

- 10<sup>a</sup>.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de
10. las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho electrolito sólido tiene un tamaño de partícula de 80 a 400 mallas Tyler.

- 11<sup>a</sup>.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de
15. las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, cuya punta de sonda está caracterizada porque el citado aglutinante para elevadas temperaturas es  $\text{SiO}_2$ , en una proporción del 4% en peso aproximadamente.

- 12<sup>a</sup>.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de
20. las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, cuya punta de sonda está caracterizada porque el citado aglutinante fugitivo es bifenilo o alcohol polivinilo o bien una solución o dispersión acuosa de metacrilato polimetílico, celulosa etílica, nitrato de zirconio o nitrato de zirconilo o bien una dispersión
25. alcohólica de nitrato de zirconio o nitrato de zirconilo.

- 13<sup>a</sup>.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de
30. las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho elemento (c) es Pt/13 Rh ó bien

383225 28 AGG



platino-platino/rodio, tungsteno-tungsteno/renio o Chromel-Alumel.

5. 14ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en cuanto dependan de la reivindicación 2ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque el citado tapón (d) está formado de un material cerámico.

10. 15ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en cuanto dependan de las reivindicaciones 2ª ó 3ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque incluye una primera anilla de contacto eléctricamente conductora, dispuesta dentro de la citada  
15. abertura del tapón (d), estando adaptada dicha anilla para establecer un íntimo contacto eléctrico con el referido elemento (c).

20. 16ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 15ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque incluye una segunda anilla eléctricamente conductora, dispuesta dentro de la mencionada abertura del tapón (d) y eléctricamente aislada de la primera anilla de contacto, incluyendo además un elemento activador metálico eléctricamente conductor que se extiende hacia el exterior más allá del extremo opuesto del citado tapón (d), estando adaptado el referido elemento activador para formar un íntimo contacto eléctrico con la segunda anilla de contacto mencionada.

25. 17ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones  
30.

383225

28



5. ciones 15ª ó 16ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque una o ambas anillas de contacto mencionadas están longitudinalmente cortadas, para empujar así radialmente hacia el exterior y acentuar una disposición fija de la misma dentro de la mencionada abertura del tapón (d).

10. 18ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, en cuanto dependande la reivindicación 3ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicho tubo (e) está revestido con una composición refractaria de arena de machos y un material plástico resinoso sintético o bien con alúmina, mullita o Alundum, cordierita o fibra de amianto/cemento, o bien es igual al metal fundido cuyo contenido en gas disuelto ha de determinarse.

20. 19ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 18ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque incluye (f) una cubierta protectora sobre la porción expuesta del referido compacto electrolítico sólido (b).

25. 20ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 19ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque dicha cubierta protectora (f) es del mismo metal cuyo gas disuelto se está determinando.

30. 21ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 19ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque la citada cubierta protectora (f) es del mismo metal cuyo con-

383225



tenido en gas disuelto se está determinando, y en la que tal cubierta protectora es una tapa fugitiva.

- 22ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 19ª, cuya punta de sonda está caracterizada porque la citada cubierta protectora (f) es del mismo metal cuyo contenido en gas disuelto se está determinando, y en la que tal cubierta protectora constituye una prolongación del tubo (e), cuyo extremo ha sido cerrado sobre el compacto electrolítico sólido (b).

- 23ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 19ª a 22ª, cuya punta de sonda está caracterizada además porque incluye (g) una cubierta desintegrable sobre la referida cubierta protectora, para reducir al mínimo el depósito de escoria sobre ella.

- 24ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según reivindicaciones anteriores que comprende una sonda que incluye an (A) una punta según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 23ª, (B) una lanza estructuralmente rígida, resistente al calor y eléctricamente conductora; y (C) medios asociados a dichas punta (A) de sonda y a la citada lanza (B) para formar (i) un conjunto metálico de la referida punta (A) de sonda y la citada lanza (B), (ii) encontrándose entonces también un componente de la referida lanza (B) en contacto eléctrico con dicho elemento metálico eléctricamente conductor (A) (c), e (iii) proporcionando conexión con un suministro de gas a dicha lanza (B) y a la punta (A) de la sonda.

- 25ª.- Aparato para determinar la cantidad disuel-

383225 28



- ta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 24ª, cuya sonda está caracterizada porque la referida lanza (B) incluye (i) un tubo exterior de metal estructuralmente rígido y eléctricamente conductor, adaptado para encajar dentro de la citada (A) de sonda; (ii) un tubo interno dentro del citado tubo externo, que es eléctricamente conductor o tiene un elemento eléctricamente conductor asociado al mismo, estando adaptado dicho tubo para acoplarse mecánicamente al tubo (a) resistente al calor de la punta (A), estando también adaptado para proporcionar una conexión eléctrica con el citado elemento metálico eléctricamente conductor (A) (c); y (iii) medios para asegurar desacoplablemente la lanza (B) a la punta (A) de la sonda.
- 5.
- 10.

- 26ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones 24ª á 25ª, cuya sonda está caracterizada porque el contacto eléctrico entre la punta (A) y la lanza (B) se establece mediante una punta metálica cónica truncada en el tubo (B) (ii), en contacto eléctrico con el referido elemento (A) (c).
- 15.

- 27ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 26ª, cuya sonda está caracterizada porque dicha punta metálica cónica truncada está en contacto eléctrico con un collar metálico que, a su vez, está en contacto eléctrico con el referido elemento (A) (c).
- 20.
- 25.

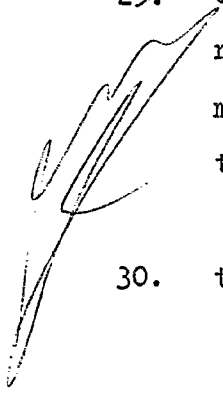
- 28ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 24ª a 27ª, cuya sonda está caracterizada porque el tubo (ii) se asegura en un tapón de material térmicamente estable y sustancialmente no conductor de la electricidad, que a su vez se asegura dentro del tubo (i).
- 30.

383225

28



- 29ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 24ª a 28ª, cuya sonda está caracterizada porque los medios para asegurar la lanza (B) a la punta
5. (A) de la sonda están constituidos por unos del tipo de bayoneta, de manguito de dilatación, de ajuste a presión, de empuje o del tipo de acoplamiento friccional interno impulsado a resorte.
- 30ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 24ª a 29ª, cuya sonda está caracterizada porque incluye un gas que contiene oxígeno en forma combinada o sin combinar dentro del tubo y en contacto con el electrolito.
10. 31ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 30ª, cuya sonda está caracterizada porque el gas es aire u oxígeno o  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ;  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ;  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{NO}$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$  ó  $\text{NO}_3$ .
15. 32ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 24ª a 31ª, cuya sonda incluye un segundo elemento metálico en contacto eléctrico con el referido compacto electrolítico sólido, proporcionando así un par termo-
20. eléctrico en virtud del cual la sonda puede usarse simultáneamente para determinar la cantidad de gas disuelta en el metal fundido y la temperatura de dicho compacto electrolítico.
25. 33ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según reivindicación
- 30.



383225

28



- nes anteriores, en cuya punta de sonda es usado un compacto electrolítico sólido, cuyo electrolito comprende uno de óxido sólido que retiene sus propiedades de conducción iónica y que no exhibe unas sustanciales propiedades de conducción electrónica a la temperatura del metal fundido, caracterizado porque es un compacto alargado que ha sido individualmente formado de dicho óxido y un aglutinante fugitivo, caracterizándose además por incluir una depresión aceptadora de un hilo rebordeado, axialmente dispuesta en él.
- 5.
10. 34ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 33ª, cuya compacto está caracterizado porque está individualmente formado de dicho electrolito sólido, el citado aglutinante fugitivo y una pequeña proporción de un adecuado aglutinante para elevadas temperaturas.
- 15.
20. 35ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones anteriores 33ª ó 34ª, cuya compacto está caracterizado porque tiene una densidad relativa seleccionada para proporcionar la conductividad iónica y resistencia al choque térmico requeridas.
25. 36ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 35ª, cuyo compacto está caracterizado porque su densidad relativa es del 70% aproximadamente.
30. 37ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según la reivindicación 36ª, cuyo compacto está caracterizado porque dicho electrolito sólido es de óxido de zirconio estabilizado con cal o de óxido de torio estabilizado con óxido de itrio

383225

28



o bien de óxido de zirconio estabilizado con óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de hafnio, óxido de torio estabilizado con óxido de lantio, óxido de torio estabilizado con óxido de escandio, óxido de hafnio estabilizado con óxido de lantio, óxido de hafnio estabilizado con óxido de itrio u óxido de hafnio estabilizado con óxido de escandio.

5. 38ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones 36ª ó 37ª, cuyo compacto está caracterizado porque el electrolito tiene un tamaño de partícula de 80 a 400 mallas Tyler.

10. 39ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según las reivindicaciones 36ª, 37ª, ó 38ª, cuyo compacto está caracterizado porque el aglutinante para elevadas temperaturas es  $\text{SiO}_2$  en una proporción del 4% en peso aproximadamente.

15. 40ª.- Aparato para determinar la cantidad disuelta de un elemento en un metal fundido, según cualquiera de las reivindicaciones 36ª a 39ª, cuyo compacto está caracterizado porque dicho aglutinante fugitivo es bifenilo o alcohol polivinilo o bien es una solución o dispersión acuosa de metacrilato polimetílico, celulosa etílica, nitrato de zirconio o nitrato de zirconilo o una dispersión alcohólica de nitrato de zirconio o nitrato de zirconilo.

25. 41ª.- APARATO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DISUELTA DE UN ELEMENTO EN UN METAL FUNDIDO.

Según queda sustancialmente descrito en la presen-

.../...

383225



te memoria, que consta de cuarenta y cinco hojas, escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

Madrid, 28 de Agosto de 1970

CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED  
P. P.

383225

393225



Fig. 1.

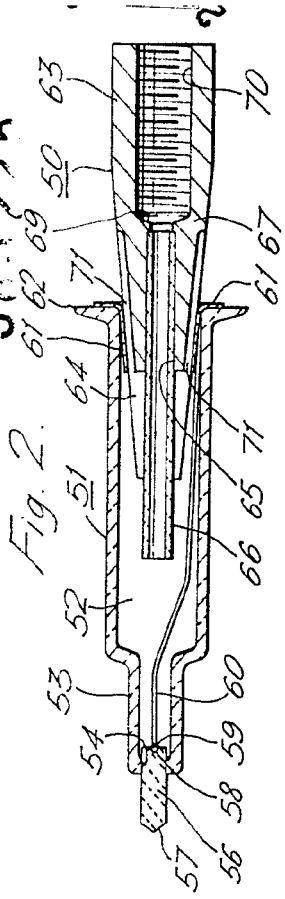


Fig. 2.

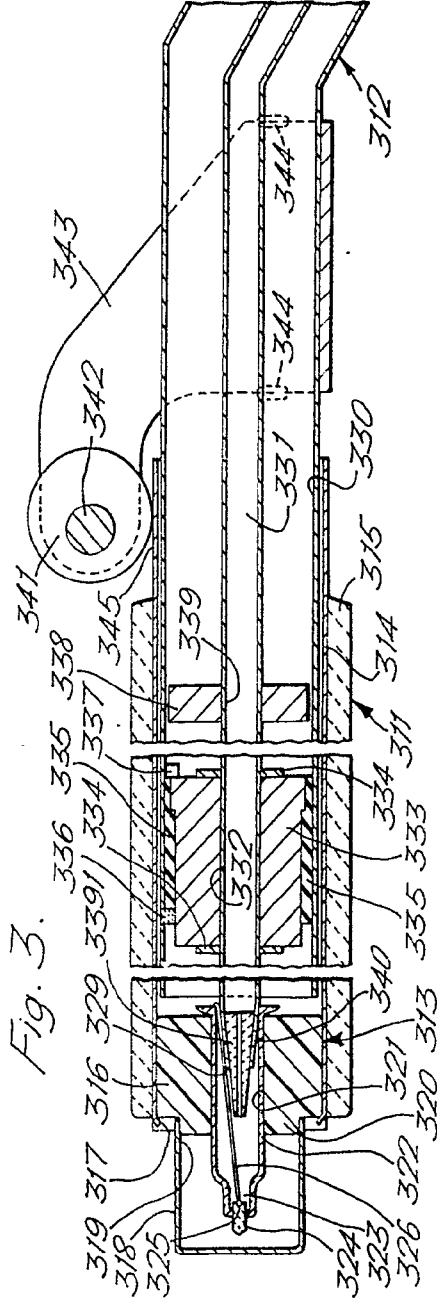


Fig. 3.

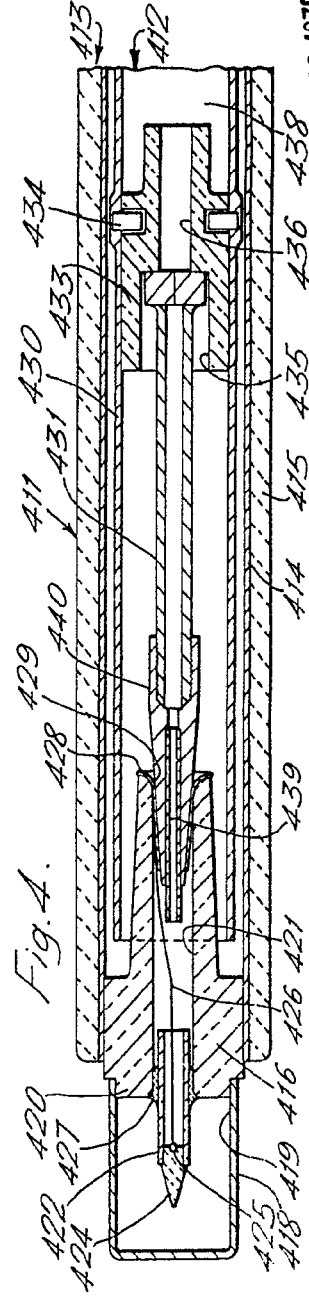


Fig. 4.

Escala variable

1970  
 CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED  
 P. R.

383225

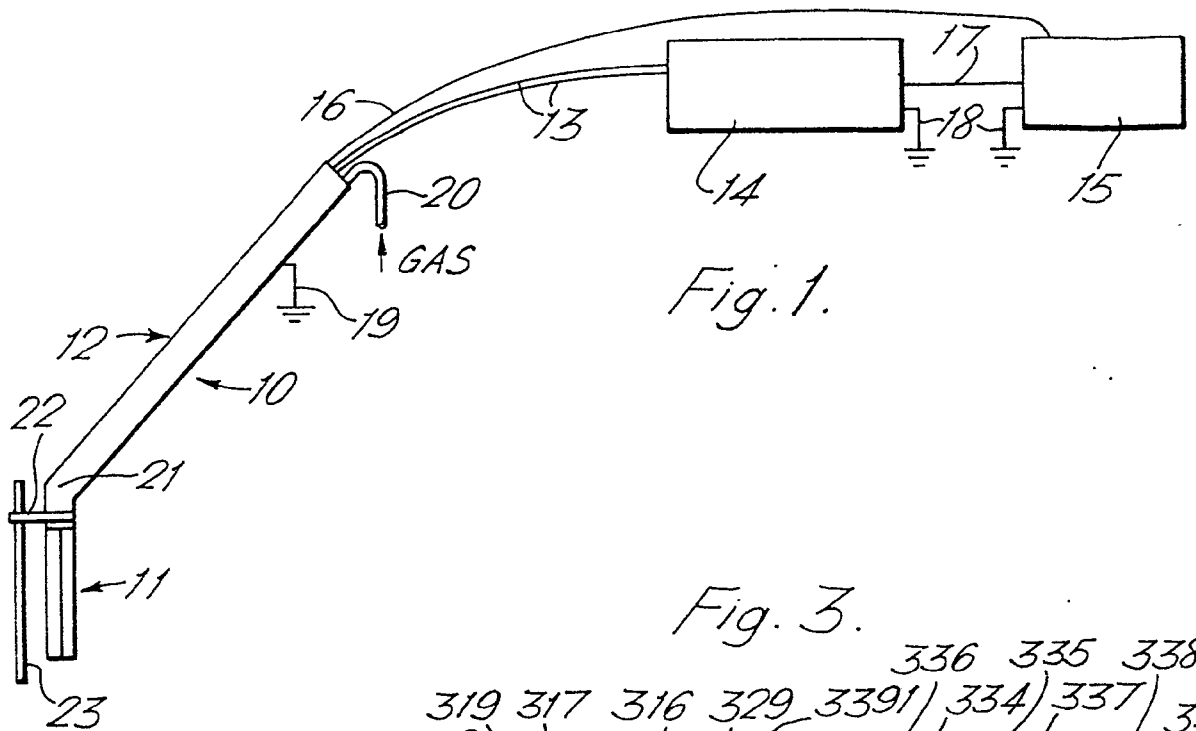


Fig. 1.

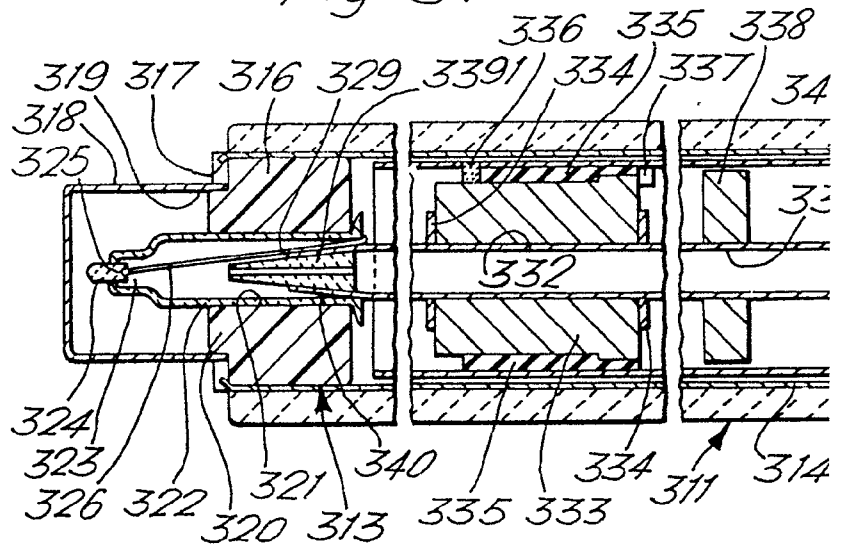


Fig. 3.

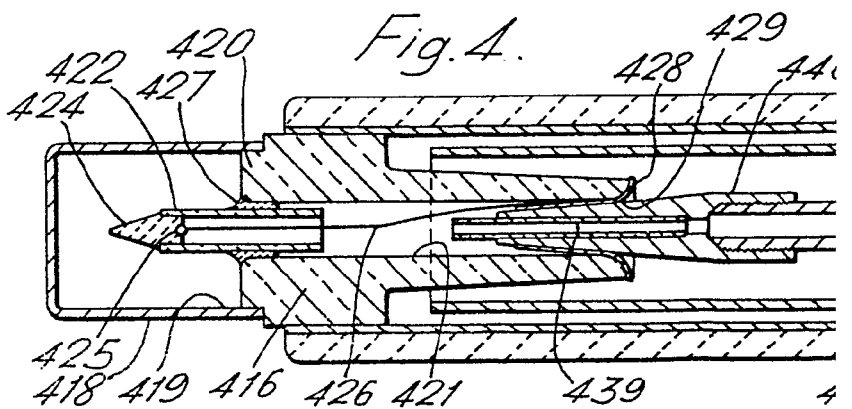
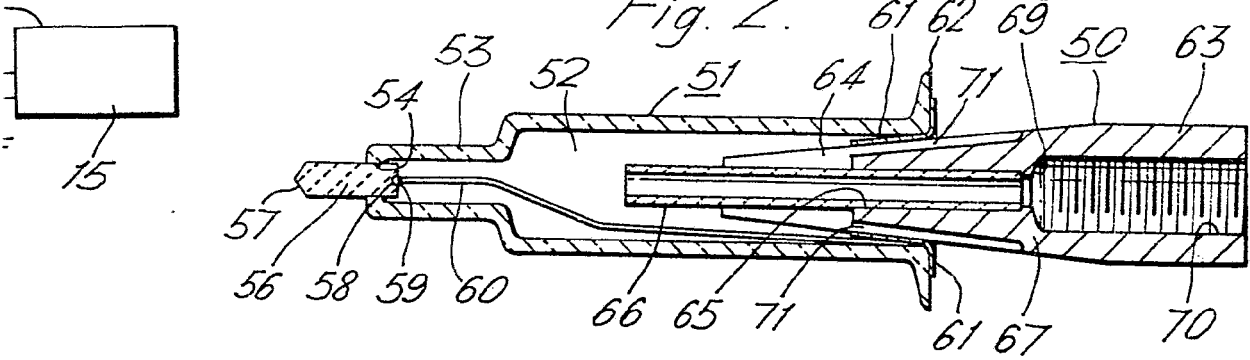


Fig. 4.

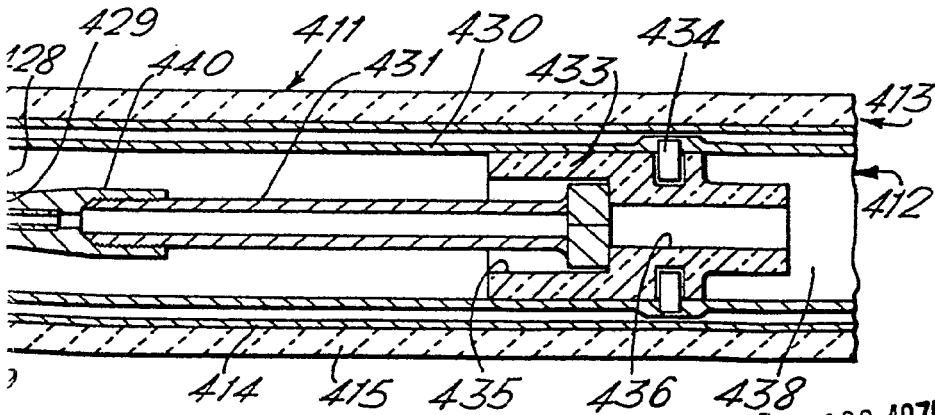
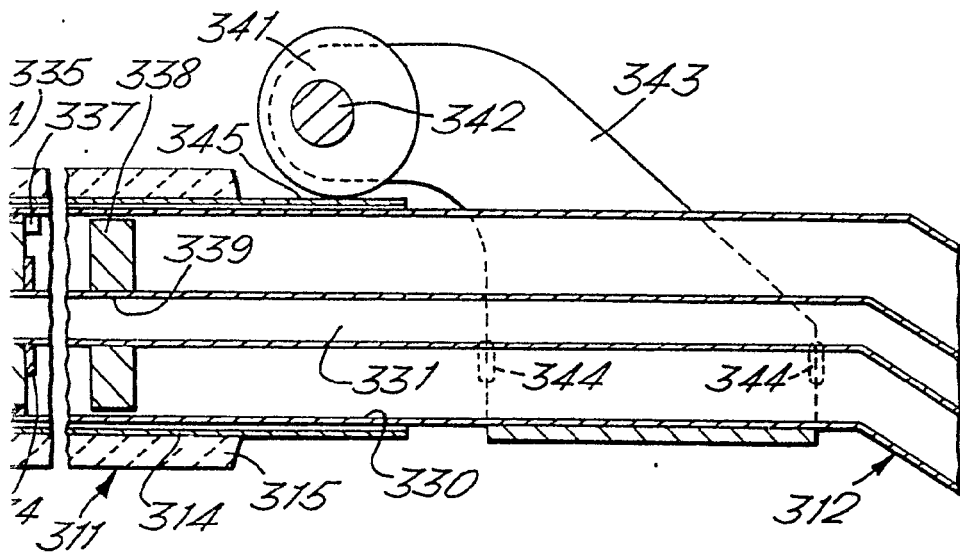
Escala variable

303225

Fig. 2.



28 MAR 1970  
 28 MAR 1970



Madrid, 2-160.1970  
 CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED  
 P. P.

*Malaga*



383225

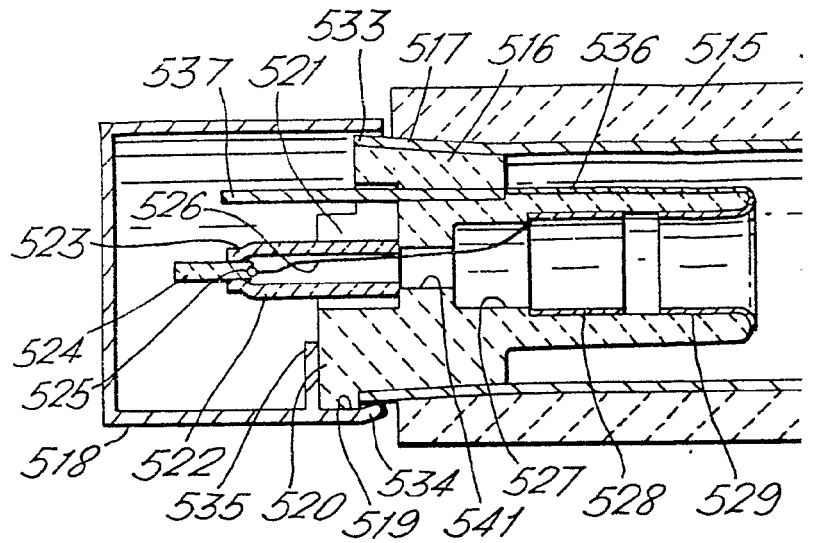


Fig. 6.

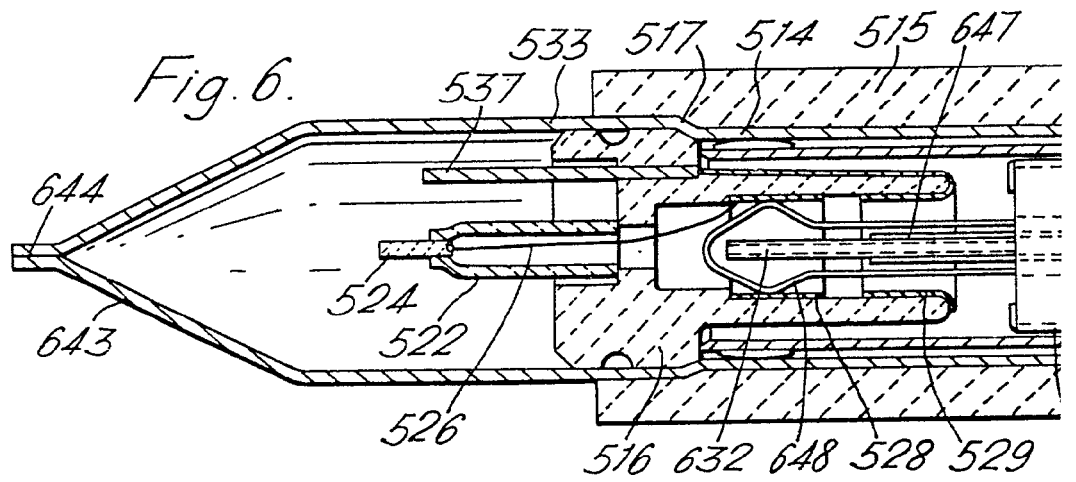
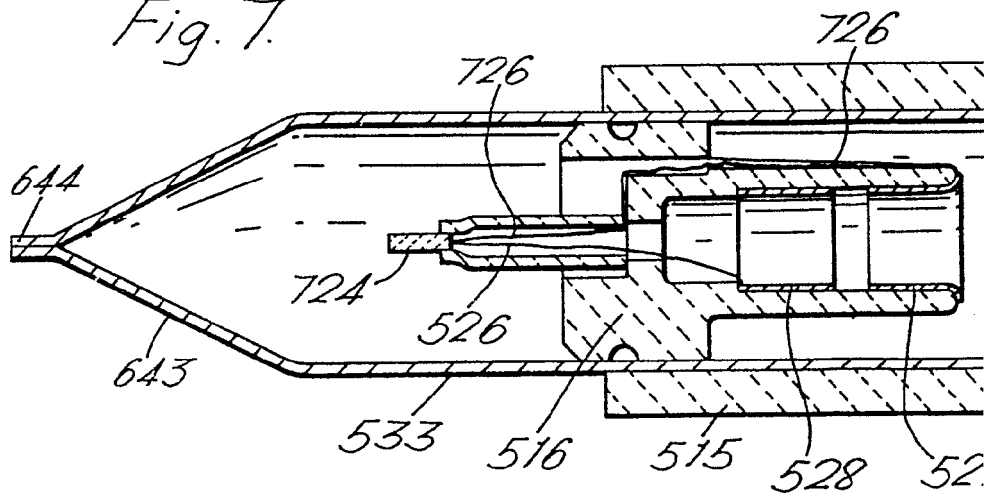


Fig. 7.



Escala variable

383225

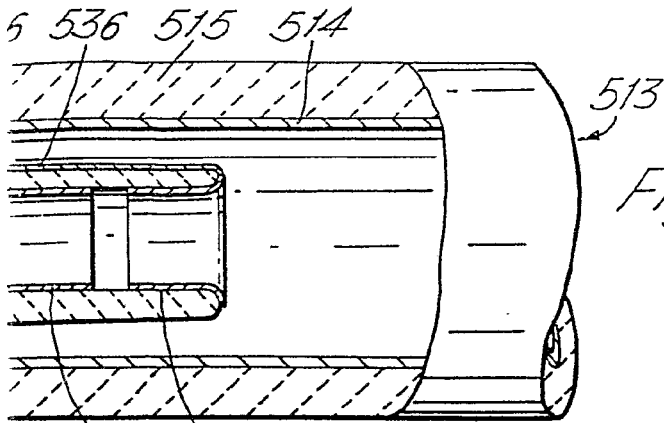
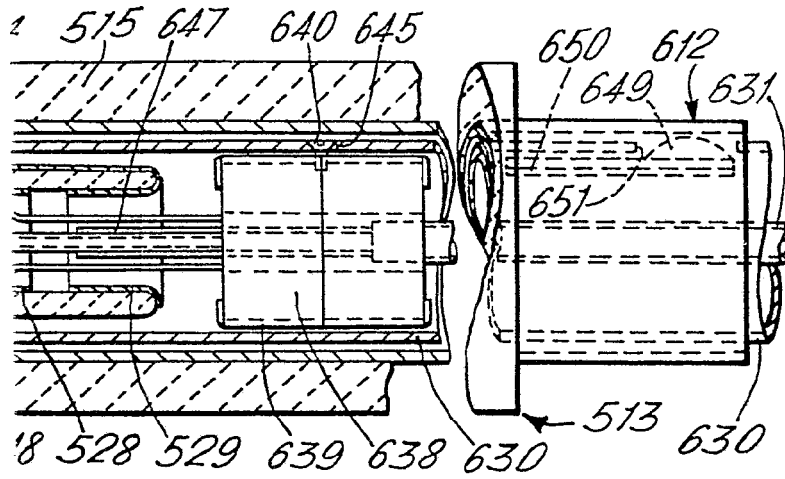
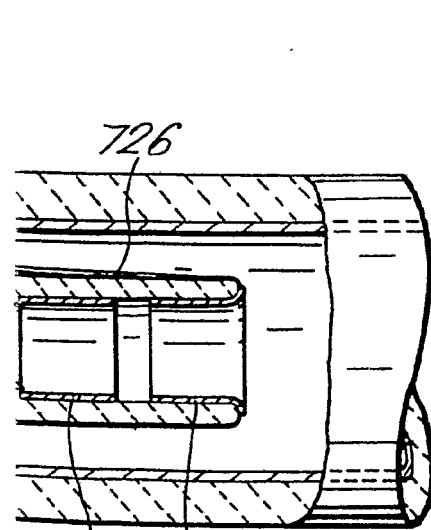


Fig. 5.

528 529



528 529 639 638 630



528 529

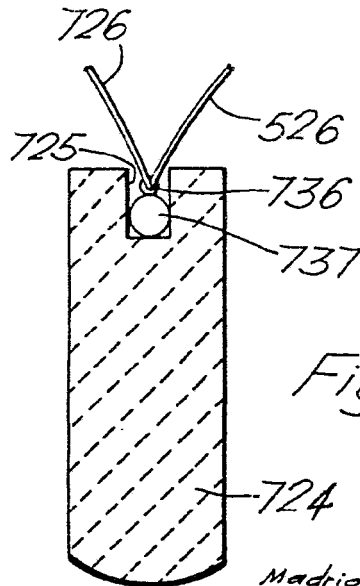


Fig. 8.

Madrid, 28 AGO. 1970

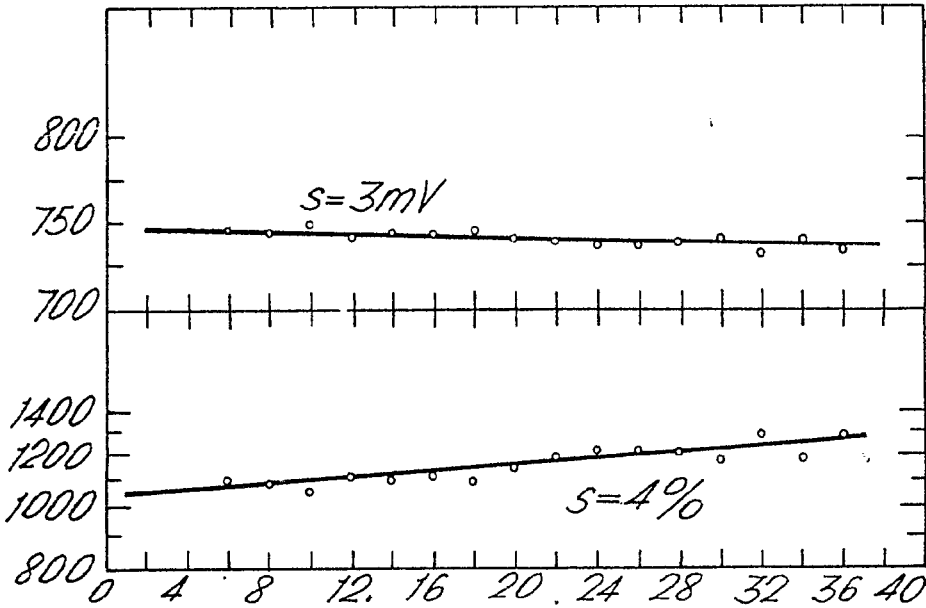
CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED

P. P.

*Handwritten signature*

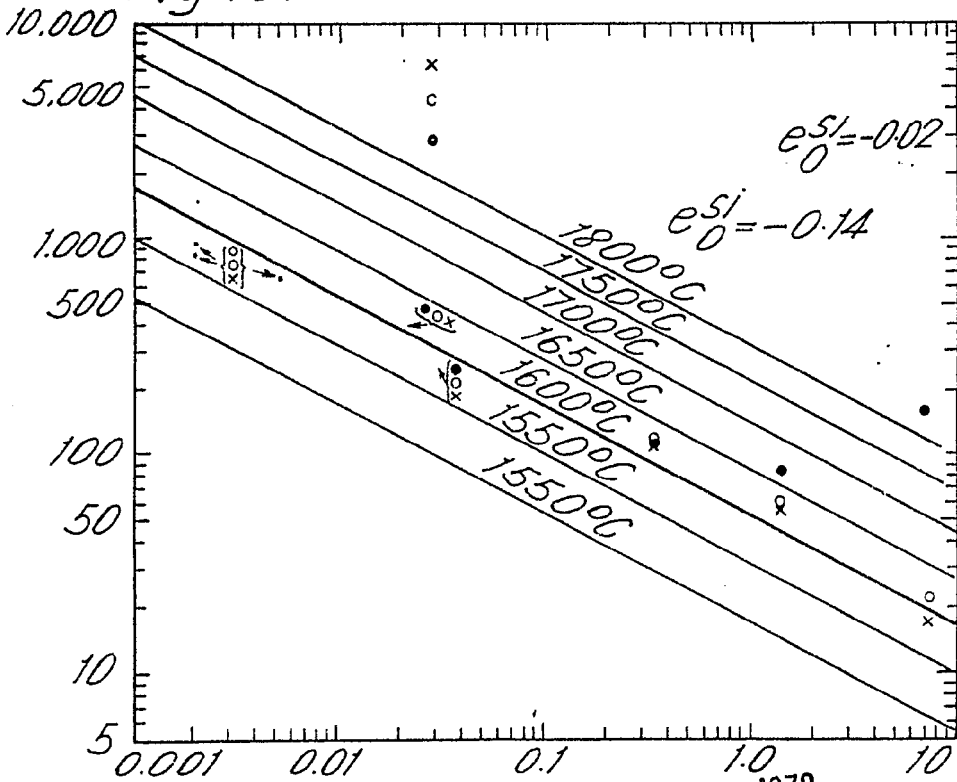
383225

Fig. 9.



28 AGO 1970

Fig. 10.



Escala variable

Madrid, 28 AGO, 1970  
CANADIAN PATENTS AND DEVELOPMENT LIMITED  
P. P.