



ESPAÑA

10 ES 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

10 A1

FECHA DE PRESENTACION
24.9.76

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES: 21 NUMERO 161.940	32 FECHA 26.9.75	33 PAIS estadounidense
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
50 TITULO DE LA INVENCION APARATO ELECTROQUIMICO PARA MEDIR LA CONCENTRACION DE OXIGENO EN UN METAL ALCALINO LIQUIDO.		
71 SOLICITANTE (S) GENERAL ELECTRIC COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1. River Road, Schenectady, New York 123305 ESTADOS UNIDOS.		
72 INVENTOR (ES) Prodyot Roy y George Joseph Licina, ambos estadounidenses		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOLPURI.		

POOR
QUALITY

- 2 -

1 El invento se refiere a un dispositivo electro-
químico para medir la concentración de oxígeno en un metal al-
calino líquido y, más particularmente, a un dispositivo de es-
te tipo que presenta una mayor duración de vida y es más segu-
5 ro y preciso que los dispositivos de la técnica anterior de es-
ta naturaleza previstos especialmente para medir la concentra-
ción de oxígeno en sodio fundido.

Es conveniente en varias aplicaciones tener la
posibilidad de medir el contenido de oxígeno de metales alcali-
10 nos fundidos utilizados en procesos industriales y en equi-
pos comerciales. Por ejemplo, es muy importante el tener la po-
sibilidad de detectar la presencia de oxígeno en los circuitos
cerrados de transferencia de calor por medio de sodio líquido
de los reactores reproductores de fisión rápida de metal líqui-
15 do. La presencia de oxígeno en el refrigerante de sodio líqui-
do del circuito de refrigerante primario en un reactor de este
tipo, es decir el circuito que pasa a través de la región acti-
va del reactor, debe reducirse al mínimo para impedir la corro-
sión y el transporte másico consiguiente desde la parte activa
20 del reactor de los productos de corrosión radioactivos. Un
dispositivo de supervisión de oxígeno fiable se necesita tam-
bién para el circuito secundario de dicho sistema de refrige-
ración por sodio líquido del reactor con el objeto de asegu-
rar una detección rápida y cuantitativa de los escapes de va-
25 por o de agua en el sodio.

Los dispositivos de supervisión de oxígeno que
están basados en principios galvánicos y en conducción ióni-
ca han sido previstos para medir las concentraciones de oxíge-
no en metales fundidos. Básicamente, estos dispositivos dan
30 una indicación del contenido de oxígeno midiendo la fuerza

1 electromotriz generada entre un electrodo de referencia y un
metal fundido mediante la conducción de iones de oxígeno en
tre ellos a través de un electrólito sólido. Los dispositivos
descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 3.776.831;
5 3.864.231; y 3.864.232 son representativos de estos aparatos.
Sin embargo, los dispositivos de supervisión de oxígeno de ti
po electroquímico actualmente disponibles presentan varios in
convenientes que hacen que su utilización sea lejos de ser óp
tima para medir el contenido de oxígeno en metales alcalinos
10 líquidos, en particular si el metal alcalino es, por ejemplo,
sodio líquido utilizado como refrigerante en un reactor de fi
sión. Uno de los principales problemas que se presentan con
la mayoría de los dispositivos actualmente disponibles es que
no tienen la precisión deseada. Es decir que la mayoría de es
15 tos dispositivos utilizan aire u otro gas cualquiera como elec
trodo de referencia, y para asegurar un tiempo de respuesta su
ficientemente rápido es preciso hacer funcionar el aparato a
una temperatura relativamente elevada de por ejemplo 800°C. La
dificultad de utilización de un dispositivo de este tipo con
20 un electrodo de referencia de gas a una temperatura tan eleva
da consiste en que la conducción electrónica a través del elec
trolito pasa a ser suficientemente elevada para interferir con
la medición precisa de la conducción iónica a través del elec
trolito sólido. Además, el funcionamiento a temperatura eleva
25 da aumenta sustancialmente la acción corrosiva del metal alca
lino sobre el electrólito sólido, reduciendo así la vida efi
caz del aparato. Aunque pueda parecer que estos problemas pue
den encontrar su solución mediante un funcionamiento a una tem
peratura más baja, a temperaturas del orden de 550°C, el fun
30 cionamiento de estos aparatos en generalmente irreversible con

1 la consiguiente variación de potencial durante el funcionamien
to.

El invento permite obtener un aparato electroquí
mico para medir la actividad de oxígeno en un metal alcalino
5 que evita los problemas mencionados más arriba. Una caracte-
rística particularmente destacada del invento, consiste en que
en lugar de utilizar un electrodo de referencia de aire o de
otro gas cualquiera, se emplea una mezcla uniforme de concen-
tración conocida de uno de los siguientes metales: galio, in-
10 dio y estaño, y de un óxido de estos metales, estando dicha
mezcla en estado líquido a la temperatura de funcionamiento del
aparato y estando en contacto íntimo con el electrólito sólido.
Se ha comprobado que esta mezcla es particularmente útil
como material para dicho electrodo de referencia debido a su
15 estabilidad termodinámica y a su temperatura de fusión más ba-
ja compatible con la temperatura más baja deseada para el fun-
cionamiento de un aparato de este tipo. Con el objeto de eli-
minar la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias,
el elemento metálico elegido para la mezcla debe ser también el
20 metal del óxido.

La utilización de una mezcla de este tipo como
electrodo de referencia permite que el aparato de supervisión
de oxígeno según el invento funcione a la vez de manera rever-
sible y precisa a temperaturas incluidas en la gama de 550°-
25 650°C. Al respecto, la utilización de dicha mezcla como elec-
trodo de referencia elimina también la interferencia debida a
la conducción electrónica con la medición deseada de la conduc-
ción iónica de los iones de oxígeno a través del electrólito
sólido.

30 Otra característica destacada del aparato según el

1 invento consiste en que incluye un electrólito sólido que ha
demostrado ser compatible y estable (resistente al ataque de
la corrosión) a temperaturas de hasta 800°C, a la vez con las
mezclas de electrodo de referencia preferidas y los metales
5 líquidos alcalinos, tales como sodio, cuyo contenido de oxí-
geno presenta un interés particular. Básicamente, el material
del electrólito sólido consiste en bióxido de torio de alta
pureza dotado con itria, sinterizándose dicho material y cal-
cinándolo a temperatura elevada para obtener una densidad real
10 de 98 a 99% de su densidad teórica.

El aparato de medición según el invento está tam-
bién diseñado mecánicamente para evitar las variaciones de tem-
peratura del electrólito que hacen que los dispositivos de la
técnica anterior de este tipo pierdan su precisión y vean su
15 vida útil acortada. El diseño mecánico del aparato simplifica
además la manera con la cual este aparato puede montarse en un
recipiente que contiene el metal alcalino líquido a alta tem-
peratura cuyo contenido de oxígeno ha de ser supervisado.

El invento incluye otras características y venta-
20 jas que se describirán o que aparecerán en la siguiente descrip-
ción detallada de un modo de realización preferido.

Haciendo referencia a los dibujos adjuntos, la
figura única 1 es una vista algo esquemática y parcialmente en
sección transversal de un modo de realización preferido del in-
25 ventos montado en una tubería de circulación de metal fundido.

Haciendo referencia a los dibujos, la referencia
numérica 11 designa de manera general el monitor de oxígeno
electroquímico según el invento.

Este aparato se representa situado a través de la
30 pared 12 de la tubería que contiene la circulación de metal al-

1 calino líquido tal como sodio fundido 13. Al respecto, el apa
rato 11 incluye un tubo de forma alargada 14 de metal no corro
sivo que soporta una célula electroquímica 16 en el interior
de la circulación de sodio. La extremidad superior del tubo de
5 sonda 14, es decir la extremidad situada en el lado exterior de
la pared 12, está provista de una brida circunferencial 17 que
sobresale hacia el exterior. Dicha brida se adapta a una bri-
da correspondiente 18 formada en la pared 12 que rodea el cri-
ficio de la tubería a través del cual pasa el tubo de sonda 14.
10 Las bridas 17 y 18 están sujetas conjuntamente de manera adecua
da, por ejemplo por medio de una soldadura circunferencial 19,
de la manera representada. Igualmente, una placa de cierre her
mético superior 21 obtura la extremidad superior del tubo 14 y
separa herméticamente su interior de la atmósfera ambiente.
15 Preferentemente, se hace el vacío en el interior del tubo 14,
con una presión de por ejemplo 10^{-3} torr de modo que la dila
tación y la contracción térmica de un gas contenido en él no
produzca problemas estructurales.

La célula electroquímica 16 tiene la forma de un
20 receptáculo 22 sujeto en el interior del tubo 14 adyacente a su
extremidad inferior para poner en contacto íntimo la superficie
externa de su pared de fondo 23 con el sodio 13. El receptácu
lo 22 está sujeto en el interior del tubo 14 por un reborde cir
cunferencial 24 que rodea su extremidad inferior y que está aco
25 plado con la superficie de pared interna del tubo 14.

Como se describirá más detalladamente en lo que
sigue, el material del receptáculo 22 y del reborde 24 es bió-
xido de torio dopado con itria (YDT), y dicho receptáculo está
sujeto preferentemente en el tubo 14 con una junta de estanquei
30 dad a los fluidos y a los gases obtenida por soldadura autógena.

1 El tubo 14 es preferentemente de acero inoxidable o de níquel
para soportar el ambiente corrosivo a alta temperatura del so-
dio líquido, y un material de soldadura adecuado entre un me-
tal de este tipo y el receptáculo de bióxido de torio dopado
5 con itria 22 está constituido por una mezcla íntima de 70% en
peso de galio y 30% en peso de níquel. Es preferible someter
el receptáculo 22 a una temperatura de 1.000°C durante 1 hora
en atmósfera de hidrógeno antes de efectuar la soldadura. La
superficie externa del reborde circunferencial 24 se moja a
10 continuación con galio puro antes de introducir el receptáculo
en la extremidad del tubo 14 y se aplica una pasta de soldadu-
ra de galio y níquel a ese receptáculo. La junta soldada se
forma calentando la unión hasta 1.350°C y manteniéndola a es-
ta temperatura durante 3 a 5 minutos con un vacío de por lo me-
15 nos 10^{-6} torr. Para obtener los mejores resultados, la junta
soldada se mantiene a 800°C durante aproximadamente media hora
mientras se enfria a partir de la temperatura de soldadura.

La pared de fondo 23 del receptáculo 22 propor-
ciona la pared de electrólito sólido conductora de los iones
20 de oxígeno de la célula electroquímica. En estas condiciones
su superficie inferior o externa, como se ha dicho más arriba,
está en contacto íntimo con el sodio fundido, mientras que su
superficie opuesta, es decir la superficie interna inferior del
receptáculo, está en contacto íntimo con un electrodo de refe-
25 rencia. El material del receptáculo es bióxido de torio de al-
ta pureza (ThO_2) dopado con una cantidad de itria (Y_2O_3) de pe-
so incluido entre 7 - 1/2 % y 15 %, y preferentemente de 15%
De manera todavía más adecuada, se sinteriza el receptáculo y
se le somete a una alta temperatura para obtener una densidad
30 real de su material que corresponda por lo menos a 98% aproxi

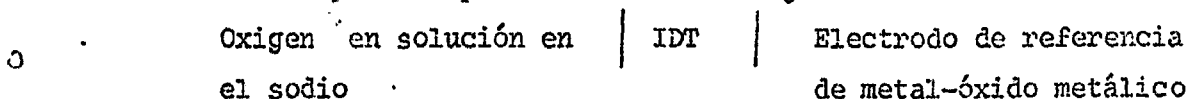
1 madamente de la densidad teórica. Se ha comprobado que dicho
electrólito de bióxido de torio dopado con itrio, de alta pu-
reza y de elevada densidad resiste el ataque por el sodio fun-
dido hasta una temperatura de 800°C . Igualmente, se ha compro-
5 bado que dicho electrólito facilita esencialmente una conduc-
ción iónica de 100% para los iones de oxígeno a temperaturas
incluidas en la gama de 550 a 650°C .

Una característica particularmente destacada del
invento consiste en que incluye un electrodo de referencia que
10 proporciona igualmente una conducción iónica de 100% en la ga-
ma de 550° a 650°C . En sus aspectos básicos, el electrodo de
referencia está constituido por una mezcla de uno de los meta-
les constituidos por el galio, el indio y el estaño, y un óxi-
do de ese metal. Aunque las relaciones de la mezcla deben
15 ser conocidas para permitir el cálculo de la actividad básica
de oxígeno en el electrodo de referencia, el porcentaje entre
metal libre y óxido metálico no es de importancia esencial pa-
ra el funcionamiento del electrodo de referencia. Sin embar-
go, debe existir una cantidad suficiente de metal libre en la
20 mezcla para que esté en contacto con la pared 23 del electrólito
sólido para obtener la conducción de los iones de oxígeno.

Aunque desde el punto de vista teórico una com-
binación en la mezcla de uno de los metales indicados más arri-
ba y de cualquiera de sus óxidos permita obtener los resultados
25 deseados, existen algunas mezclas de metal-óxido metálico par-
ticularmente adecuadas, especialmente cuando interesa conocer
el contenido de oxígeno del sodio fundido. En este caso, se
prefieren las mezclas de estaño (Sn) y óxido de estaño (SnO_2);
galio (Ga) y sesquióxido de galio (Ga_2O_3); e indio (In) y ses-
30 quióxido de indio (In_2O_3). El metal libre y el óxido de cada

1 una de estas mezclas constituyen un líquido de viscosidad re
lativamente baja a la temperatura de funcionamiento del apa-
rato (es decir incluida entre 550 y 650°C) y se ha comproba-
do que no producen interferencia de conducción electrónica
5 con la conducción iónica de los iones de oxígeno a través del
electrólito a estas temperaturas.

El principio de funcionamiento de una célula
galvánica que incluye una mezcla líquida de uno de los meta-
les mencionados más arriba y de su óxido como electrodo de re
10 ferencia puede representarse de la siguiente manera:



La diferencia de actividad de oxígeno a través
del electrólito produce el transporte iónico del oxígeno a tra
15 vés del YDT (bióxido de torio dopado con itria) con un poten-
cial producido entre los lados de referencia y de sodio de la
célula. El valor del potencial en circuito abierto es por tan-
to una medición directa de la actividad del oxígeno en el so-
dio.

20 Para el régimen en el cual la conductividad ióni-
ca en el electrólito es predominante ($t_{ion} = 0,99$), la fuerza
electromotriz de la célula viene dada por la siguiente fórmula
matemática:

25
$$EMF = \frac{RT}{4F} \log_e \frac{Po_2Na}{Po_2ref}$$

en la cual, F = Constante de Faraday

R = Constante del Gas

T = Temperatura, °K

30 Po_2 = Presión parcial de oxígeno.

1 Fijando la actividad de oxígeno del electrodo de referencia y supervisando de cerca la temperatura de la célula, es posible medir directamente la actividad de oxígeno en el sodio.

5 Para obtener una medición de dicha fuerza electromotriz, un voltímetro de alta impedancia por ejemplo 10 megohmios) tomará una corriente insuficiente para afectar las lecturas, y se conectará entre el sodio líquido y el electrodo de referencia para medir la fuerza electromotriz. Esto quiere decir que un voltímetro de alta impedancia 26 tiene uno de sus terminales conectado por medio de un conductor 27 a la pared 12 de la tubería de sodio líquido la cual está al mismo potencial que el sodio líquido contenido en ella. El otro terminal del voltímetro está conectado a un conductor 28 de metal refractario, tal como tungsteno o molibdeno que atraviesa la placa de estanqueidad 21 y el interior del tubo de sonda 14 por medio de un tubo aislante de alimentación eléctrica 29. Como se ilustra, el tubo 29 atraviesa una tapa 31 del receptáculo 22, y el conductor 28 se extiende más allá en contacto con el electrodo de referencia de metal líquido/óxido metálico 32 contenido en él. La finalidad de la tapa 31 es la de impedir que los vapores del electrodo de referencia se escapen del receptáculo y formen un cortocircuito entre el electrodo de referencia 32 y el tubo 14. A este respecto, se observará que el tubo 14 estará al mismo potencial eléctrico que el sodio 13.

25 Durante el funcionamiento, es conveniente, para reducir los choques térmicos, que el tubo 14 y el receptáculo 16 del electrolito sean calentados lentamente hasta la temperatura del metal fundido en el cual deben sumergirse, antes de sumergirlos. A continuación, conociendo la presión parcial del

30

1. oxígeno en el electrodo de referencia, es posible determinar
con precisión la concentración de oxígeno en el sodio fundi-
do midiendo a la vez la temperatura del sodio fundido adyacen-
te al aparato y la fuerza electromotriz generada por la célula.
5 La ecuación indicada más arriba puede ser utilizada para
calcular la presión parcial de oxígeno en el sodio fundido.
Se observará que pueden utilizarse tablas precalculadas, que
indican la presión parcial de oxígeno en el sodio fundido, uti-
lizándose como variables la temperatura y la fuerza electromo-
10 triz.

En resumen, la presente Patente de invención que
se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.) Aparato electroquímico para medir la concen-
15 tración de oxígeno en un metal alcalino líquido que incluye:
(a) una pared de cuerpo de electrólito sólido con
ductor de los iones de oxígeno que tiene un par de superficies
laterales opuestas, estando la primera de dichas superficies
adaptada para estar en contacto íntimo con el metal líquido
20 cuya concentración de oxígeno ha de ser medida;
(b) una mezcla que incluye una concentración co-
nocida de unos de los metales tal como galio, indio o estaño,
y un óxido de dicho metal, estando dicha mezcla en estado lí-
quido a la temperatura de funcionamiento de dicho aparato y en
25 contacto íntimo con la segunda de las superficies de dicha pa-
red del cuerpo de electrólito para constituir un electrodo de
referencia; y
(c) un dispositivo para medir cualquier fuerza
electromotriz generada entre dicho electrodo de referencia y
30 dicho metal líquido mediante la conducción de los iones de oxí-

1 geno a través de dicho electrólito sólido para obtener una
lectura indicativa de dicha concentración de oxígeno.

2.) Aparato electroquímico según la reivindicación 1, para medir la concentración de oxígeno en un metal
5 líquido, caracterizado porque los elementos constitutivos de dicha mezcla del electrodo de referencia consisten esencialmente en estaño y óxido de estaño, galio y sesquióxido de galio, o indio y óxido de indio.

3.) Aparato electroquímico según la reivindicación 1 ó 2, para medir la concentración del oxígeno en un metal líquido, caracterizado porque dicha pared de cuerpo de
10 electrólito sólido conductor de los iones consiste esencialmente en una mezcla uniforme de 85% a 92,5 % de bióxido de torio y siendo el resto itria con una densidad real de por lo menos el 98 % aproximadamente de la densidad teórica.

4.) Aparato electroquímico según las reivindicaciones 1-3, para medir la concentración del oxígeno en un metal líquido, caracterizado porque dicha pared de cuerpo de
15 electrólito sólido conductor de los iones consiste esencialmente en bióxido de torio dopado con itria.

5.) Aparato electroquímico según la reivindicación 4, para medir la concentración del oxígeno en un metal líquido, caracterizado porque dicha pared de cuerpo de electrólito sólido conductor de los iones consiste esencialmente en bióxido de torio dopado con aproximadamente 7-1/2 y 15% en peso
20 de itria.

6.) Aparato electroquímico según las reivindicaciones 1-5, para medir la concentración de oxígeno en un metal líquido, caracterizado porque dicha pared de cuerpo de electrólito sólido conductor de los iones de oxígeno forma parte de un
30

1 receptáculo de la materia de dicho electrólito que contiene
dicha mezcla que constituye dicho electrodo de referencia, y
porque dicho aparato incluye además un tubo de sonda metáli-
ca en el cual está sujeto dicho receptáculo para que esté so
5 portado dentro de dicho metal líquido cuya concentración de
oxígeno ha de ser medida.

7.) Aparato electroquímico según la reivindica
ción 6, para medir la concentración de oxígeno en un metal lí
quido, caracterizado porque dicho receptáculo está dispuesto
10 en dicho tubo de sonda metálica en una extremidad del mismo,
con su pared de fondo en contacto con el metal líquido, con
lo cual dicha pared de fondo de dicho receptáculo constituye
dicha pared de cuerpo de electrólito sólido conductora de los
iones de oxígeno.

8.) Aparato electroquímico según la reivindica
ción 6, para medir la concentración de oxígeno en un metal lí
quido, caracterizado porque dicho receptáculo de material elec
trolítico está sujeto en dicho tubo de sonda metálica por un
material de soldadura que consiste esencialmente en una mezcla
20 íntima de galio y níquel.

9.) Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
APARATO ELECTROQUIMICO PARA MEDIR LA CONCENTRACION DE OXIGENO
25 EN UN METAL ALCALINO LIQUIDO.

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de catorce
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 24 septiembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.D.



5

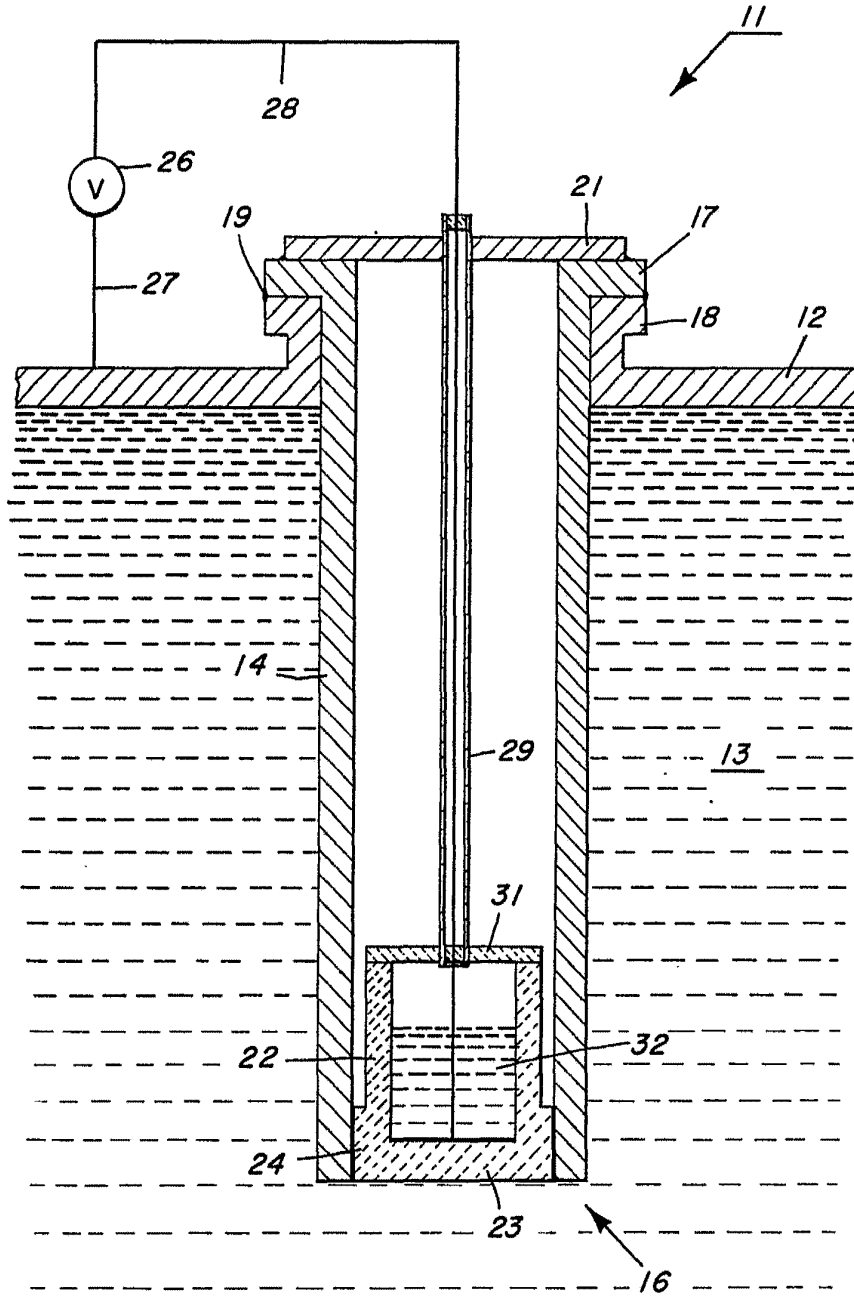
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 septiembre 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.E.