

IN.-



ESPAÑA

ES	11 21	NUMERO 454.886	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 7-1-1.977	

PATENTE DE INVENCION

Fl. 2-3-78

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
647.464	8-1-1.976	Estados Unidos

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL H01J	36 PATENTE DE LA QUE ES DERIVADA
------------------------	--	----------------------------------

37 TITULO DE LA INVENCION
UN DETECTOR DE METALES ALCALINOS DEL TIPO DE IONIZACION

38 SOLICITANTE (S)
WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Westinghouse Building, Gateway Center, Pittsburgh, Pennsylvania 15222 - Estados Unidos.

39 INVENTOR (ES)
James Edward Bauerle; William Henry Reed y Edgar Berkey, todos de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

40 TITULAR (ES)
El mismo solicitante

41 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

El invento se refiere a un detector de metales alcalinos del tipo de ionización mejorado.

Los detectores de metales alcalinos convencionales del tipo de ionización tales como los que se emplean para controlar sodio, potasio, litio, etc., funcionan en el vacío y utilizan filamentos de metal puro, y se procura reducir lo más posible o evitar la oscilación superficial que ha sido considerada como perjudicial para el funcionamiento adecuado de los filamentos de los detectores.

El material típico que constituye el filamento situado en el vacío que se emplea en los detectores de metales alcalinos del tipo de ionización incluye iridio revestido de torio, tungsteno, platino y rodio.

En los detectores de metales alcalinos del tipo de ionización, tales como el que se describe en la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 435.389, del 21 de Enero de 1.964 por "Detector de Partículas y/o Vapores Térmicamente Ionizables", cedida al Concesionario del presente invento y que se incorpora aquí a título de referencia, el principio de funcionamiento del detector consiste esencialmente en ionizar térmicamente partículas o vapores en contacto con un filamento caliente para producir iones que son atraídos hacia un electrodo colector por medio de un campo eléctrico, produciendo así una circulación de corriente que indica la concentración de las partículas o de los vapores a partir de los cuales se han formado los iones. Uno de los factores principales a la hora de elegir la composición del material del filamento caliente utilizado en detectores de metales alcalinos del tipo de ionización es la capacidad de este material para ser utilizado como conductor electrónico

esento de oxidación superficial capaz de formar un revestimiento aislante que reduce notablemente la eficacia del filamento.

5 Aunque los materiales utilizados normalmente para filamentos que funcionan en vacío tales como tungste
no, platino y platinorodio, funcionan satisfactoriamente en detectores de ionización del tipo de vacío, la utilización de estos materiales convencionales para realizar el filamento de los detectores de metales alcalinos del tipo de ionización que funcionan en ambientes que contienen oxígeno y a presiones superiores al vacío, tal como por ejemplo la presión atmosférica, han demostrado ser ineficaces en razón de la reducción drástica de la vida útil del filamento.

10 El objeto principal del invento consiste en proporcionar un detector de metales alcalinos del tipo de ionización mejorado que posee una vida útil prolongada.

15 El detector de metales alcalinos del tipo de ionización según el invento puede funcionar satisfactoriamente en un período de tiempo dilatado tanto en un ambiente de oxígeno a presiones superiores o inferiores a la presión atmosférica, como en un ambiente de vacío. Esto elimina la necesidad crítica de mantener condiciones de vacío en los detectores de metales alcalinos convencionales del tipo de ionización. Se forma un revestimiento de óxido en la superficie del material del elemento de calentamiento para producir un filamento aprovechable capaz de asegurar la ionización superficial y la conductividad electrónica y que tiene una duración de vida superior a la que presentan los materiales de filamento convencionales.

Se describe aquí con referencia a los dibujos ad
juntos una técnica de utilización de materiales de elemento
de calentamiento de horno convencionales tales como el ní-
cromo, aleaciones de Kanthal A, aleaciones de super Kanthal,
5 siendo estas dos últimas productos de la Kanthal Corporation,
así como aleaciones de níquel-cromo-hierro, carburo de sili-
cio, aleaciones de hierro-cromo-aluminio, y disiliciuro de
molibdeno para los filamentos de detectores de metales alcal-
linos del tipo de ionización. Las capas de óxido se forman
10 en la superficie del material del elemento de calentamiento
para producir un material de filamento mejorado que se utili-
za en lugar de los filamentos convencionales que funcionan
en el vacío para ser empleado en detectores de metales alcal-
linos del tipo de ionización que funcionan en el vacío o en
15 un ambiente que contiene oxígeno a presiones superiores al
vacío, presión atmosférica inclusive.

Mediante un análisis experimental detallado de
los detectores de sodio del tipo de ionización que utilizan
filamentos calentados revestidos de óxido, construidos con
20 un material convencional para elementos de calentamiento,
se ha determinado que puede realizarse un detector de metales
alcalinos del tipo de ionización destinado a ser utilizado
en condiciones de presión atmosférica sin que se presente la
dificultad de la reducción de la vida útil del filamento que
25 se observaba durante el estudio del funcionamiento de los de-
tectores de metales alcalinos del tipo de ionización utili-
zando filamentos convencionales de metal puro funcionando en
el vacío.

La opinión corriente según la cual los metales
30 alcalinos forman compuestos estables con un óxido, de tal ma

nera que no puede producirse la formación de iones y la emi
sión de los mismos necesarios para el funcionamiento del de
tector de metales alcalinos del tipo de ionización, ha sido
descartada como resultado de estudios detallados de los de
5 tectores de sodio del tipo de ionización utilizando filamen
tos revestidos de óxido hechos con un material de elemento
de calentamiento típico que funciona en condiciones atmosfé
ricas. Estos estudios indican además que el revestimiento
de óxido de estos materiales asegura de hecho una buena con
10 ductividad electrónica y que el resvestimiento de óxido no
limita notablemente la transferencia electrónica como se su
ponía tradicionalmente,

El invento podrá entenderse fácilmente leyendo
la siguiente descripción que se da a título de ejemplo, toma
15 da conjuntamente con los dibujos adjuntos en los cuales:

La figura 1 es una ilustración esquemática de
un detector de metales alcalinos del tipo de ionización con
su filament tratado de acuerdo con el invento;

La figura 2 es una ilustración en sección de un
20 filamento revestido de óxido o electrodo de ionización térmi
ca que se utiliza en el detector de la figura 1;

La figura 3 es una vista de las fases del proce
so encaminado a producir el electrodo o filamento ionizador
térmico revestido de óxido; y

25 La figura 4 es una ilustración gráfica de las
características de funcionamiento de los filamentos reves
tidos de óxido en el detector de metales alcalinos que se
ilustra en la figura 1.

Aunque la descripción que sigue se refiere de
30 manera general a su aplicación a los detectores de metales

alcalinos del tipo de ionización que funcionan en un ambiente que contiene oxígeno a presiones superiores al vacío, incluso en condiciones atmosféricas, esta descripción, para mayor claridad, se referirá de manera particular a un detector de sodio del tipo de ionización, ya que un aparato de este tipo presenta un interés especial para supervisar los sistemas de refrigeración que utilizan sodio, tales como los que se emplean en los reactores nucleares reproductores rápidos.

El detector de sodio del tipo de ionización, que se ilustra típicamente en la figura 1, utiliza un filamento caliente, o electrodo ionizador térmico, que responde al choque de los átomos de sodio o de los compuestos que contienen sodio (vapor o aerosol) formando iones de sodio positivos que son atraídos hacia un electrodo colector por un campo eléctrico para producir una corriente iónica que indica la concentración de sodio del ambiente al cual está sometido el filamento caliente.

Haciendo referencia a la figura 1, se ilustra un detector de metales alcalinos del tipo de ionización que consiste en un filamento catódico caliente, que se llama también aquí electrodo ionizador térmico, un ánodo colector, un transformador que suministra la tensión de alimentación que sirve para calentar el filamento del cátodo, un medidor de corriente iónica para indicar la circulación de la corriente iónica entre el filamento del cátodo y el colector del cátodo que se obtiene por medio de un campo eléctrico producido por la tensión de alimentación que está conectada entre el filamento del cátodo y el colector del ánodo. El detector de la figura 1 se describe detalladamente en la solicitud de Patente de los Estados Uni

dos mencionada más arriba.

Las partículas de sodio, contenidas en un vapor, un aerosol o un compuesto de sodio, transportadas por un gas tal como aire en circulación hasta la proximidad del detector
5 10, se transforman en iones de sodio libre en la superficie del filamento calentado 12 del cátodo que funciona como ionizador térmico. A continuación estos iones son recogidos por el ánodo colector 14 que está mantenido a un potencial negativo con relación al filamento 12 del cátodo calentado, por
10 la fuente de tensión 22. La circulación de iones que se obtiene de esta manera produce una corriente iónica que es medida por el medidor de corriente iónica 20 y que da una indicación de la concentración de los iones de sodio presentes en el ambiente adyacente al filamento de cátodo caliente 12.
15 Puede considerarse que el proceso por medio del cual las partículas de sodio se transforman en iones de sodio libres incluye las siguientes fases:

1. Colisión de las partículas de sodio con la superficie del filamento de cátodo caliente 12 y su fusión
20 consiguiente;
2. Difusión superficial rápida del sodio fundido sobre el filamento de cátodo 12 para formar una capa de átomos de sodio adsorbidos;
3. Transferencia de los electrones de valencia
25 procedentes de algunos de los átomos de sodio adsorbidos hasta el filamento de cátodo caliente 12, transformándolos en iones de sodio adsorbidos; y
4. Desadsorción de los iones de sodio procedentes de la superficie para transformarlos en iones libres,
30 así como desadsorción de los iones de sodio neutrales.

Los iones de sodio libres así generados contribuyen a la corriente iónica controlada por el medidor de corriente iónica 20.

5 Aunque la utilización de materiales tradicionales de filamento, tales como platino, platino-rodio y tungsteno, etc., es satisfactoria en el vacío, la vida útil de estos materiales disminuye notablemente cuando se utilizan en detectores de metales alcalinos de tipo de ionización previstos para funcionar en ambiente que contiene oxígeno a presiones superiores al vacío, como en un sistema de circulación de aire.

15 Se ha determinado experimentalmente que los materiales típicamente utilizados para calentar elementos en aplicaciones de horno, si se tratan adecuadamente, pueden producir un filamento no solamente capaz de funcionar para ionizar térmicamente los átomos de metal alcalino de acuerdo con las fases descritas más arriba, sino que pueden asegurar una vida de funcionamiento notablemente más larga que la que se obtiene con materiales convencionales de fabricación de filamentos que funcionan en el vacío y que se utilizan en una atmósfera de oxígeno a presiones superiores al vacío. El mayor rendimiento de los materiales de elemento de calentamiento tales como el nicromo, el Kanthal A, y el super Kanthal, se atribuye a la formación de un revestimiento de óxido 13 en la superficie del material del elemento de calentamiento, según se ilustra en la figura 2, que actúa como revestimiento protector del filamento, aumentando así la vida útil del material en condiciones donde no existe vacío, suministrando sin embargo la ionización superficial y la conductividad 25 electrónica necesaria para el elemento de cátodo caliente 12 30

de un detector de metales alcalinos del tipo de ionización como el que se ilustra en la figura 1. El revestimiento de óxido protector 13 que se forma en la superficie de los materiales de los elementos de calentamiento cuando se someten a las elevadas temperaturas de funcionamiento del detector, reduce la vaporización del metal subyacente y protege así este metal contra una oxidación rápida. Estos materiales de elemento de calentamiento protegidos pro medio de óxidos, cuando se utilizan como filamentos de cátodo caliente de un detector de metales alcalinos del tipo de ionización, aseguran el funcionamiento necesario del detector de metales alcalinos del tipo de ionización indicado más arriba, asegurando además una vida de funcionamiento útil notablemente más larga que la que se consigue con los materiales de electrodo de filamento tradicionales constituídos por metales puros previstos para funcionar en el vacío, cuando se utilizan en un ambiente de oxígeno.

Tres filamentos protegidos con óxido de tipo particular que han sido comprobados incluyen un filamento protegido por óxido de cromo, un filamento protegido por óxido de aluminio y un filamento protegido por dióxido de silicio. El filamento protegido con óxido de aluminio se obtiene sometiendo cíclicamente Kanthal A, que es una aleación de hierro, cromo y aluminio, a un primer nivel de temperatura de aproximadamente 1.100-1.200°C para producir un revestimiento de óxido de aluminio (Al_2O_3) y a una temperatura todavía más elevada para eliminar las impurezas de metal alcalino de acuerdo con las fases del proceso de la figura 3. Típicamente, este tratamiento térmico cíclico se efectúa estando el filamento sujeto en un detector tal como el que se

ilustra en la figura 1 mediante la utilización de la fuente de suministro de tensión de filamento 18. El campo eléctrico establecido por la tensión de alimentación 22 sirve para eliminar los metales alcalinos producidos durante el tratamiento térmico del filamento. Se observará que el tratamiento térmico cíclico puede efectuarse introduciendo el filamento en un horno.

Un tratamiento térmico cíclico correspondiente del super Kanthal, que consiste en un aglomerante tal como arcilla, y molidisiliciuro (MoSi_2) produce un filamento protegido con dióxido de silicio, mientras que el tratamiento térmico cíclico de un elemento de calentamiento a base de microcromo, que es una aleación de níquel y cromo, permitirá obtener un filamento protegido con óxido de cromo, adecuado para ser utilizado en un detector de metales alcalinos del tipo de ionización funcionando en condiciones atmosféricas.

La siguiente tabla ilustra la mejora de la duración de vida del filamento que se consigue con filamentos revestidos con óxido en comparación con los materiales de filamento tradicionales representados por el iridio revestido con torio y el grupo de platino representado por una aleación de platino y 10% de rodio.

DURACIONES DE VIDA DE LOS MATERIALES DE FILAMENTO EN EL AIRE.

<u>Material</u>	<u>No. de Filamentos</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Promedio de vida, horas</u>
Torio-revestido con iridio	1	1.000	0,2
PLatino-10% de rodio	1	1.000	365
Protegido con óxido de cromo	4	1.100	59

	Protegido con óxi do de cromo	1	1.000	2.324
	Protegido con óxi do de aluminio	1	1.200	680
5	Protegido con óxi do de aluminio	4	1.100	5.024
	Protegido con dió xido de silicio	1	1.200	11.059*
	Protegido con dió xido de silicio	1.	1.200	10.074*

10 * Las pruebas de duración de vida están todavía en curso
(12/23/75).

15 Las fases del proceso que se indican en la fi
gura 3; que corresponden al super Kanthal; para conseguir
el filamento deseado protegido con dióxido de silicio con-
siste en:

1. Calentar un filamento o un electrodo io-
nizador térmico, construido con super Kanthal en un ambiente
de oxígeno, por ejemplo aire, a una temperatura incluida en
tre 1.100 y 1.200°C, lo que corresponde a la región de in-
candescencia; durante aproximadamente media hora para produ-
cir el revestimiento de dióxido de silicio deseado, y

2. Calentar el filamento revestido de dióxi-
do de silicio obtenido en la fase 1; en un ambiente de gas
inerte, tal como nitrógeno; a una temperatura superior a la
de la fase 1; es decir entre 1.300 y 1.400°C, para volatili-
zar las impurezas de metal alcalino presentes en el filamen-
to.

El tratamiento térmico correspondiente del ni-
cromo para conseguir un filamento de nicromo adecuadamente
protegido con óxido de cromo consiste en las fases 1 y 2

descritas más arriba utilizando la temperatura de aproximadamente de 1.100°C para la fase 1 y la gama de temperaturas de $1.200-1.300^{\circ}\text{C}$ para la fase 2. Los mismos parámetros de tratamiento permitirán obtener un revestimiento protector de óxido de aluminio en el Kanthal A-1.

Además de las ventajas del revestimiento de dióxido de silicio del super Kanthal, la temperatura de funcionamiento del filamento de super Kanthal protegido con óxido es aproximadamente de 900°C , es decir notablemente inferior a la gama de temperatura necesaria para producir el revestimiento de óxido de acuerdo con el proceso de la fase 1, lo que mejora todavía más la vida útil de funcionamiento del filamento de super Kanthal revestido de dióxido de silicio.

Ya que los filamentos revestidos de óxido se obtienen a partir de materiales convencionales utilizados para elementos de calentamiento, tales como los que se han mencionado más arriba, las temperaturas de funcionamiento del detector superiores a 700°C necesarias para disociar los átomos de sodio de los compuestos de sodio tales como el hidróxido de sodio, con el objeto de supervisar adecuadamente la concentración de sodio de un gas, de un vapor, o de un aerosol, están dentro de las capacidades de temperatura del material del elemento de calentamiento utilizado para construir los filamentos destinados al detector de metales alcalinos del tipo de ionización.

Los resultados indicados en la figura 4 que se refieren a filamentos contruídos de acuerdo con los procedimientos descritos más arriba, indican claramente que el revestimiento de óxido facilita efectivamente la difusión del sodio en grados que hacen que los materiales de elemen-

tos de calentamiento protegidos con óxido sean muy convenientes para ser utilizados en detectores de metales alcalinos del tipo de ionización.

5 La difusión del sodio que se produce en el revestimiento de óxido ha sido atribuída a: (1) el espesor relativamente reducido del revestimiento de óxido de protección; (2) la presencia de poros y de juntas intergranulares en el revestimiento de óxido; y (3) la difusión relativamente elevada de los átomos alcalinos en el revestimiento de
10 óxido en razón del tamaño relativamente pequeño de los átomos alcálinos.

La vista en sección de un material de elemento de calentamiento revestido de óxido que se utiliza como filamento de cátodo calentado de un detector de metales alcalinos del tipo de ionización se ilustra en la figura 2.
15

Aunque la descripción que antecede respalda claramente el modo de funcionamiento de los filamentos revestidos de óxido destinados a detectores de metales alcalinos del tipo de ionización, los modos de realización descritos a título de ejemplo están basados en la reacción de
20 la composición inherente del material del filamento en una atmósfera de oxígeno, es decir aire, a temperaturas elevadas, para desarrollar el revestimiento de óxido deseado. Un resultado similar puede conseguirse también por medio de un
25 procedimiento que deposita un revestimiento de una composición elegida en la superficie del filamento por medio de una cualquiera de varias técnicas bien conocidas tales como evaporación en vacío, pulverización en el cátodo, depósito químico de vapores, depósito de una solución química, y recubrimiento iónico.
30

Las composiciones adecuadas para su depósito en un material de filamento determinado con el objeto de formar un revestimiento de óxido incluyen metales a partir de los cuales pueden formarse óxidos (cromo, aluminio, silicio, etc.) así como los óxidos propiamente dichos.

TRADUCCION DE LAS INSCRIPCIONES DE LOS DIBUJOS ORIGINALES

Figura 3

- 5
- A .- Calentar el electrodo ionizador térmico hasta incandescencia en un medio que contiene oxígeno para formar un revestimiento de óxido.
- 10
- B .- Calentar el electrodo ionizado térmicamente revestido de óxido a una temperatura superior a la temperatura necesaria para obtener el estado de incandescencia en un medio de gas inerte para volatilizar los metales alcalinos presentes en el electrodo ionizador térmico bajo la forma de iones de metal alcalino.
- 15
- C .- Crear un campo eléctrico para eliminar los iones de metal alcalino producidos por el calentamiento del electrodo ionizador térmico revestido de óxido hasta una temperatura superior a la temperatura necesaria para conseguir la incandescencia.
- 20

Figura 4

- D .- Corriente iónica (nA).
- E .- Protegido con óxido de cromo.
- 25
- F .- Protegido con óxido de aluminio.
- G .- Protegido con dióxido de silicio.
- H .- Concentración de sodio en el gas (Nanogramos/cc).

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un detector de metales alcalinos del tipo de ionización que comprende un dispositivo ionizador térmico, un primer dispositivo de circuito para mantener la temperatura de dicho dispositivo ionizador térmico a una temperatura capaz de ionizar átomos y compuestos de metal alcalino presentes en un gas portador, un electrodo separado de dicho dispositivo ionizador térmico, y un segundo dispositivo de circuito para establecer una corriente de 10 iones positivos de metal alcalino desde dicho dispositivo ionizador térmico a dicho electrodo, siendo dicha corriente de iones positivos de metal alcalino, indicativa de la concentración de dicho metal alcalino presente en dicho gas portador, caracterizado dicho detector porque dicho dispositivo ionizador térmico comprende un electrodo que posee 15 un revestimiento óxido protector en respuesta a los átomos y compuestos de metal alcalino de choque produciendo dichos iones positivos de metal alcalino mediante ionización superficial térmica de los átomos y compuestos de metal alcalino. 20

2. Un detector según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho revestimiento de óxido protector soporta la ionización térmica de dichos átomos y compuestos de metal alcalino en su superficie y la conductividad de 25 electrones a través de la misma hasta el electrodo en el cual está dispuesto dicho revestimiento protector.

3. Un detector según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el electrodo de dicho dispositivo ionizador térmico está construido de un material seleccionado 30 del grupo formado por nicromo, aleaciones de Kanthal A y su

per Kanthal, aleaciones de níquel-cromo, hierro, hierro-cromo-aluminio, carburo de silicio y desiliciuro de molibdeno.

4. Un detector según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque dicho revestimiento de óxido protector es un óxido de un material a partir del cual se construye el electrodo de dicho dispositivo ionizador térmico.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN DETECTOR DE METALES ALCALINOS DEL TIPO DE IONIZACION.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 7 de Enero de 1.977

BERNARDO UNGRIA

p.p.



15

20

25

 30

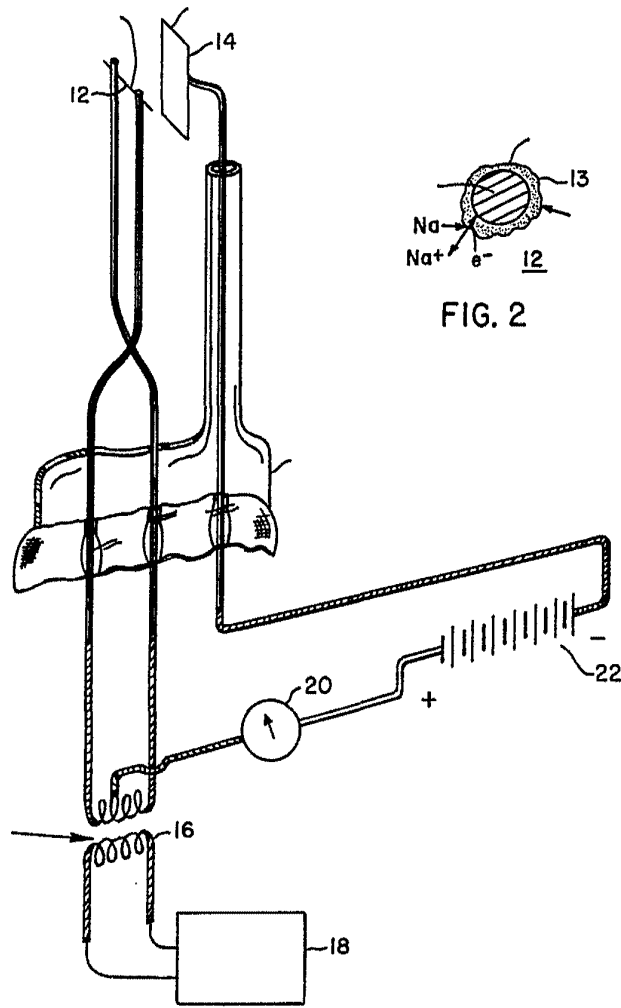


FIG. I

ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de Enero de 1.977
BERNARDO UNGRIA
p.p.

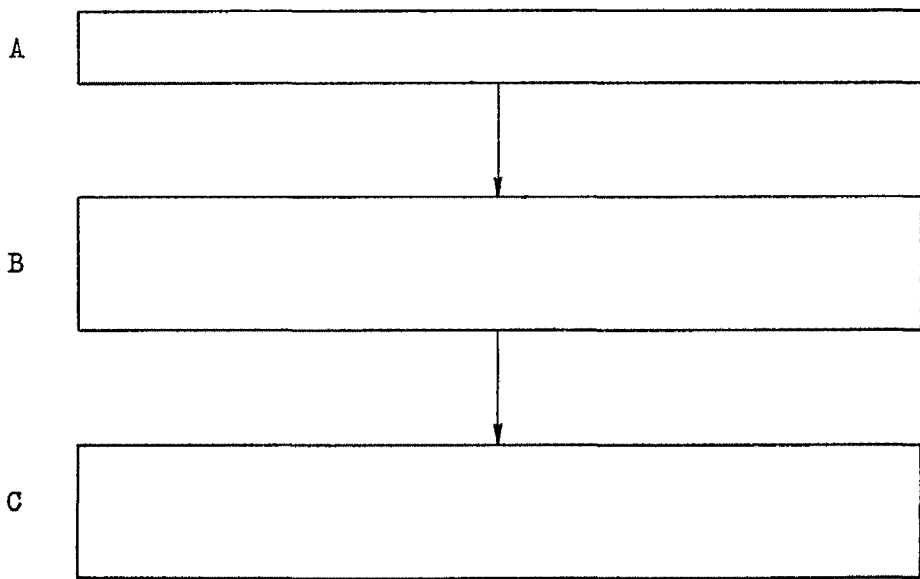


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de Enero de 1.977
BERNARDO UNGRIA
P.P.

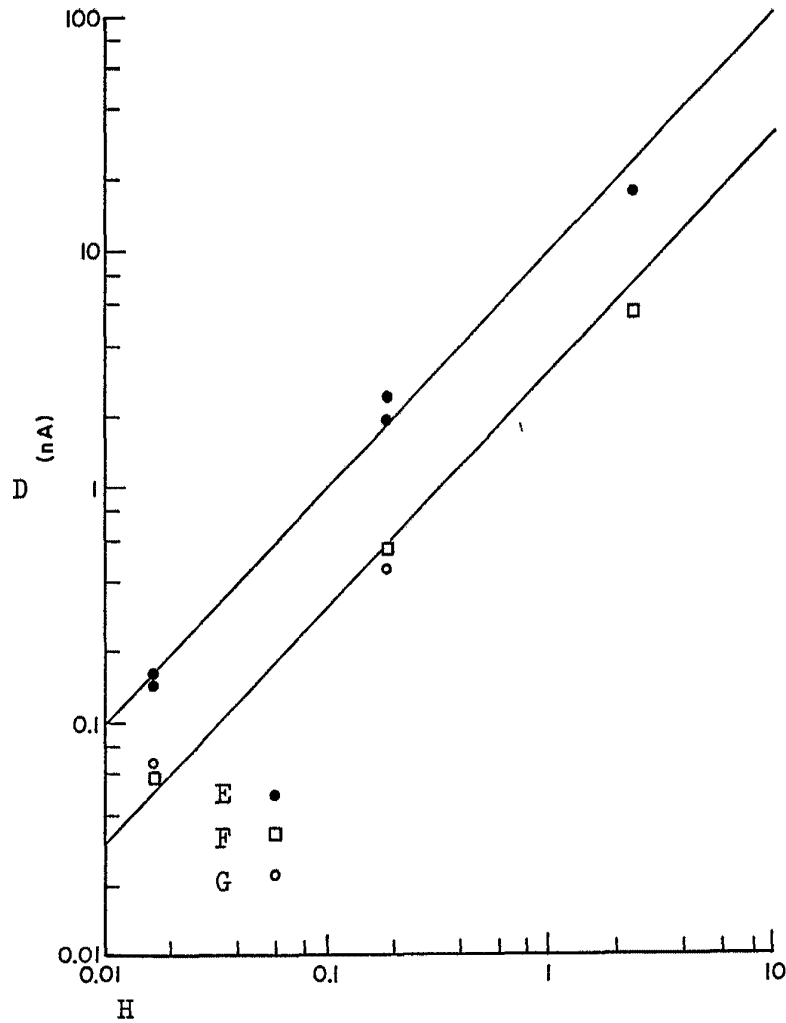


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de Enero de 1.977.
BERNARDO UNGRIA
P.P.