

AH



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO 468.549	10 A2
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 4-4-78	

1er. CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 784,412	32 FECHA 4-4-77	33 PAIS Estados Unidos
---	--------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G 01 N	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
------------------------	--	----------------------------------

62 TITULO DE LA INVENCION MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 451.855 POR: 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 12305 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES) Prodyot Roy y George Joseph Licina, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Se describe un dispositivo electroquímico para medir la concentración de oxígeno en un metal alcalino líquido. Este dispositivo incluye un tubo de sonda de forma alargada que está diseñado para ser introducido en el metal alcalino líquido cuyo contenido de oxígeno se desea conocer. Un receptáculo de un material electrolito sólido está unido al tubo en un punto adyacente a su extremidad inferior de tal manera que la superficie externa de su pared de fondo esté en contacto íntimo con el metal líquido. El receptáculo contiene una mezcla constituida por una concentración conocida de uno de los metales libres tales como galio, indio y estaño, así como un óxido de este metal. Esta mezcla es líquida a la temperatura de funcionamiento del dispositivo y está en contacto íntimo con el lado interno de la pared de fondo del receptáculo para constituir un electrodo de referencia. Un voltímetro de alta impedancia está conectado entre el electrodo de referencia constituido por la mezcla y el metal alcalino líquido con el fin de proporcionar una lectura indicativa de la fuerza electromotriz generada por la conducción iónica de los iones de oxígeno a través del electrolito y, por tanto, de la concentración de oxígeno del metal alcalino.

REFERENCIA A LA SOLICITUD DE PATENTE RELACIONADA CON LA PRESENTE

La presente solicitud de patente es un Primer Certificado de Adición a la solicitud de patente española número 451.855 del 24 de setiembre de 1976.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

El presente invento se refiere a un dispositivo electroquímico para medir la concentración de oxígeno en un metal

alcalino líquido y, más particularmente, a un dispositivo de este tipo que presenta una mayor duración de vida y es más seguro y preciso que los dispositivos de la técnica anterior de esta naturaleza que están previstos especialmente para medir la concentración de oxígeno en sodio fundido.

Es conveniente, en varias aplicaciones, el tener la posibilidad de medir el contenido de oxígeno de metales alcalinos fundidos utilizados en procesos industriales y en equipos comerciales. Por ejemplo, es muy importante el tener la posibilidad 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 líquido. La presencia de oxígeno en el refrigerante constituido por sodio líquido del circuito de refrigeración primario de un reactor de este tipo, es decir el circuito que pasa a través de la región activa del reactor, debe reducirse al mínimo para impedir la corrosión y el transporte másico consiguiente de los productos de corrosión radioactivos desde la parte activa del reactor. Un dispositivo de supervisión de oxígeno fiable se necesita también para el circuito secundario de dicho sistema de refrigeración con el objeto de asegurar una detección rápida y cuantitativa de las fugas de vapor o de agua en el sodio.

Los dispositivos de supervisión de oxígeno que están basados en principios galvánicos en conducción iónica, han sido previstos para medir las concentraciones de oxígeno en metales fundidos. Básicamente, estos dispositivos dan una indicación del contenido de oxígeno midiendo la fuerza electromotriz generada entre un electrodo de referencia y un metal fundido mediante la conducción de los iones de oxígeno en

tre ellos, a través de un electrólito sólido. Los dispositivos descritos en las patentes de los Estados Unidos, números 3.776.831; 3.864.231; y 3.864.232 son representativos de estos aparatos. Sin embargo, los dispositivos de supervisión de oxígeno de tipo electroquímico actualmente disponibles presentan varios inconvenientes que hacen que su utilización esté lejos de ser óptima para medir el contenido de oxígeno en metales alcalinos líquidos, en particular si el metal alcalino es, por ejemplo, sodio líquido utilizado como refrigerante en un metal de fisión.

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 estos dispositivos utilizan aire o un gas cualquiera como electrodo de referencia, y para asegurar un tiempo de respuesta suficientemente 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 un electrodo de referencia de gas a una temperatura tan elevada, consiste en que la conducción electrónica a través del electrólito aumenta suficientemente para interferir con la medición precisa de la conducción iónica a través del electrólito sólido. Además, el funcionamiento a temperatura elevada aumenta sustancialmente la acción corrosiva del metal alcalino sobre el electrólito sólido, reduciendo así la vida eficaz del aparato. Aunque pueda parecer que estos problemas son susceptibles de encontrar una solución mediante un funcionamiento a una temperatura más baja, por ejemplo temperaturas del orden de 550°C, el funcionamiento de estos aparatos es generalmente irreversible con la consiguiente variación de po-

tencial durante el funcionamiento.

Igualmente, la mayoría de los dispositivos actualmente disponibles no permiten obtener lecturas precisas cuando se sumergen inicialmente en un metal alcalino líquido que tiene una concentración de oxígeno en la gama de unas partes por millón. El material electrolito utilizado en estos dispositivos está generalmente constituido por una composición cerámica estequiométrica que pierde átomos de oxígeno cuando se sumerge inicialmente en el metal alcalino hasta que se consiga una composición agotada en oxígeno que está en equilibrio con el metal alcalino. Esta extracción de átomos de oxígeno a partir del electrolito interfiere con la precisión de funcionamiento del dispositivo hasta que se consiga un electrolito con una composición agotada en oxígeno. De manera general, la cinética de esta extracción de los átomos de oxígeno a partir del electrolito del dispositivo sumergido y se necesita un periodo de dos o tres meses para que el material del electrolito llegue a su estado de equilibrio con el metal alcalino.

RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento proporciona un dispositivo electroquímico para medir la actividad del oxígeno en un metal alcalino que permite evitar los problemas descritos más arriba. Una característica particularmente destacada del presente invento, consiste en que en lugar de que el electrodo de referencia esté constituido por aire u otro gas, está constituido por una mezcla uniforme de concentración conocida de uno de los metales tales como galio, indio y estaño, y de un óxido de ese metal, presentándose esta mezcla bajo forma líquida a la temperatura de funcionamiento del dispositivo y estando en contacto íntimo con el electrolito sólido. Esta mezcla ha demos-

trado ser particularmente útil como material del electrodo de referencia en razón de su estabilidad termodinámica y de su temperatura de fusión más baja compatible con una temperatura de funcionamiento más baja de un dispositivo de este tipo.

5 Con el fin de eliminar la posibilidad de reacciones secundarias, el elemento metálico elegido para la mezcla será igualmente el metal del óxido.

La utilización de esta mezcla como electrodo de referencia permite que el dispositivo de supervisión de oxígeno según el invento funcione tanto de manera reversible como de manera precisa a temperaturas incluidas en la gama de 550°C a 650°C. A este efecto, la utilización de una mezcla de este tipo como electrodo de referencia elimina igualmente la interferencia de la conducción electrónica con la medición deseada de la conducción iónica de los iones de oxígeno a través del electrolito sólido.

Otra característica destacada del dispositivo según el presente invento consiste en un electrolito sólido que ha demostrado ser compatible y estable (resistente al ataque de la corrosión) a temperaturas de hasta 800°C, tanto con las mezclas de electrodo de referencia preferidas, como con los metales líquidos alcalinos tales como sodio, cuyo contenido de oxígeno interesa típicamente. De manera básica, el material del electrolito sólido consiste en torio de alta pureza dopado con itrio, y este material se sinteriza y se somete a un tratamiento a alta temperatura para obtener una densidad real de 98 a 99% de su densidad teórica.

En un modo de realización particularmente preferido del dispositivo según el invento, se utiliza un electrolito sólido que tiene propiedades mejoradas. El material del elec-

trólito sólido consiste en torio de alta pureza dopado con .
itrio, y este material se caracteriza y trata térmicamente du
rante aproximadamente dos horas a una temperatura de aproxima
damente 1.650°C, y preferentemente a una temperatura incluida
5 en la gama de 1.600°C a 1.700°C en una atmósfera reductora de
hidrógeno conteniendo aproximadamente 1 a 2% en volumen de va
por de agua. Este tratamiento térmico reductor disminuye su
ficientemente el contenido de átomos de oxígeno de la composi
ción del electrólito para obtener una estequiometría que no
10 presenta supresión de átomo de oxígeno cuando se sumerge ini
cialmente el electrólito en un metal alcalino líquido que tie
ne un contenido de oxígeno de 1 a 10 partes por millón (ppm)
aproximadamente.

El aparato de medición según el invento está igual
15 mente diseñado mecánicamente para evitar estas variaciones de
temperatura en el electrólito que hacen que numerosos disposi
tivos de la técnica anterior de esta naturaleza sean poco fia
bles y presenten una corta vida útil. El diseño mecánico del
dispositivo simplifica además la manera con la cual se efectúa
20 el montaje del dispositivo sobre un recipiente que contiene el
metal alcalino líquido a alta temperatura cuyo contenido de
oxígeno se desea controlar.

El invento incluye otras características y ventajas
que se describirán oque aparecerán en la descripción más deta
25 llada que sigue de un modo de realización preferido.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

En el dibujo único que se apunta,
la figura 1 es una vista algo esquemática y parcial
mente en sección transversal de un modo de realización prefe
30 riado del invento montado en un tubo de circulación de metal

fundido.

DESCRIPCION DETALLADA DEL MODO DE REALIZACION PREFERIDO

Haciendo referencia al dibujo, se ve un modo de realización preferido del monitor electroquímico de oxígeno según el invento que lleva la referencia general 11. Se representa este dispositivo dispuesto a través de la pared 12 del tubo que limita la circulación de un metal alcalino líquido tal como sodio fundido 13. A este respecto, el dispositivo 11 incluye un tubo de forma alargada 14 de metal no corrosivo que soporta una célula electroquímica 16 en el interior de la circulación del sodio. La extremidad superior del tubo de sonda 14, es decir la extremidad que no está en contacto con el sodio está dotada de una brida circunferencial 17 que sobresale hacia el exterior. Esta brida se adapta a una brida correspondiente 18 situada en la pared 12 y que rodea el orificio del tubo a través del cual pasa el tubo de sonda 14. Las bridas 17 y 18 están sujetas adecuadamente la una con la otra, por ejemplo, por medio de la soldadura circunferencial 19, tal y como se ilustra. Igualmente, una placa de cierre superior 21 obtura la extremidad superior del tubo 14 y aísla herméticamente su interior de la atmósfera ambiente. Preferentemente, el interior del tubo 14 está sometido a un vacío de por ejemplo 10^{-3} torr, de tal manera que la dilatación y la contracción térmicas de un gas contenido en él no planteen problemas estructurales.

La célula electroquímica 16 tiene la forma de un receptáculo 22 sujeto en el interior del tubo 14 en un punto adyacente a su extremidad inferior para sondear la superficie externa de su pared de fondo 23 a un contacto íntimo con el sodio 13. El receptáculo 22 está sujeto en el interior del tu

bo 14 por medio de un reborde circunferencial 24 que rodea su extremidad inferior y que está acoplado con la superficie de pared interna del tubo 14.

5 Como se describirá más detalladamente en lo que sigue, el material de receptáculo 22 y del reborde 24 es torio dopado con itrio (YDT) y este receptáculo está sujeto preferentemente en el tubo 14 por medio de una junta hermética a los fluidos y gases constituida mediante soldadura fuerte. El tubo 14 es preferentemente de acero inoxidable o de níquel
10 para que pueda soportar el ambiente corrosivo a alta temperatura del sodio líquido y un material de soldadura fuerte situado entre este metal y el receptáculo 22 de torio dopado con itrio está constituido por una mezcla íntima de 70% en peso de galio y 30% en peso de níquel. Es preferible someter
15 el receptáculo 22 a una temperatura de 1.000°C durante una hora en una atmósfera de hidrógeno antes de realizar la soldadura fuerte. La superficie externa del reborde circunferencial 24 se moja a continuación con galio puro antes de introducir el receptáculo en la extremidad del tubo 14 y aplicar
20 la pasta de soldadura fuerte hecha de galio y níquel. La soldadura de la unión se realiza calentando la unión así ensamblada a una temperatura de 1.350°C , y manteniéndola a esta temperatura durante 3 a 5 minutos bajo un vacío de por lo menos 10^{-6} torr. Para obtener los mejores resultados, la unión
25 soldada se mantiene a 800°C durante aproximadamente media hora mientras se enfría a partir de su temperatura de soldadura.

La pared de fondo 23 del receptáculo 22 proporciona la pared de electrólito sólido conductora de iones de oxígeno de la célula electroquímica. Es decir que su superficie
30 de fondo o superficie externa es, como se ha mencionado más

arriba, en contacto íntimo con el sodio fundido, mientras que su superficie opuesta, es decir la superficie interna del fondo del receptáculo, está en contacto íntimo con un electrodo de referencia. El material de receptáculo es torio de alta pureza (ThO_2) dopado con una cantidad de 7,5 a 15% en peso de itrio (Y_2O_3), y preferentemente de 7,5 a 8% en peso. La gama preferida de 7,5 a 8% en peso permite obtener la mejor conductividad eléctrica. De manera muy adecuada, se sinteriza el receptáculo y se somete a un tratamiento a alta temperatura para obtener una densidad real que sea por lo menos de 98% de la densidad teórica. Se ha comprobado que este electrolito de torio dopado con itrio de alta pureza y denso resiste al ataque del sodio fundido hasta una temperatura de 800°C . Igualmente se ha comprobado que este electrolito permite obtener esencialmente una conducción iónica del 100% de los iones de oxígeno a temperaturas incluidas en la gama de 550 a 650°C .

Un procedimiento particularmente preferido para realizar el receptáculo consiste en mezclar el ThO_2 y el Y_2O_3 para conseguir una dispersión homogénea y formar un receptáculo sólido a partir de la mezcla mediante compresión en caliente a una temperatura de 900°C y una presión de 280 Kg/cm^2 (4.000 libras/pulgada²) consiguiendo así una estructura sinterizada de por lo menos 98% de su densidad teórica. Este procedimiento asegura una dispersión homogénea (determinada por análisis electrónico de microprobeta) del Y_2O_3 en el ThO_2 que permite obtener el rendimiento óptimo del dispositivo. A continuación, se mecaniza el receptáculo sólido para darle la forma del receptáculo 22. El receptáculo mecanizado se somete a continuación a un tratamiento térmico para conseguir una cerámica de una estequiometría preferida, concretamente una cerámica exen

ta de oxígeno con un contenido de aproximadamente 85 a 92,5% en peso de torio, estando el resto constituido por itrio. Se cree que se obtiene, en porcentaje molar, la siguiente estructura: $(\text{Th}_{0,70 \text{ a } 0,85}, \text{Y}_{0,30 \text{ a } 0,15})\text{O}_{2-x}$ en la cual x es superior a 0,075, siendo x superior a aproximadamente 0,076 cuando To representa 85% molar, y siendo superior a aproximadamente 0,151 cuando Th representa 70% molar. Este tratamiento térmico consiste en someter el receptáculo mecanizado durante aproximadamente 2 horas a una temperatura de 1.650 - 1.700°C aproximadamente, en una atmósfera de hidrógeno conteniendo de 1 a 2% aproximadamente de vapor de agua. La cerámica resultante está en equilibrio, conteniendo el sodio líquido aproximadamente 1 a 10 ppm de oxígeno cuando está sumergida en sodio líquido.

Este tratamiento térmico elimina la cantidad indicada de átomos de oxígeno del electrólito, lo que permite obtener una estequiometría que no implica la supresión de átomos de oxígeno del electrólito cuando está sumergido en un metal alcalino líquido. Teóricamente, se cree que este proceso permite obtener una estequiometría para el electrólito que tiene una energía de Gibb ($\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}/\text{mol O}_2$) que es sustancialmente igual a la energía de Gibb presentada por el metal alcalino líquido, en particular sodio líquido conteniendo de 1 a 10 ppm de oxígeno aproximadamente.

Una característica particularmente destacada del presente invento consiste en que incluye un electrodo de referencia que proporciona también esencialmente una conducción iónica del 100% en una gama de 550 a 650°C. Otra característica del presente invento es un electrólito sustancialmente isotérmico durante el funcionamiento mientras está sumergido en

el metal alcalino líquido en razón del tamaño limitado del
receptáculo. En sus aspectos básicos, el electrodo de refe-
rencia incluye una mezcla de uno de los metales tales como
galio, indio y estaño y de un óxido de este metal. Aunque
5 las relaciones de mezclado deben ser conocidas para permi-
tir el cálculo de la actividad del oxígeno de base en el elec-
trodo de referencia, el porcentaje de metal libre con respec-
to al óxido metálico no es de importancia primordial para el
funcionamiento del electrodo de referencia. Sin embargo, de-
10 be existir una cantidad suficiente de metal libre en la mez-
cla para que esté en contacto con la pared 23 del electrólito
sólido con el fin de asegurar la conducción de los iones
de oxígeno.

Aunque desde el punto de vista teórico una combina-
15 ción constituida por una mezcla de uno de los metales mencio-
nados más arriba y cualquiera de sus óxidos sea capaz de pro-
ducir los resultados deseados, existen ciertas mezclas de me-
tales/óxido metálico particularmente adecuadas, especialmen-
te cuando el contenido de oxígeno del sodio fundido es el
20 factor interesante. En este caso, se prefieren mezclas de es-
taño (Sn) y óxido estánico (SnO_2); galio (Ga) y sesquióxido
de galio (Ga_2O_3); así como indio (In) y sesquióxido de indio
(In_2O_3). Tanto el metal libre como el óxido de cada una de
estas mezclas se presentan bajo la forma de un líquido de
25 viscosidad relativamente baja a la temperatura de funciona-
miento del dispositivo (por ejemplo de 550 a 650°C) y se ha
comprobado que estas mezclas no dan lugar a una interferen-
cia de conducción electrónica con la conducción iónica de
los iones de oxígeno a través del electrólito a estas tempe-
30 raturas.

el electrodo de referencia para medir la fuerza electromotriz. Es decir que un voltímetro de alta impedancia 26 tiene uno de sus terminales conectados por medio de un conductor 27 con la pared 12 del tubo de sodio líquido, el cual
5 está al mismo potencial que el sodio líquido contenido en él. El otro potencial del voltímetro está conectado con un conductor 28 de metal refractario, tal como tungsteno o molibdeno, que atraviesa la placa de cierre 21 y penetra en el interior del tubo de sonda 14 a través de un tubo aislante eléctrico 29. Como se ilustra, el tubo 29 atraviesa una
10 tapa 31 situada en el receptáculo 22, y el conductor 28 lo atraviesa para entrar en contacto con el electrodo de referencia 32 de metal líquido/óxido metálico, que contiene. El objeto de la tapa 31 consiste en impedir que los vapores del electrodo de referencia se escapen del receptáculo y
15 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. Durante el funcionamiento, es conveniente para reducir el choque térmico, que el tubo 14 y el receptáculo de electrolito 16
20 se calienten lentamente hasta la temperatura del metal fundido en el interior del cual deben ser sumergidos, antes del momento de esta sumersión. A continuación, conociendo la presión parcial de oxígeno en el electrodo de referencia,
25 es posible determinar con precisión la concentración de oxígeno en el sodio fundido midiendo tanto la temperatura del sodio fundido adyacente al dispositivo como la fuerza motriz generada por la célula. Se observará que el operario puede utilizar tablas precalculadas, indicando la presión parcial
30 del oxígeno en el sodio fundido, con la temperatura y la fuer

1 za electromotriz como factores variables.

Aunque el invento haya sido descrito con relación a un modo de realización preferido del mismo, los expertos en la materia observarán que pueden realizarse varios cambios y modificaciones sin alejarse de su espíritu y de su alcance. Por tanto, se entiende que las reivindicaciones que siguen deben ser interpretadas para incluir todos estos cambios y todas estas modificaciones razonables.

En resumen, el presente certificado de adición que se solicita debera recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 451.855 por aparato electroquímico para medir la concentración de oxígeno en un metal alcalino líquido caracterizadas porque incluyen:

(a) un tubo de forma alargada hecho de material no corrosivo que lleva unido por soldadura fuerte en su extremidad abierta,

(b) un recipiente que define un volumen limitado cerrado que tiene en un lado del recipiente una pared de cuerpo de electrólito sólido, conductora de los iones de oxígeno, constituida por una composición de una dispersión homogénea de itrio en torio, que tiene un par de superficies laterales opuestas, estando una primera de dichas superficies adaptada para entrar en contacto íntimo con el metal líquido cuya concentración de oxígeno se desea medir, estando dicha composición que constituye dicha pared desprovista de una cantidad suficiente de átomos de oxígeno de tal manera que al ser sumergida en un metal alcalino líquido no se produzca sustancialmente ninguna eliminación de átomos de oxígeno a partir de dicha pared;

1 (c) una mezcla contenida en el volumen limitado ce-
rrado que incluye una concentración conocida de uno de los meta-
les elegidos entre el grupo que consiste en galio, indio y esta-
ño y un óxido de dicho metal, presentándose dicha mezcla en esta-
5 do líquido a la temperatura de funcionamiento de dicho disposi-
tivo y estando en contacto íntimo con la segunda de dichas su-
perficie^s laterales de la pared del cuerpo de electrólito para
constituir un electrodo de referencia; y

10 (d) un dispositivo para medir cualquier fuerza elec-
tromotriz generada entre dicho electrodo de referencia y dicho
metal/líquido por la conducción de los iones de oxígeno a tra-
vés de dicho electrólito sólido con el fin de proporcionar una
lectura indicativa de dicha concentración de oxígeno.

15 2.- Mejoras, de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizadas porque los elementos constitutivos de dicha mez-
cla de electrodo de referencia están seleccionados del grupo
que consiste esencialmente en estaño y óxido estánnico, galio y
sesquióxido de galio, así como indio y óxido de indio.

20 3.- Mejoras, según la reivindicación 2 caracteriza-
das porque dicha pared del cuerpo de electrólito sólido conduc-
tora de los iones desprovista de oxígeno consiste esencialmente
en una mezcla uniforme de aproximadamente 7,5 a 15% en peso de
itrio estando el resto constituido por torio y teniendo dicha
pared del cuerpo de electrólito una densidad real de por lo me-
25 nos 98% aproximadamente de la densidad teórica.

30 4.- Mejoras, según la reivindicación 3, caracteri-
zadas porque dicha pared del cuerpo de electrólito sólido, con-
ductora de los iones y exenta de oxígeno consiste esencialmente
en torio dopado con una cantidad de itrio incluida entre 7,5 y
8% en peso.

1 5.- Mejoras, según la reivindicación 4, caracte-
rizadas porque dicha pared del cuerpo de electrólito exenta de
oxígeno consiste esencialmente en aproximadamente 92,5% en peso
de torio y aproximadamente 7,5% en peso de itrio, y porque di-
5 cha pared del cuerpo del electrólito tiene una densidad real
de por lo menos 98% aproximadamente de la densidad teórica.

 6.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracte-
rizadas porque dicha pared de cuerpo electrólito sólido con-
ductora de los iones, forma parte de un receptáculo de mate-
10 rial de dicho electrólito que contiene dicha mezcla que cons-
tituye dicho electrodo de referencia, y dicho dispositivo in-
cluye además un tubo de sonda metálico en el cual está sujeto
dicho receptáculo de modo que está soportado en el interior
de dicho metal líquido cuya concentración de oxígeno se desea
15 medir.

 7.- Mejoras, según la reivindicación 6 caracte-
rizadas porque dicho receptáculo está situado en dicho tubo
de sonda metálico en una extremidad del mismo con su pared
de fondo expuesta al metal líquido, con lo cual dicha pared
20 de fondo de dicho receptáculo constituye dicha pared del cuer-
po de electrólito sólido, conductora de iones de oxígeno.

 8.- Mejoras, según la reivindicación 6, caracte-
rizadas porque dicho receptáculo de material electrolito es-
tá sujeto en dicho tubo de sonda metálico por un material de
25 soldadura fuerte que consiste esencialmente en una mezcla ín-
tima de galio y níquel.

 9.- Mejoras, según la reivindicación 8, caracte-
rizadas porque los elementos constitutivos de dicha mezcla
se eligen entre el grupo que consiste esencialmente en estaño
30 y óxido estánnico, galio y sesquióxido de galio, así como indio

1 y sesquióxido de indio.

10.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se so-
licita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCI-
5 PAL Nº 451.855 POR: APARATO ELECTROQUIMICO PARA MEDIR LA CONCEN-
TRACION DE OXIGENO EN UN METAL ALCALINO LIQUIDO.

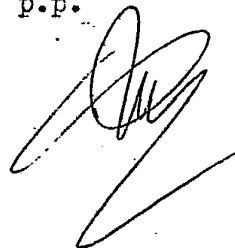
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas me-
canografiadas y dibujos que se acompañan.

10

Madrid, 4 de Abril de 1.978

BERNARDO UNGRIA .

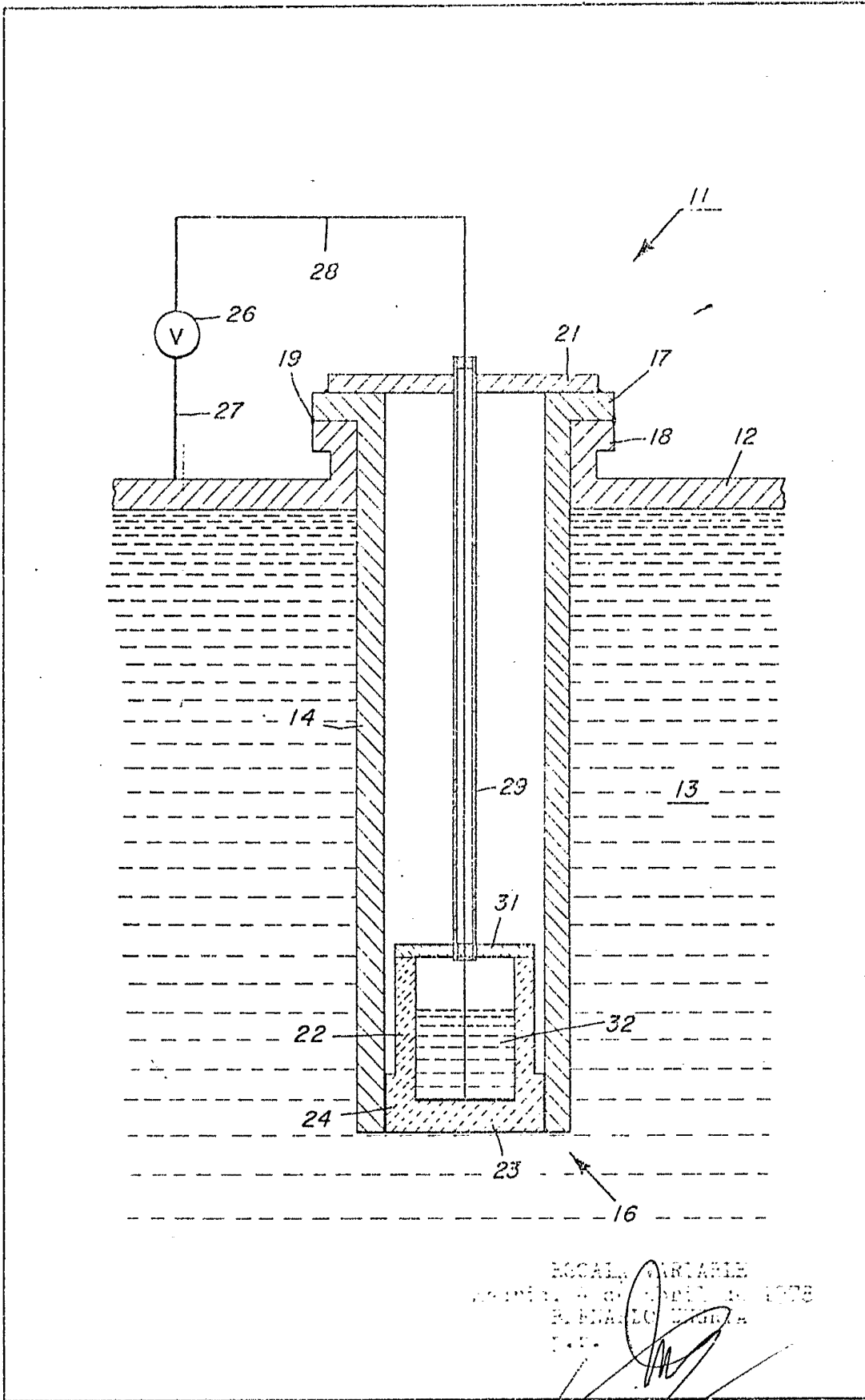
p.p.



15

20

25



RESISTOR VARIABLE
GENERAL ELECTRIC COMPANY
MILWAUKEE, WISCONSIN
U.S. PAT. 2,810,000

**POOR
QUALITY**