



ESPAÑA

19 ES	21 <b>78841</b>	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION <b>21 MAR 1978</b>	

PATENTE DE INVENCION F.O. 16-7-79

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO <b>3115/78</b>			22 FECHA <b>21 de marzo 1.978</b>			23 PAIS <b>Suiza</b>		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>G 05D 11/13; F 23N 5/06</b>			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
54 TITULO DE LA INVENCION <b>"PERFECCIONAMIENTOS EN SONDAS DE MEDICION PARA LA DETERMINACION ELECTRO-QUIMICA DEL POTENCIAL DE OXIGENO DENTRO DE LA ATMOSFERA DE UN HORNO".-</b>								
71 SOLICITANTE (S) <b>la firma: IPSEN INDUSTRIES INTERNATIONAL, G.m.b.H.</b>								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE <b>KLEVE (Rep. Fed. Alemana) - Flutstrasse, 52</b>								
72 INVENTOR (ES) <b>Werner Göhring y Cornelius Hendrikus Luiten.</b>								
73 TITULAR (ES) <b>la firma: IPSEN INDUSTRIES INTERNATIONAL, G.m.b.H.</b>								
74 REPRESENTANTE <b>M.V. DE LA TORRE.-</b>								

**POOR  
QUALITY**

-Memoria Descriptiva-

El presente invento se refiere a una sonda de medición para la determinación electro-química del potencial de oxígeno dentro de la atmósfera de un horno, prevista sobre todo para la captación y regulación indirectas del nivel de carbono de una atmósfera de carburación con un contenido en hidrocarburos y compuesta por un electrólito de cuerpo sólido hecho sobre la base del óxido de circonio, el cual es conductor de los iones de oxígeno y cuyo electrodo exterior puede ser unido con la atmósfera del horno, mientras que el electrodo interior de éste electrólito puede ser unido con el aire ó bien con otro gas de referencia con un contenido en oxígeno.

Son ya conocidas las sondas de oxígeno de esta clase. En las mismas, el electrólito de cuerpo sólido está constituido por un tabique hecho de dióxido de circonio estabilizado. Una cara de éste tabique se encuentra en contacto con un gas de referencia con un conocido contenido en oxígeno (en la mayor parte de los casos se trata de aire), y la misma está unida, de una forma conductora, con un electrodo que es denominado electrodo interior. La otra cara de éste tabique se encuentra en contacto con la atmósfera del horno, y la misma está unida, también de una forma conductora, con un electrodo que es el llamado electrodo exterior. En la mayoría de las veces, los electrodos están hechos de platino. Como lugar para la medición se aplica el lugar de contacto común entre el electrodo, el dióxido de circonio, la atmósfera del horno y el aire de referencial, respectivamente.

Las sondas de oxígeno de éste tipo se emplean para la captación y para la regulación de las atmósferas dentro -

de los hornos del tratamiento térmico. Con las elevadas temperaturas que rigen en estos lugares, el dióxido de circonio actúa como el electrólito de cuerpo sólido que es conductor para los iones de oxígeno al encontrarse expuestas las superficies interior y exterior a las atmósferas de unas distintas presión parcial del oxígeno. La diferencia de potencial entre los electrodos es indicada en la forma de tensión eléctrica y expresada en mV., y la misma puede ser empleada para la identificación de la atmósfera dentro del horno.

La interpretación ó el análisis de los valores de medición de una sonda de oxígeno en el servicio de un horno es realizada conforme a unas tablas y curvas que han sido establecidas ó calculadas de una manera empírica y que comprenden la relación, por ejemplo, entre la tensión en el electrólito de cuerpo sólido, la temperatura dentro de la cámara del horno y el nivel de carbono en la atmósfera del horno. Estas curvas son válidas para unos determinados combustibles de partida cuya composición ya es conocida. Con la inclusión del tiempo de tratamiento se determina de ello, por ejemplo, el efecto de la carburación de la atmósfera. Como ventaja de las sondas de oxígeno es considerado el hecho de que con las mismas se consiguen muy rápidamente un definido valor continuo de medición dentro de una amplia gama de temperaturas así como de todas las atmósferas prácticamente utilizables en el tratamiento térmico; valor de medición éste que ante todo puede ser empleado para efectuar un control automático del proceso.

No obstante, resulta inconveniente el hecho de que el empleo de las ya conocidas sondas de oxígeno se presentan en el electrodo exterior unas indeseables reacciones de gas-

de tipo local, las que son producidas por el efecto catalítico de este electrodo. Los metales de platino empleados para los electrodos actúan de una manera catalítica sobre la desintegración del metano  $\text{CH}_4$ , y los mismos provocan localmente, por el lugar de la medición, una reacción del oxígeno ligado, la que es más amplia que como correspondería al potencial de oxígeno de la atmósfera dentro de la cámara del horno. Como añadidura, el material de cerámica del electrolito de cuerpo sólido no puede disolver el carbono, tal como éste es el caso con las piezas de trabajo hechas de acero. Con un más prolongado tiempo de permanencia dentro de una atmósfera del horno provista de un elevado nivel de carbono, en el lugar de la medición se deposita, poco a poco, el negro de humo. El negro de humo segregado realiza, a su vez, un efecto catalítico sobre la ulterior separación de carbono desde la atmósfera del horno.

Este proceso, que en primer lugar se inicia de una forma lenta y que más adelante es rápidamente acelerado como causa del efecto catalítico, no solamente perjudica la exactitud en la medición, sino también, por consiguiente, la durabilidad de la sonda de oxígeno.

El presente invento tiene por objeto mejorar una sonda de medición de la clase mencionada al principio de tal forma que - con la eliminación simultánea de los inconvenientes de la misma - por unos prolongados intervalos de tiempo de utilización, se mantiene la primitiva exactitud de medición, siendo impedida asimismo la indeseada influencia por las reacciones de gas en el electrodo exterior.

De acuerdo con el presente invento, este objeto se consigue por el hecho de que sobre el electrodo exterior, aq

tía, durante algún tiempo, un gas de barrido que no tiene ningún efecto de carburación. De una manera preferente, el electrodo exterior puede ser puesto en contacto, de una forma alterna, con la atmósfera del horno, por una parte, y con el gas de barrido, por la otra parte. El gas de barrido como por ejemplo, el aire debe tener, con preferencia, un efecto-descarburador.

Se han puesto de manifiesto que la exactitud de medición y la durabilidad de la sonda de oxígeno conforme a la presente invención resultan esencialmente mejoradas, y que los inconvenientes para una regulación como, por ejemplo, un proceso de carburación no se presentan por el hecho de que el electrodo exterior de la sonda de medición no está impulsado, durante algún tiempo, por la atmósfera del horno, sino por un gas de barrido. Para la consecución de un efecto exacto de la carburación de la atmósfera de un horno es esencial que esta atmósfera sea controlada y corregida, respectivamente, con una exacta magnitud de regulación. Y esto queda asegurado gracias a la presente invención.

Para la sonda de medición según el presente invento resulta conveniente acercar directamente al lugar de la medición del electrodo exterior una tubería de abastecimiento de gas de barrido. De una forma muy sencilla, esto puede ser realizado por el hecho de que por lo menos en el electrolito de cuerpo sólido está constituida una cámara de medición que envuelve el electrodo exterior y que recibe una tubería de abastecimiento de gas de barrido; cámara ésta que se encuentra en comunicación con la cámara del horno. La cámara de medición, puede estar formada por una envuelta ó recubrimiento del electrolito de cuerpo sólido de un material-

de cerámica, la que en dirección hacia la cámara del horno está equipada con por lo menos una abertura por la que pasan -  
alternativamente, por un lado, el gas de barrido desde la cámara de medición al interior de la cámara del horno y, por -  
5 el otro lado, la atmósfera del horno desde la cámara del horno hacia la cámara de medición. La clase del gas de barrido -  
que se emplea puede estar adaptada a las exigencias de calidad para las piezas de trabajo que han de ser tratadas en el  
horno. Al ser elegido el nitrógeno como el gas de barrido -  
10 sin efecto de carbonitración, no se produce influencia de ninguna clase. En la carbonitración de las piezas de trabajo hechas de un acero sin aleación, al ser empleado un gas de barrido con un contenido en oxígeno, no se presenta ningún menoscabo en la calidad como causa de la llamada oxidación de -  
bordes. El empleo del aire como el gas de barrido resulta en  
15 estos casos especialmente conveniente, dado que el mismo es empleado de todos modos como el gas de referencia para actuar sobre el electrodo interior.

Para un rápido intercambio del gas dentro de la cámara de medición puede ser previsto un sistema de bomba. Se -  
20 prefiere, sin embargo, una forma de realización especial de la presente invención, en la que el electrólito de cuerpo sólido está compuesto por un pequeño tubo hecho de óxido de -  
circonio estabilizado, el cual está cerrado por un extremo -  
25 y por el que se encuentra introducido el electrodo interior; como de realización ésta que está caracterizada porque el -  
pequeño tubo se encuentra circundado - con una determinada -  
distancia - por un tubo de protección en cerámica cuyo fondo está equipado con varias aberturas; así como caracterizada -  
30 por el hecho de que en el hueco existente entre el pequeño -

tubo y el tubo de protección está dispuesto el electrodo exterior y está provista la alimentación con el gas de barrido. El abastecimiento del lugar de medición con el gas de barrido queda facilitado por la disposición concéntrica del tubo de protección con respecto al pequeño tubo de óxido de cirkonio con la formación de un hueco intermedio.

Tanto el electrodo exterior como asimismo el electrólito de cuerpo sólido deben ser libremente bañados, por todos los lugares de contacto, por la corriente de la atmósfera del horno ó bien por el gas de barrido, sin ninguna fluctuación en la corriente, para lo cual se propone que el electrodo exterior y el electrólito de cuerpo sólido entren en contacto entre si en la forma circular y, sobre todo, en la forma de punto por uno ó bien por varios lugares.

Con el fin de poder evitar, de una manera más eficaz todavía, el indeseado efecto catalítico descrito el principio para el electrodo exterior, en conformidad con una conveniente ampliación para la presente invención se propone que el electrodo exterior esté hecho por lo menos en el lugar del contacto con el electrólito de cuerpo sólido de un elemento que es conductor eléctrico y que comprende por lo menos en un 80% del peso un elemento en el que los niveles "d" de las bandejas de electrones ocupadas están cubiertos por completo con los electrones, y el cual no actúa de una forma catalítica sobre la descomposición del metano. Con preferencia, el electrodo exterior está hecho, en el lugar de la medición, de oro.

Otros detalles adicionales, las características y las ventajas de la sonda de medición de la presente invención se pueden observar en la descripción, relacionada a continuación

ción, para el correspondiente plano en el cual se han representado, de manera esquematizada, dos ejemplos para la realización de la presente invención y en el que:

5 La figura 1 muestra una sonda de medición de tipo sencillo, con su abastecimiento del gas de barrido; mientras que

La figura 2 indica una sonda de barrido de otra forma de construcción, la cual se encuentra introducida en la pared de un horno.

10 La sonda de medición de la figura 1 está compuesta por un pequeño tubo hecho de dióxido de circonio estabilizado, el cual está cerrado por debajo y en el que se encuentra fijados por el lado interior un electrodo interior 2 así como, por el lado exterior, un electrodo exterior 3. Dentro de  
15 la zona del lugar de medición - que queda constituido por el lugar de contacto común entre los electrodos y el dióxido de circonio del electrolito de cuerpo sólido - ambos electrodos 2 y 3, están hechos de oro. El lugar de contacto entre el electrodo exterior 3 y el pequeño tubo de dióxido de circonio 1 es realizado en la forma de punto con el fin de asegurar un baño libre para el electrodo sin que se produzcan lagunas.  
20

A la zona del lugar de medición se han acercado una tubería 4 para el abastecimiento del electrodo exterior 3 con aire de barrido. Para el transporte del mismo está previsto una bomba P.  
25

La sonda de medición de la figura 1 es colocada de tal manera en la pared de un horno para el tratamiento térmico que el lugar del punto de medición entra por la cámara del horno. Gracias a ello existe la posibilidad de llevar  
30

hacia el electrodo exterior 3 de una forma alternativa, por una parte, el gas de barrido y, por el otro lado, la atmósfera que rige dentro del horno.

La figura 2 muestra otra forma de realización para una sonda de medición que se encuentra en su estado de ensamblaje y la que se distingue de la sonda de medición antes descrita por el hecho de que el electrólito de cuerpo sólido 1 está rodeado por un tubo de protección 6 hecho de un material de cerámica, dejándose el hueco intermedio 5. El extremo cerrado de este tubo de protección 6, que pasa al interior de la cámara 8 del horno, ya provisto de una determinada cantidad de aberturas 7 que hacen posible que pueda pasar de una manera alternativa, por una parte, el gas de barrido desde la cámara de medición 9, por la zona delantera de la sonda, hacia el interior de la cámara 8 del horno así como por la otra parte, la atmósfera del horno desde la cámara 8 de éste horno hacia el interior de la cámara de medición 9. La conducción del gas de barrido hacia la cámara de medición 9 se realiza por medio de la tubería 4 que se encuentra en unión con la bomba P, tal como esto está indicado, de una forma esquemática, en el plano adjunto. Con el fin de que, después del proceso de barrido, el electrodo de medición sea puesto en contacto, de la forma más rápida posible, otra vez con la atmósfera del horno, la bomba P puede ser empleada, de modo alternativo, para la aspiración de la atmósfera del horno.

-REIVINDICACIONES-

- 1<sup>a</sup>.-Perfeccionamientos en sondas de medición para la determi  
nación electro-química del potencial de oxígeno dentro de la  
atmósfera de un horno, previstos sobre todo para la captu  
5 ción y la regulación indirectas del nivel de carbono de una  
atmósfera de carburación con un contenido en hidrocarburos y  
compuestos por un electrólito de cuerpo sólido, hecho sobre  
la base de óxido del circonio, el cual es conductor de los  
iones de oxígeno y cuyo electrodo exterior puede ser puesto  
10 en unión con la atmósfera del horno, mientras que el electro  
do interior de éste electrólito puede ser unido con el aire  
ó bien con otro gas de referencia que sea de un conocido con  
tenido en oxígeno, caracterizados porque sobre el electrodo  
exterior actúa, durante algún tiempo, un gas de barrido que  
15 no es de un efecto carburador.
- 2<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1, caracteriza  
dos porque el electrodo exterior puede ser puesto en contac  
to, de una forma alternativa, por una parte, con la atmósfe  
ra del horno así como, por la otra parte, con el gas de ba  
20 rrido.
- 3<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1 y 2, carac  
terizados porque el electrodo exterior está siendo bañado por  
un gas de barrido sobre todo por el aire -que es de un efec  
to descarburador.
- 25 4<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 1 a 3, carac  
terizados porque el conducto de abastecimiento del gas de ba  
rrido está acercado directamente al lugar de medición del  
electrodo exterior.
- 5<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según una de las reivindicaciones 1  
30 hasta 4<sup>a</sup>, caracterizados porque por lo menos en el electrólito

to de cuerpo sólido está constituida una cámara de medición que envuelve el electrodo exterior; cámara de medición ésta que está empalmada con un conducto de abastecimiento para el gas de barrido y la que puede ser puesta en comunicación con la cámara del horno.

5  
6a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 5, caracterizados porque la cámara de medición está formada por una envoltura del electrólito de cuerpo sólido de un material de cerámica; envoltura ésta que en dirección hacia la cámara del horno va provisto de por lo menos una abertura por la que pasa, de una forma alternativa, por un lado, el gas de barrido desde la cámara de medición hacia el interior de la cámara del horno así como, por el otro lado, la atmósfera del horno desde la cámara del horno al interior de la cámara de medición.

15  
7a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 5 y 6, caracterizados porque para el intercambio del gas dentro de la cámara de medición está dispuesto un sistema de bomba.

20  
8a.- Perfeccionamientos, según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizados porque el electrólito de cuerpo sólido está compuesto por un pequeño tubo de un dióxido de circonio estabilizado, el cual está cerrado por un extremo y en el que está introducido el electrodo interior; caracterizada porque el pequeño tubo está rodeado con una determinada distancia - por un tubo de protección de un material de cerámica cuyo fondo está equipado con varias aberturas; así como caracterizada porque dentro del hueco existente entre el pequeño tubo y el tubo de protección se encuentra dispuesto el electrodo exterior habiéndose dispuesto en éste hueco asimismo el conducto de abastecimiento para el gas de barrido.

30



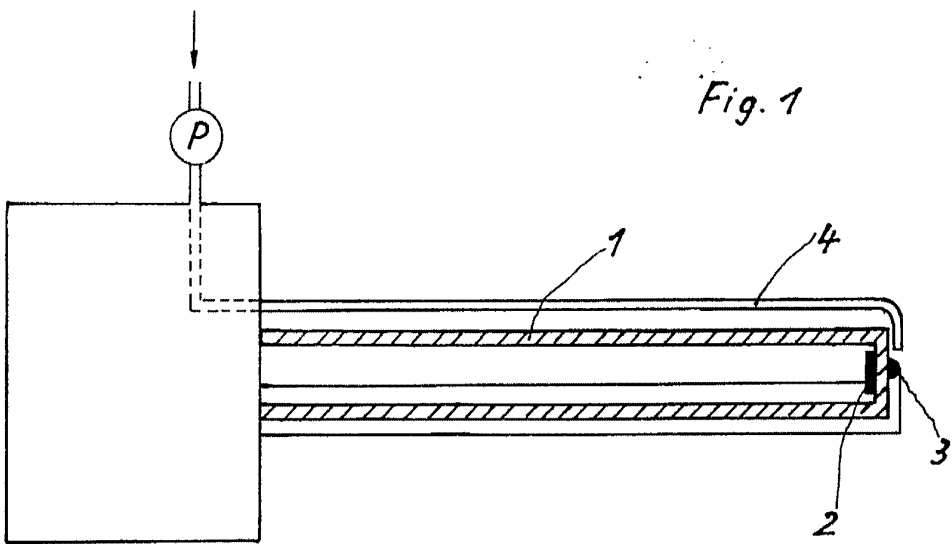


Fig. 1

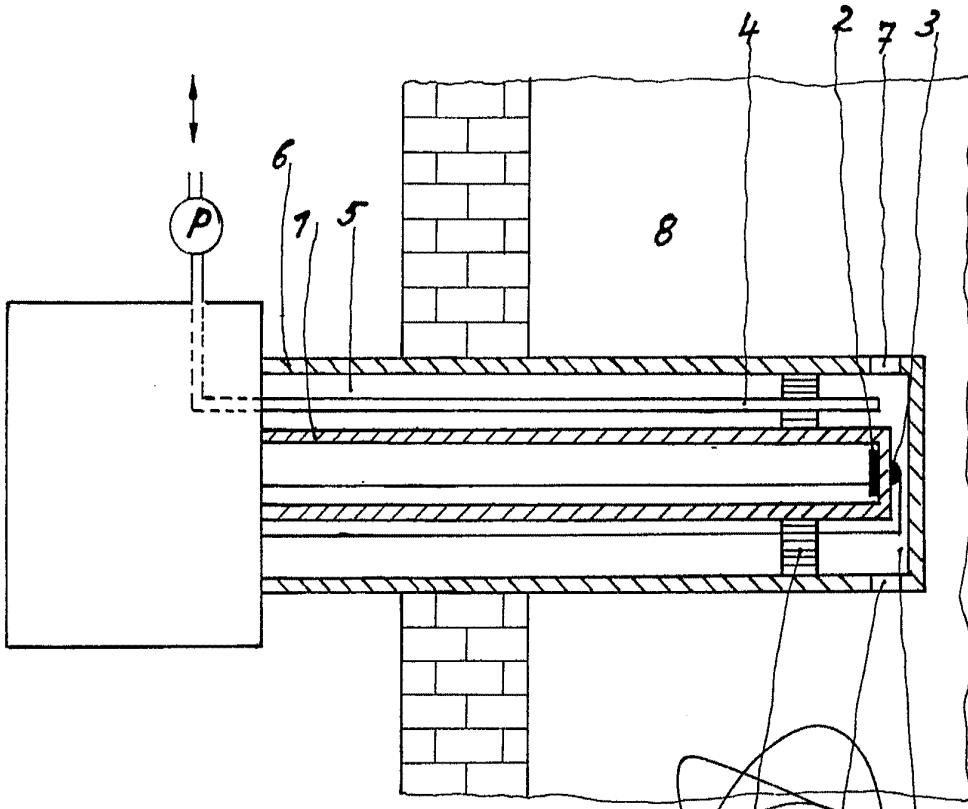


Fig. 2

10 7 9  
Escritorio LA IGLESIA  
Madrid, 21-3-1.979.-

Emilio García Arteaga