

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 886**

51 Int. Cl.:

**G01N 27/411** (2006.01)

**G01N 33/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2005** **E 05007711 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013** **EP 1593963**

54 Título: **Dispositivo de medición para la determinación de la actividad de oxígeno en masas fundidas de metal o de escoria**

30 Prioridad:

**05.05.2004 DE 102004022763**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.02.2014**

73 Titular/es:

**HERAEUS ELECTRO-NITE INTERNATIONAL N.V.  
(100.0%)  
CENTRUM ZUID 1105  
3530 HOUTHALEN, BE**

72 Inventor/es:

**HABETS, DANNY**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 443 886 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo de medición para la determinación de la actividad de oxígeno en masas fundidas de metal o de escoria

5 La invención se refiere a un dispositivo de medición para la determinación de la actividad del oxígeno en masas fundidas de metal o de escoria con un cabezal de medición dispuesto en un extremo de un tubo de soporte, en el que está dispuesta una celda de medición electroquímica, presentando la celda de medición electroquímica un tubo de electrolito sólido cerrado por un lado, que contiene en su extremo cerrado un material de referencia y un electrodo, sobresaliendo el electrodo desde el extremo opuesto del tubo de electrolito sólido. Además la invención se refiere a un tubo de electrolito sólido para una celda de medición electroquímica.

15 Dispositivos de medición de este tipo se conocen por ejemplo por el documento DE 31 52 318 C2. El sensor que se describe en ese documento sirve para la medición de la concentración de oxígeno en metal fundido. Dispositivos de medición similares se conocen también por los documentos US 3.578.578, DE 28 10 134 A1 o DE 26 00 103 C2. En el documento US 4.657.641 se da a conocer un sensor que presenta un recubrimiento de silicato de zirconio y dióxido de zirconio. Por el documento EP-A-0 295 112 se conoce un dispositivo de medición genérico, en el que el tubo de electrolito sólido presenta una capa de una mezcla de óxidos, fluoruros y un aglutinante orgánico.

20 Existe la necesidad de, además de oxígeno, medir también otras sustancias contenidas en masas fundidas de metal. Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de dar a conocer un dispositivo de medición sencillo así como un tubo de electrolito sólido correspondiente, con el que además del contenido en oxígeno, pueda determinarse también la concentración de otros elementos.

25 El objetivo se consigue por que el tubo de electrolito sólido presenta en su superficie exterior un recubrimiento de una mezcla de silicato de zirconio con  $MgF_2$  ascendiendo el grosor de capa de 10 a 50  $\mu m$  y estando la capa pulverizada por plasma o a la llama. Se ha mostrado que con ello es posible la determinación de por ejemplo la concentración de silicio o carbono en masas fundidas. El efecto se explica de modo que por ejemplo el silicio que se encuentra en el metal líquido reacciona con el  $SiO_2$  del silicato de zirconio, obteniéndose en una reacción en equilibrio oxígeno como producto de reacción y midiéndose la variación de la actividad de oxígeno en la superficie del electrolito sólido y correlacionándose con el silicio. El dispositivo de medición puede usarse en masas fundidas de metal o de escoria, en particular en masas fundidas de acero o de hierro, para la medición de la concentración de silicio o carbono. De esta manera resulta una medición rápida. Es ventajoso cuando el dispositivo de medición, junto a la celda de medición electroquímica, presenta un sensor de temperatura, por ejemplo un termoelemento, de modo que puede medirse también la temperatura de la masa fundida de metal. El carbono puede medirse a partir del equilibrio de temperatura de silicio-carbono del metal líquido.

35 Mediante el dispositivo de medición de acuerdo con la invención puede evitarse un análisis de muestras en el laboratorio, de modo que en el proceso de producción puede conseguirse un ahorro de tiempo considerable y por lo tanto una mejor y más rápida influencia del proceso de producción.

40 Configuraciones ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes. Es ventajoso que el grosor de capa ascienda a aproximadamente 30  $\mu m$ . A este respecto es suficiente una capa más gruesa a temperaturas de uso más altas (a partir de aproximadamente 1500 °C), por ejemplo antes de un tratamiento de desulfuración. El tiempo de respuesta es a este respecto bastante corto. A temperaturas de uso más bajas (hasta aproximadamente 1400 °C), por ejemplo después del tratamiento de desulfuración, es necesaria una capa más delgada. El tiempo de respuesta es entonces algo mayor. Ventajosamente se usa del 2 al 10 % en peso de fluoruro, en particular aproximadamente del 3 al 4 % en peso de fluoruro (con respecto al recubrimiento). En el caso de altos contenidos en fluoruro, el tiempo de respuesta a temperaturas de fusión más bajas es más corto, dado que el equilibrio se alcanza más rápidamente. El recubrimiento puede producirse de manera muy uniforme por medio de pulverización por plasma o pulverización a la llama.

55 El tubo de electrolito sólido es ventajosamente  $ZrO_2$  estabilizado. La capa puede cubrir la superficie exterior del tubo de electrolito sólido también sólo parcialmente, debiendo estar recubierta al menos la superficie en la zona del tubo en la que está dispuesta la masa de referencia.

A continuación se explica un ejemplo de realización de la invención por medio de un dibujo. En el dibujo muestra:

la figura 1 un dispositivo de medición y

la figura 2 la sección transversal a través de un tubo de electrolito sólido.

60 El dispositivo de medición presenta un tubo de soporte 1, en el que está fijado el cabezal de medición 2, haciendo contacto el cabezal de medición 2 dentro del tubo de soporte 1 por medio de una pieza de contacto 3 con una línea de alimentación a los aparatos de medición y de evaluación. El tubo de soporte 1 está representado sólo de manera elemental en la figura 1.

65

En el extremo de inmersión del cabezal de medición está dispuesto además de un termoelemento 4 un tubo de electrolito sólido 5. Termoelemento 4 y tubo de electrolito sólido 5 están rodeados por una funda protectora 6 y están protegidos antes o durante la inmersión del cabezal de medición en la masa fundida, en particular una masa fundida de hierro o de acero.

5 En la figura 2 está representado el tubo de electrolito sólido 5 en corte. Está producido por dióxido de zirconio estabilizado y presenta en su interior como material de referencia 7 una mezcla de molibdeno y dióxido de molibdeno, de cromo y dióxido de cromo o de níquel y óxido de níquel. El material de relleno 9 dispuesto sobre ello es por ejemplo óxido de aluminio. En el tubo de electrolito sólido 5 está dispuesto de manera centrada una varilla de molibdeno como electrodo 9. El electrodo 9 sobresale desde el extremo abierto del tubo de electrolito sólido 5. Este extremo abierto está cerrado por una funda 10, fijándose el material de relleno 8 en su extremo superior por un cemento 11 permeable a los gases. El tubo de electrolito sólido 5 está rodeado por una funda de acero 12, que protege adicionalmente el tubo durante la inmersión en la masa fundida de metal. Entonces se funde y libera el recubrimiento 13 dispuesto sobre el tubo de electrolito sólido 5. El recubrimiento es preferiblemente una mezcla de silicato de zirconio y aproximadamente del 3 al 4 % en peso de fluoruro de magnesio. Tiene un grosor de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  y está pulverizado por plasma.

En la masa fundida  $\text{SiO}_2$  reacciona con el Si de la masa fundida, liberándose en una reacción en equilibrio oxígeno, cuya actividad se mide con ayuda del tubo de electrolito sólido.

20

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo de medición para la determinación de la actividad del oxígeno en masas fundidas de metal o de escoria con un cabezal de medición dispuesto en un extremo de un tubo de soporte, en el que está dispuesta una celda de medición electroquímica, presentando la celda de medición electroquímica un tubo de electrolito sólido cerrado por un lado, que contiene en su extremo cerrado un material de referencia y un electrodo, sobresaliendo el electrodo desde el extremo opuesto del tubo de electrolito sólido, **caracterizado por que** el tubo de electrolito sólido (5) presenta en su superficie exterior un recubrimiento (13) de una mezcla de silicato de zirconio con  $MgF_2$ , teniendo el recubrimiento (13) de 10 a 50  $\mu m$  de grosor y estando pulverizado por plasma o a la llama.
- 10 2. Dispositivo de medición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el recubrimiento (13) cubre sólo parcialmente la superficie exterior del tubo de electrolito sólido (5).
- 15 3. Tubo de electrolito sólido para una celda de medición electroquímica con un extremo cerrado, **caracterizado por que** presenta en su superficie exterior un recubrimiento (13) de una mezcla de silicato de zirconio con  $MgF_2$ , teniendo el recubrimiento (13) de 10 a 50  $\mu m$  de grosor y estando pulverizado por plasma o a la llama.
- 20 4. Tubo de electrolito sólido de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el recubrimiento (13) cubre sólo parcialmente la superficie exterior.
- 25 5. Uso del dispositivo de medición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 para la determinación del contenido de silicio o de carbono en masas fundidas de metal o de escoria, en particular en masas fundidas de acero o de hierro.

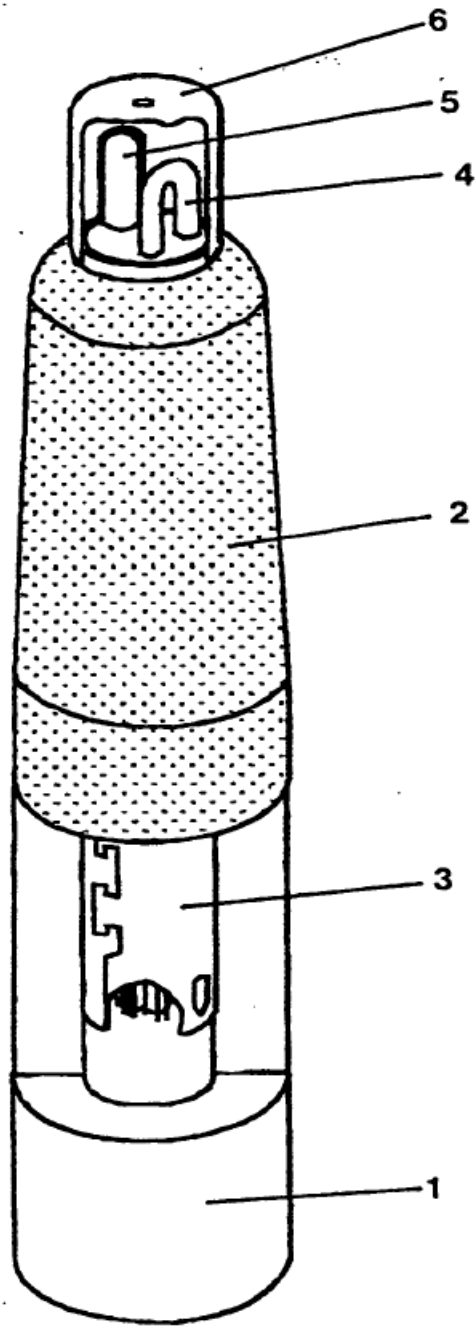


Fig. 1

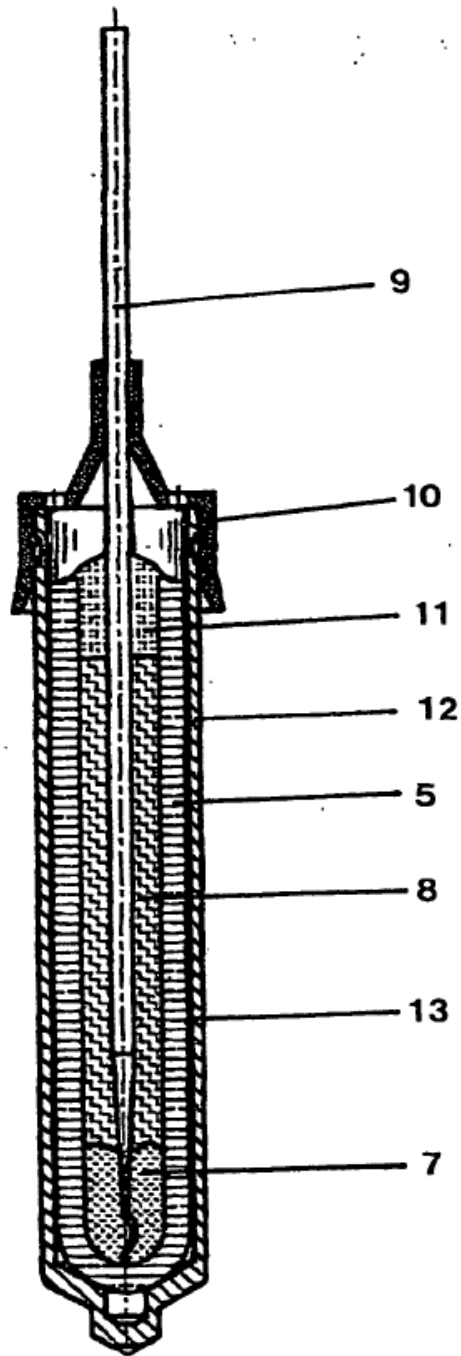


Fig. 2