

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
12. September 2013 (12.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/131697 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 27/411 (2006.01) *G01N 33/20* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052201
- (22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2013 (05.02.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
12158007.0 5. März 2012 (05.03.2012) EP
- (71) Anmelder: SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Erfinder: KASPER, Andreas; Bosstraße 78, NL-6291
Vaals (NL). NEUMANN, Amelie; Gottfriedstraße 30,
52062 Aachen (DE).
- (74) Anwalt: LENDVAL, Tomas; Saint-Gobain Sekurit
Deutschland GmbH & Co.KG, Glasstrasse 1, 52134
Herzogenrath (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

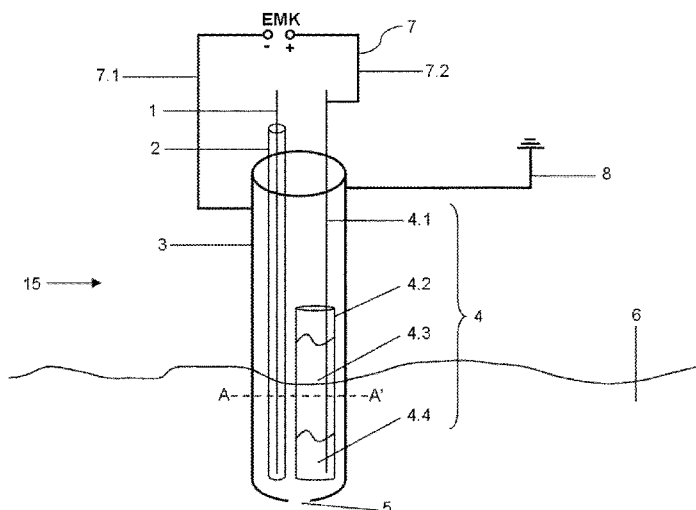
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROBE FOR CONTINUOUS MEASUREMENT OF THE OXYGEN SATURATION IN METAL MELTS

(54) Bezeichnung : SONDE ZUR KONTINUIERLICHEN MESSUNG DER SAUERSTOFFSÄTTIGUNG IN
METALLSCHMELZEN



FIGUR 1

(57) Abstract: 1. Probe for continuous measurement of
the oxygen saturation in metal melts, comprising: a) a
tubular anode (3) with at least one opening (5) for
receiving liquid metal from a metal bath (6); b) a
reference electrode (4) arranged inside the tubular
anode (3), comprising a recording electrode (4.1)
which is immersed into an oxygen ion-conducting
solid-state electrolyte cylinder (4.2), said solid-state
electrolyte cylinder (4.2) being filled with a reference
material (4.3, 4.4); c) a thermal probe (1) arranged
inside the tubular anode (3) and d) wherein the tubular
anode (3) and the recording electrode (4.1) contain
silicon carbide.

(57) Zusammenfassung: 1. Sonde zur kontinuierlichen
Messung der Sauerstoffsättigung in Metallschmelzen,
umfassend: a) eine röhrenförmige Anode (3) mit
mindestens einer Öffnung (5) zur Aufnahme von
flüssigem Metall aus einem Metallbad (6), b) eine
innerhalb der röhrenförmigen Anode (3) angeordnete
Referenzelektrode (4) umfassend eine Ableitelektrode
(4.1), welche in einen sauerstoffionenleitenden
Festkörperelektrolytzylinder (4.2) eintaucht, wobei der
Festkörperelektrolytzylinder (4.2) mit einem
Referenzmaterial (4.3, 4.4) gefüllt ist, c) einen
innerhalb der röhrenförmigen Anode (3) angeordneten
Thermofühler (1) und d) wobei die röhrenförmige

Anode (3) und die Ableitelektrode (4.1) Siliciumcarbid enthalten.

WO 2013/131697 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Sonde zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffsättigung in Metallschmelzen

Die Erfindung betrifft eine Sonde zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen, deren Verwendung und ein Verfahren zur Messung.

Glas wird überwiegend im endlos-kontinuierlichen Floatglasverfahren hergestellt. Dabei wird eine Glasschmelze auf ein Bad aus flüssigem Metall, insbesondere Zinn, geleitet und breitet sich aufgrund ihrer geringeren Dichte gleichmäßig auf der Oberfläche des Bades aus. Dies ermöglicht die Produktion von qualitativ hochwertigem Basisglas mit besonders glatten Oberflächen. Bedingt durch die hohe Sauerstoffaffinität des Zinns muss das Verfahren unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Dazu muss die Anlage unter einem leichten Überdruck von Formiergas gehalten werden. Ein vollständiger Ausschluss von Sauerstoff ist in der Produktion kaum möglich. So kann beispielsweise bei einem Wechsel eines Kühlers oder bei Störfällen, wie Undichtigkeiten der Außenwanne, Luft eindringen. Der Luftsauerstoff stört den Produktionsprozess massiv. Im flüssigen Zinn gelöster Sauerstoff oxidiert das Zinn bei Überschreiten der temperaturabhängigen Löslichkeitsgrenze zu Zinn(IV)oxid (SnO_2), das vor allem in kälteren Bereichen des Bades als sogenannter Dross auf der Badoberfläche liegt. Der Dross verursacht gravierende Qualitätsprobleme in Form von Glasanhaftungen. Bei Störfällen bildet sich am heißen Ende des Bades bei etwa 1000°C Zinn(II)oxid (SnO), das bei den vorliegenden Temperaturen extrem leicht flüchtig ist und in kälteren Bereichen der Anlage, wie beispielsweise der Badabdeckung, kondensiert. Dort disproportioniert Zinn(II)oxid zu flüssigem Zinn sowie Zinn(IV)oxid. Heruntertropfendes Zinn und herabfallende Kassiterit-Partikel rufen Oberflächenfehler in der noch weichen Glasoberfläche hervor. Die unerwünschten Effekte können durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Formiergas verringert werden. Dabei wird das Zinnoxid zu flüssigem Zinn reduziert. Die Reduktion erfolgt jedoch nur an der Oberfläche der Partikel und daher nur langsam, was sehr lange Abklingzeiten der Störung zur Folge hat. Eine frühzeitige Entdeckung der Störung ist demnach enorm wichtig. Die Sauerstoffkonzentration der Metallschmelze muss in den verschiedenen Temperaturbereichen der Anlage ständig überwacht werden.

Die Sauerstoffkonzentration von Metallschmelzen kann zwar durch klassische analytische Methoden bestimmt werden, dazu ist allerdings die Entnahme einer Probe notwendig. Diese

Probe wird im Vakuum mit Kohlenstoff umgesetzt und das entstehende Kohlenmonoxid wird bestimmt.

Des Weiteren sind indirekte Methoden zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration bekannt. Dazu gehören die Extraktion der Badatmosphäre und die Messung des Tin Counts. Die Extraktion der Badatmosphäre liefert jedoch nicht die erforderliche Genauigkeit. Die Messung des Vergütungsgrades erfolgt erst am fertigen Produkt, wodurch die Messergebnisse erst mit zeitlicher Verzögerung verfügbar sind.

In modernen Messverfahren zur in-situ-Bestimmung des Sauerstoffgehalts im flüssigen Zinn werden Sonden eingesetzt, die eine direkte Überwachung der lokalen Sauerstoffkonzentration ermöglichen.

US 3,625,026 A offenbart eine Sonde zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen. Die Sonde umfasst eine Kathode aus einem dotierten Zirkoniumdioxidzylinder als sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten, sowie eine außerhalb der Kathode befindliche Anode aus Platin mit einer ins Zinn ragenden Rheniumspitze. Durch die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen innerhalb und außerhalb des Festkörperelektrolyten entsteht ein elektrochemisches Potential. Die Sauerstoffkonzentration im flüssigen Zinn ist über eine Messung der erzeugten Spannung zu ermitteln.

DE 102004022763 B3 offenbart eine Sonde deren Festkörperelektrolytzylinder mit einer Mischung aus Zirkoniumsilikat und einem Fluorid beschichtet ist. Dadurch ist auch die Messung anderer Verunreinigungen in Metallschmelzen möglich.

EP 0562801 B1 offenbart eine Weiterentwicklung der in US 3,625,026 A beschriebenen Sondenbauart. Dabei besteht nur die Sondenspitze aus Zirkoniumdioxid, während für den restlichen Sondenkörper ein anderes hitzebeständiges Material gewählt wird. Des Weiteren ist ein Thermoelement in der Sondenspitze eingesetzt.

Die hohe Zerbrechlichkeit und Temperaturempfindlichkeit des Sondenkörpers aus Zirkoniumdioxid ist jedoch ein Nachteil der beschriebenen Sonde. Zirkoniumdioxid verfügt

über einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Aus diesem Grund tritt beim Einsetzen der Sonde häufig ein sogenannter Thermoschock ein und die Sonde wird vollständig zerstört. Beim Entfernen der Sonde aus der Metallschmelze kann ebenfalls ein Thermoschock auftreten. Deshalb kann die Sonde nach dem Einbau nicht mehr zerstörungsfrei entnommen und an anderer Stelle eingesetzt werden.

Die Lebensdauer der Sonde ist nur sehr begrenzt, da in der Floatbad-Umgebung eine schnelle Alterung des Sondenmaterials stattfindet. Die Kristallstruktur des Zirkoniumdioxids ist bei den in der Metallschmelze vorherrschenden Temperaturen stabil. Entlang der Längsrichtung der Sonde existiert jedoch ein Temperaturgradient. Der obere Teil der Sonde ragt aus dem flüssigen Metall heraus und weist eine geringere Temperatur auf. Bei einer Temperatur von etwa 400°C wandelt sich die Kristallstruktur des Zirkoniumdioxids in eine zweite kristalline Form um. Entlang der Längsrichtung der Sonde treten somit zwei verschiedene Kristallstrukturen auf. Die Änderung der Kristallstruktur bewirkt auch eine Änderung des Volumens, wodurch am Übergang beider Kristallstrukturen hohe Materialbelastungen auftreten. An dieser Stelle bricht das Sondenmaterial häufig. Die in EP 0562801 B1 beschriebene Sonde aus dotiertem Zirkoniumdioxid weist eine verbesserte Temperaturbeständigkeit auf, da die Zirkoniumdioxidspitze komplett ins flüssige Zinn eintaucht. So wird die beschriebene Kristallstrukturänderung entlang der Längsachse der Sonde verhindert.

Die bisher bekannten Sonden besitzen eine Anode mit Rhenium, Wolfram, Molybdän und Legierungen davon. Rhenium wird bevorzugt als Anodenmaterial verwendet. Die mit flüssigem Zinn in Kontakt tretenden Bauteile müssen in diesem unlöslich sein. Dies trifft nur auf die Refraktärmetalle der sechsten und siebten Nebengruppe des Periodensystems zu. Diese werden aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte im Sinterverfahren hergestellt. Als Sinterhilfsmittel werden bevorzugt Kobalt, Nickel und Legierungen davon verwendet, die im flüssigen Zinn gut löslich sind. Folglich werden die Sinterhilfsmittel mit der Zeit aus dem Material herausgelöst, was zum Zerfall der Bauteile führt.

Die dringend benötigte in-situ-Überwachung der Sauerstoffkonzentration von Zinnbädern in Floatglasanlagen ist nach dem Stand der Technik nur schwierig zu bewerkstelligen. Des

Weiteren ist aufgrund der kurzen Lebensdauer der Sonden keine Langzeit-Messung und keine mehrfache Verwendung der Sonden möglich.

Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, eine beständige und reversibel arbeitende Messeinheit bereitzustellen, die eine kontinuierliche Überwachung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen ermöglicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird erfindungsgemäß durch eine Sonde zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallbädern gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungen gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallbädern geht aus dem unabhängigen Anspruch 13 hervor.

Eine erfindungsgemäße Verwendung der in Anspruch 1 beschriebenen Sonde zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen geht aus dem unabhängigen Anspruch 14 hervor.

Die erfindungsgemäße Sonde zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffsättigung in Metallschmelzen umfasst eine röhrenförmige Anode, in deren Inneren eine Referenzelektrode als Kathode enthalten ist. Die äußere röhrenförmige Anode schützt somit den innen liegenden Thermofühler und die Kathode gegen mechanische Beanspruchungen. Beim Einsetzen der Sonde kann es besonders leicht zu Verkantungen kommen. Die Referenzelektrode umfasst eine Ableitelektrode, die in einen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolytzylinder eintaucht. Der Festkörperelektrolytzylinder ist mit einem Referenzmaterial gefüllt. Die röhrenförmige Anode und die Ableitelektrode der Referenzelektrode enthalten Siliciumcarbid, besonders bevorzugt siliciumdotiertes Siliciumcarbid. Siliciumdotiertes Siliciumcarbid weist einen geringen elektrischen Widerstand auf und ist dadurch besonders geeignet. Die erfindungsgemäße Sonde zeichnet sich gegenüber den gängigen Sonden durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität sowie eine Beständigkeit gegen Thermoschock aus.

Die röhrenförmige Anode kann sowohl eine geschlossene Wandfläche besitzen, als auch entlang der Längsachse einen oder mehrere Schlitze aufweisen. Die Schlitze nehmen insgesamt bevorzugt 5 % bis 70 %, besonders bevorzugt 10 % bis 50 %, des Umfangs der röhrenförmigen Anode ein. Darin beinhaltet sind Sondenausführungen mit halboffenen röhrenförmigen Anoden und rinnenförmigen Anoden. Bevorzugt werden Sonden mit geschlossener Wandfläche eingesetzt, da so die innen liegenden Bauteile gegen mechanische Beanspruchung geschützt sind.

Die Öffnung der Röhrenanode dient dem Eintritt der Metallschmelze ins Innere der Anode und ist bevorzugt an deren unteren Ende angeordnet. Die Öffnung ist bevorzugt schlitzförmig und weist bevorzugt eine Breite von 2 mm bis 15 mm, besonders bevorzugt 3 mm bis 8 mm auf. Die Vorteile einer schlitzförmigen Öffnung gegenüber anderen Ausführungen ergeben sich vor allem durch ihre einfache Herstellbarkeit. Es sind allerdings auch andere Ausführungsformen der Öffnung denkbar. Es muss dabei nur gewährleistet sein, dass das flüssige Zinn des Metallbads in die Sonde eintreten und an der Referenzelektrode vorbeiströmen kann. Bei halboffenen röhrenförmigen Anoden oder rinnenförmigen Anoden ist eine solche Öffnung nicht notwendig.

Der Festkörperelektrolytzylinder enthält bevorzugt Zirkoniumdioxid, besonders bevorzugt yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid. Daneben kann der Festkörperelektrolytzylinder auch Zirkoniumdioxid und/oder Thoriumdioxid oder mit Calciumoxid, Magnesiumoxid und/oder Yttriumoxid dotiertes Zirkoniumdioxid und/oder Thoriumdioxid enthalten. Zirkoniumdioxid oder Thoriumdioxid dient als Diaphragma und ermöglicht die Wanderung von Sauerstoffionen zwischen der Metallschmelze und dem Referenzmaterial. Der Festkörperelektrolytzylinder ist versiegelt, damit das Referenzmaterial nicht verdampft und nicht mit dem Wasserstoff der Floatbadatmosphäre reagiert. Der Festkörperelektrolytzylinder weist eine Öffnung auf über die Druck aus seinem Inneren entweichen kann.

Das Referenzmaterial enthält ein Metall, bevorzugt Sn, Ni, Cu, Cr und eine Mischung aus diesem Metall und seinem Oxid, bevorzugt Sn/SnO₂, Ni/NiO, Cu/Cu₂O, Cr/CrO. Das Mischungsverhältnis von Metall/Metalloxid beträgt zwischen 95/5 Gewichtsprozenten bis 65/35 Gewichtsprozenten, bevorzugt zwischen 75/25 Gewichtsprozenten bis 85/15 Gewichtsprozenten. Die Referenzelektrode erhält dadurch ein konstantes und genau

definiertes elektrochemisches Potential. Für die Messung der Sauerstoffkonzentration in Zinnbädern von Floatglas-Anlagen wird Sn/SnO₂ als Referenzmaterial bevorzugt, da die Potentialdifferenz bei der für die Zinnoxidabscheidung kritischen Sauerstoffsättigung Null ist.

Die Temperaturmessung erfolgt bevorzugt mittels eines handelsüblichen Thermofühlers, der von einer Schutzhülle aus einem thermostabilen Material umgeben ist. Die Schutzhülle enthält bevorzugt Al₂O₃, ZrO₂, Quarzglas, SiC, SiSiC, Si₃N₄, TiB₂, BN und/oder Gemische davon, besonders bevorzugt Al₂O₃. Das elektrochemische Potential ist temperaturabhängig. Folglich findet die Messung der Temperatur des Zinnbads, um Abweichungen zu vermeiden, räumlich nahe an der Stelle der Potentialmessung statt.

Die röhrenförmige Anode und der Ableitelektrode der Referenzelektrode sind über eine leitfähige Metallpaste mit einem Kontaktdraht verbunden. Die leitfähige Metallpaste wird auf den mit dem Kontaktdraht umwickelten Elektrodenabschnitt aufgetragen und eingebrannt. Dadurch ist die permanente elektrische Kontaktierung zwischen Elektrode und Kontaktdraht gewährleistet.

Die Metallpaste enthält bevorzugt Silber, Gold, Platin, Palladium, Kupfer, Nickel, Mangan, Eisen und/oder Gemische oder Legierungen davon, besonders bevorzugt Silber.

Die Erfindung umfasst des Weiteren ein Verfahren zur Messung der Sauerstoffsättigung in Metallschmelzen mit der erfindungsgemäßen Sonde. In einem ersten Schritt wird die Sonde durch die Einbauöffnung der Floatglasanlage in die Metallschmelze eingetaucht. Dabei tritt das flüssige Metall durch die Öffnung der röhrenförmigen Anode in die Sonde ein. In einem zweiten Schritt wird die Sonde über eine Schraubvorrichtung in der Einbauöffnung befestigt. Dabei kontaktiert die Anode das Floatbad-Casing und wird geerdet. Anschließend wird die erzeugte Spannung zwischen Anode und Referenzelektrode sowie die Temperatur des flüssigen Metalls gemessen. Die Abmaße der Sondenhalterung entsprechen denen der üblichen Thermoelemente, so dass keinerlei bauliche Veränderungen zur Verwendung der erfindungsgemäßen Sonde notwendig sind. Durch Messung der Spannungsdifferenz und der Temperatur kann mittels der Nernst'schen Gleichung der Sauerstoffpartialdruck der Metallschmelze errechnet werden:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p''_{O_2}}}{\sqrt{p'_{O_2}}}$$

- Mit ΔE : gemessene Spannungsdifferenz
 R : Gaskonstante
 T : gemessene Temperatur
 F : Faraday-Konstante
 p'_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck des Bades
 p''_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck der Referenz

Besondere Ausführungen des Messverfahrens beinhalten die Messung der Sauerstoffkonzentration in Zinnbädern von Floatglasanlagen. Die verschiedenen Temperaturbereiche der Anlage liegen bei etwa 600°C bis 1000°C. Die Löslichkeit des Sauerstoffs im flüssigen Zinn ist von der Badtemperatur abhängig. Bei niedrigeren Temperaturen tritt schneller eine Übersättigung der Metallschmelze mit Sauerstoff ein. Besonders am Ende der Anlage mit etwa 600°C ist eine Messung der Sauerstoffkonzentration somit wichtig, weil hier die schnellste Übersättigung mit Sauerstoff eintritt. Die erfindungsgemäße Sonde ermöglicht jedoch eine Überwachung im gesamten Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C.

Die Erfindung umfasst des Weiteren die Verwendung der erfindungsgemäßen Sonde zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen. Die Sonde wird bevorzugt in Metallschmelzen in einem Bad zur Herstellung von Glas, besonders bevorzugt in Zinnbädern in Floatglasanlagen eingesetzt. Die Messung der Sauerstoffkonzentration in Zinnbädern zur Glasherstellung ist von besonderer Bedeutung, da ein zu hoher Sauerstoffgehalt in der Metallschmelze den Produktionsablauf stört. Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze des Sauerstoffs im flüssigen Metall setzt die Bildung von Zinndioxid ein. Dies führt zu gravierenden Glasfehlern. Die erfindungsgemäße Sonde verfügt über eine höhere Thermoschockbeständigkeit und Lebensdauer. Dadurch wird eine ständige in-situ-Messung der Sauerstoffkonzentration erst möglich.

Die erfindungsgemäße Sonde wird so zusammengefügt, dass gemäß der Erfindung die inneren Bauteile nur lose in die äußere röhrenförmige Anode eingesetzt werden. Dadurch ist im bestimmungsgemäßen Betrieb eine Selbst-Zerstörung durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der verschiedenen Bauteile ausgeschlossen. Auch muss in diesem Verfahrensschritt sichergestellt werden, dass keine zinnhaltigen Dämpfe (Sn, SnO, SnS) ins Innere der Sonde gelangen, weil diese die Lebensdauer der Sonde durch Bildung unerwünschter chemischer Verbindungen wesentlich beeinträchtigen würden. Diese unerwünschten chemischen Verbindungen würden innerhalb kurzer Zeit zum Verspröden und Bruch der Kontaktdrähte und zur Zerstörung der Lötkontakte führen. Unter dem Gesichtspunkt einer möglichst langen Einsatzdauer ist der exakte Zusammenbau der Sonde daher sehr wesentlich.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung schränkt die Erfindung in keiner Weise ein.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Ansicht des Sondenaufbaus,

Figur 2 eine schematische Außenansicht der äußeren Kontaktierung der Sonde,

Figur 3 einen Querschnitt A-A' der Sonde in Figur 1,

Figur 4 eine schematische Ansicht der im Floatbad eingesetzten Sonde,

Figur 5 ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 1 zeigt eine schematische Ansicht der erfindungsgemäßen Sonde (15). Die Sonde (15) umfasst eine röhrenförmige Anode (3), eine Referenzelektrode (4) und einen Thermofühler (1), wobei die Referenzelektrode (4) und der Thermofühler (1) innerhalb der röhrenförmigen Anode (3) angeordnet sind. Der Thermofühler (1) ist von einer Schutzhülle (2) umgeben. Die röhrenförmige Anode (3) weist an ihrem unteren Ende eine Öffnung (5) auf, durch die das flüssige Zinn des Zinnbads (6) in die röhrenförmige Anode (3) eintritt. Die Referenzelektrode

(4) enthält eine Ableitelektrode (4.1), die in einen Festkörperelektrolytzylinder (4.2) taucht. Der Festkörperelektrolytzylinder (4.2) ist mit einem Referenzmaterial (4.3, 4.4) gefüllt, das eine Mischung aus Zinn und Zinndioxid (4.3) sowie Zinn (4.4) enthält. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt über zwei Kontaktdrähte (7) und die Erdung (8) über das Floatbad-Casing (11). Da die röhrenförmige Anode (3) und die Ableitelektrode (4.1) der Referenzelektrode (4) beide aus dem gleichen Material bestehen, werden zudem Thermospannungen vermieden. Diese könnten sonst das elektrochemische Potential verfälschen. Des Weiteren weisen die verwendeten Keramikmaterialien eine geringere Dichte auf als das flüssige Metall. Die inneren Bauteile sind nicht fest verbunden, sondern nur lose eingesetzt und schwimmen in der Metallschmelze. Dadurch wird ein Materialbruch bei Wärmeausdehnung, wie er bei fest eingebauten Bauteilen auftritt, vermieden.

Figur 2 zeigt eine schematische Außenansicht der Sonde (15). Die Kontaktierung der röhrenförmigen Anode (3) erfolgt über Einbrennen einer leitfähigen Metallpaste (9) und Umwickeln dieses Anodenabschnitts mit dem Kontaktdraht der Anode (7.1).

Figur 3 zeigt einen Querschnitt der Sonde (15) im Zinnbad (6) entlang der Linie A-A'. Durch die Öffnung (5) der röhrenförmigen Anode (3) tritt flüssiges Zinn ins Innere der röhrenförmigen Anode (3) ein. Der Thermofühler (1) ist von einer Schutzhülle (2) umgeben und kontaktiert das Zinnbad (6) nicht direkt. Der Festkörperelektrolytzylinder (4.2) ist versiegelt und taucht ins Zinnbad (6) ein. Die Ableitelektrode (4.1) taucht ins Innere des Festkörperelektrolytzylinders (4.2) ein und steht in keinem direkten Kontakt zum Zinnbad (6).

Figur 4 zeigt eine schematische Ansicht der erfindungsgemäßen Sonde (15) eingesetzt in einer Floatglasanlage. Die Sonde (15) ist in die Einbauöffnung (13) für Thermoelemente eingepasst, wobei die Potentialmessung über elektrische Anschlüsse (14) erfolgt, während gleichzeitig eine Erdung mit dem Floatbad-Casing (11) besteht. Die inneren Bauteile der Sonde (15) schwimmen frei im Zinnbad (6). Auf der Oberfläche des Zinnbads (6) befindet sich die erstarrende Glasschmelze (10). Die Gasatmosphäre innerhalb des Floatbad-Casings (11) beinhaltet Formiergas (12).

Figur 5 zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens. In einem ersten Schritt wird die Sonde (15) durch die Einbauöffnung (13) der Floatglaslinie in das Zinnbad (6) eingeführt. Daraufhin wird die Sonde (15) zur Erdung (8) mit dem Floatbad-Casing (11) verbunden. In einem letzten Schritt erfolgt die Messung der Temperatur und der erzeugten Spannung.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels zur Messung mit der erfindungsgemäßen Sonde und eines Vergleichsbeispiels zur Messung mit einer Sonde nach dem Stand der Technik näher erläutert.

In zwei Versuchsreihen wurden die Lebensdauer und die Wiederverwendbarkeit der erfindungsgemäßen Sonde und einer Sonde nach dem Stand der Technik bei Messung der Sauerstoffkonzentration in der Zinnschmelze einer Floatglasanlage verglichen.

a) Beispiel 1: Messung der Sauerstoffkonzentration in einer Zinnschmelze mit der erfindungsgemäßen Sonde

Die Sonde (15) wurde am kalten Ende der Floatglasanlage bei einer Temperatur von 600 °C in die Zinnschmelze eingesetzt. Dazu wurde die Sonde (15) durch die Einbauöffnung (13) des Floatbad-Casings (11) in die Anlage eingeführt. Die Sonde (15) wurde dabei zunächst nur ein Stück weit in Anlage eingeschoben, so dass sie das Zinnbad (6) noch nicht berührte. Um einen Thermoschock zu vermeiden wurde die Sonde (15) zunächst kurze Zeit in dieser Position belassen und dann abschnittsweise weiter bis in die Zinnschmelze hinein vorgeschoben. Dadurch konnte sich die Sonde (15) langsam an die Temperatur der Floatbadatmosphäre anpassen. Die eingesetzte Sonde (15) wurde über eine Schraubvorrichtung befestigt, wobei die röhrenförmige Anode (3) mit dem Floatbad-Casing (11) geerdet wurde. Die Temperatur und die erzeugte Spannung wurden über die elektrischen Anschlüsse (14) gemessen.

b) Vergleichsbeispiel 2: Messung der Sauerstoffkonzentration in einer Zinnschmelze mit einer Sonde nach dem Stand der Technik

Eine Sonde vom Modell Continox der Firma Heraeus Electro-Nite wurde wie für die erfindungsgemäße Sonde beschrieben in die Floatglasanlage eingesetzt und die Sauerstoffkonzentration wurde gemessen.

Tabelle 1

	Lebensdauer pro Sonde	Wiedereinsetzbarkeit der Sonde	Thermoschock bei Wiedereinsetzen
Beispiel 1	> 1 Jahr	> 20	0 %
Vergleichsbeispiel 2	10 min. - 1,5 Jahre	durchschnittlich 1,2	80 %

Tabelle 1 zeigt die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Sonde (Beispiel 1) und der Sonde nach dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiel 2) im Vergleich. Die Sonde nach dem Stand der Technik wird häufig schon beim ersten Einsetzen der Sonde in die Anlage durch Thermoschock zerstört, wodurch die kurzen Lebensdauern von einigen Minuten zu Stande kommen. Wenn die nach dem Stand der Technik bekannte Sonde erfolgreich in die Anlage eingesetzt werden konnte wurde in Einzelfällen eine maximale Lebensdauer von bis zu 1,5 Jahren erreicht. Die erfindungsgemäße Sonde konnte in allen Fällen erfolgreich in die Anlage eingesetzt werden ohne dass ein Thermoschock auftrat. Die maximale Lebensdauer der erfindungsgemäßen Sonde ist jedoch noch nicht bekannt, da es bisher zu keinerlei Ausfällen der Sonde kam. Die erfindungsgemäße Sonde wurde insgesamt bereits 20 Mal von Raumtemperatur auf die Floatbadtemperatur von 600 °C erhitzt ohne dass eine Beschädigung der Sonde auftrat. Die erfindungsgemäße Sonde kann demnach auch über 20 Mal wiederverwendet werden, während die Sonde nach dem Stand der Technik beim Wiedereinsetzen in 80% der Fälle zerstört wird. Durch die mehrfache Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Sonde ist diese wesentlich kostengünstiger. Aufgrund der in vielen Fällen kurzen Lebensdauer der nach dem Stand der Technik bekannten Sonde ist die Langzeit-Überwachung der Sauerstoffkonzentration mit dieser Sonde schwierig.

Eine kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration der Zinnschmelze ist enorm wichtig, da andernfalls eine Störung erst sehr spät bemerkt wird wenn bereits Produktionsfehler im fertigen Produkt auftreten. Die seit dem Auftreten der Störung produzierten Scheiben müssen aufgrund solcher Produktionsfehler verworfen werden.

Dadurch entstehen immense Kosten. Die erfindungsgemäße Sonde ist unempfindlich gegen Thermoschock und erleichtert so eine Langzeit-Messung der Sauerstoffkonzentration. Eine solche ständige Überwachung der Sauerstoffkonzentration ermöglicht ein schnelles Auffinden der Störung. Die erfindungsgemäße Sonde ist für die verschiedenen Temperaturbereiche der Anlage von 600°C bis 1000°C geeignet. Somit können mehrere Sonden entlang der Anlage eingesetzt werden. Dadurch kann die Störung nicht nur sehr schnell aufgefunden werden, sondern auch der Anlagenabschnitt in dem die Störung vorliegt lokalisiert werden. Eine derartige Überwachung ist aufgrund der oft kurzen Lebensdauer der nach dem Stand der Technik bekannten Sonden bisher schwierig. Ein frühzeitiges Auffinden ist jedoch besonders aufgrund der langen Abklingzeiten der Störung wichtig. Die Störung sollte frühzeitig entdeckt werden, damit nur eine möglichst geringe Menge Sauerstoff in die Anlage eindringt. Wenn die Störung früher entdeckt wird kann auch das entstandene Leck schneller abgedichtet werden. Dadurch ist die Gesamtmenge an eingetretenem Sauerstoff geringer und die Störung klingt schneller ab. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Sonde lassen sich somit auch die Produktionskosten durch Verkürzung des Produktionsausfalls bei Störfällen senken.

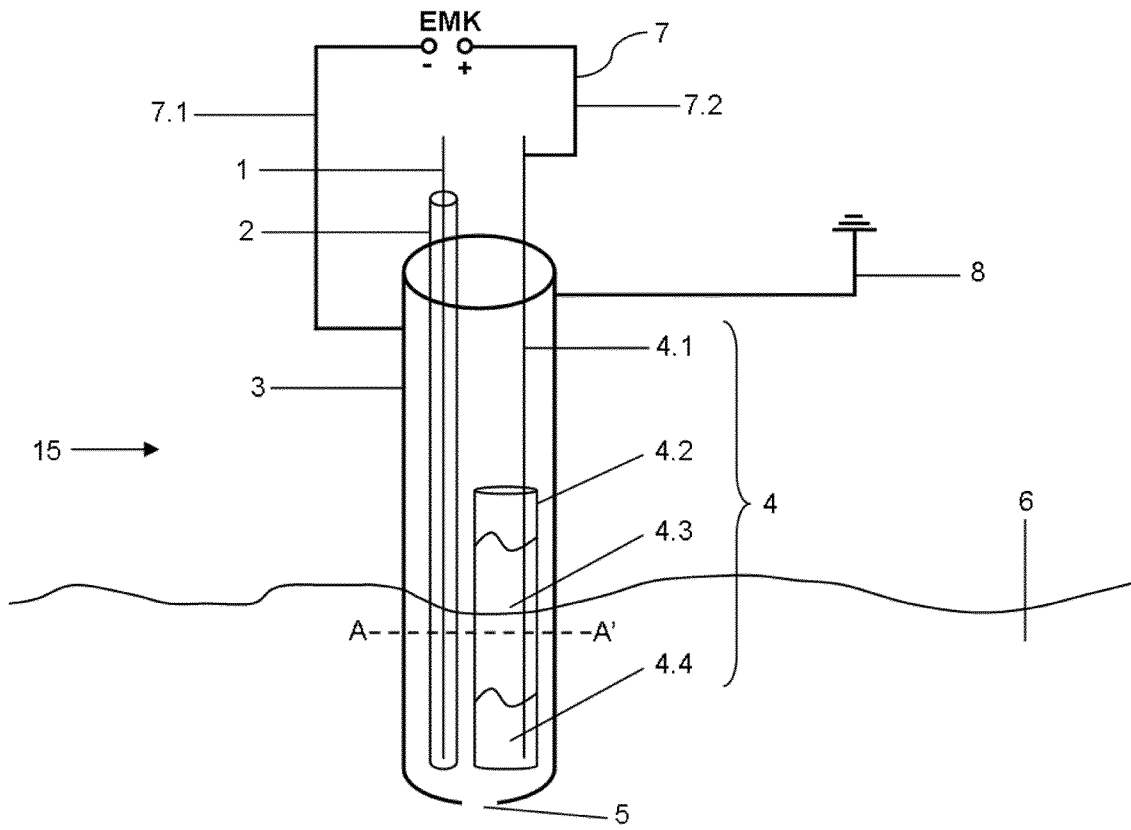
Bezugszeichenliste

- 1 Thermofühler
- 2 Schutzhülse
- 3 röhrenförmige Anode
- 4 Referenzelektrode
 - 4.1 Ableitelektrode
 - 4.2 Festphasenelektrolytzylinder
 - 4.3 Sn/SnO₂
 - 4.4 Sn
- 5 Öffnung
- 6 Zinnbad
- 7 Kontaktdrähte
 - 7.1 Kontaktdraht Anode
 - 7.2 Kontaktdraht Kathode
- 8 Erdung
- 9 Metallpaste
- 10 Glasschmelze
- 11 Floatbad-Casing
- 12 Formiergas
- 13 Einbauöffnung
- 14 elektrische Anschlüsse
- 15 Sonde
- A-A' Schnittlinie

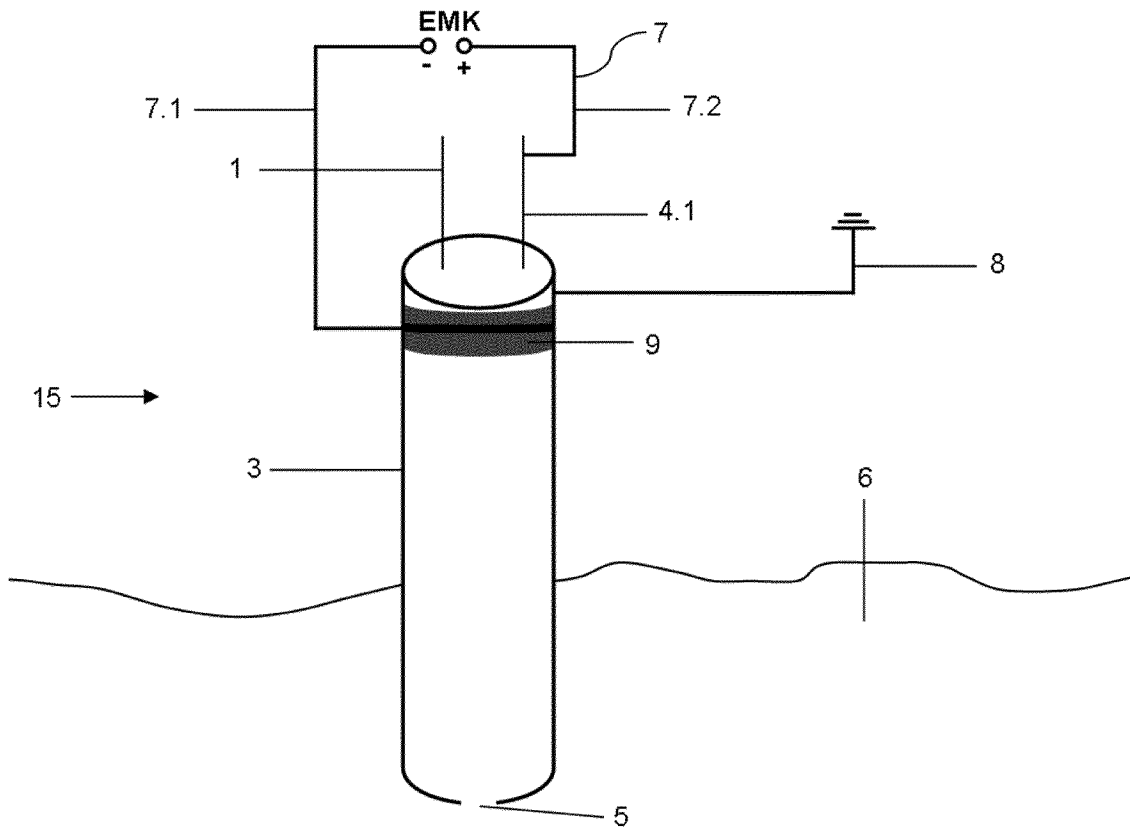
Patentansprüche

1. Sonde zur kontinuierlichen Messung der Sauerstoffsättigung in Metallschmelzen, umfassend:
 - a) eine röhrenförmige Anode (3) mit mindestens einer Öffnung (5) zur Aufnahme von flüssigem Metall aus einem Metallbad (6),
 - b) eine innerhalb der röhrenförmigen Anode (3) angeordnete Referenzelektrode (4) umfassend eine Ableitelektrode (4.1), welche in einen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolytzylinder (4.2) eintaucht, wobei der Festkörperelektrolytzylinder (4.2) mit einem Referenzmaterial (4.3, 4.4) gefüllt ist,
 - c) einen innerhalb der röhrenförmigen Anode (3) angeordneten Thermofühler (1) und
 - d) wobei die röhrenförmige Anode (3) und die Ableitelektrode (4.1) Siliciumcarbid enthalten.
2. Sonde nach Anspruch 1, wobei die röhrenförmige Anode (3) entlang der Längsachse einen oder mehrere Schlitze aufweist, die bevorzugt 5 % bis 70 %, besonders bevorzugt 10 % bis 50 %, des Umfangs der röhrenförmigen Anode (3) einnehmen.
3. Sonde nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Öffnung (5) sich am unteren Ende der röhrenförmigen Anode (3) befindet.
4. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Öffnung (5) schlitzförmig ausgebildet ist.
5. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Öffnung (5) eine Breite von 2 mm bis 15 mm, bevorzugt 3 mm bis 8 mm, aufweist.
6. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die röhrenförmige Anode (3) und/oder die Ableitelektrode (4.1) siliciumdotiertes Siliciumcarbid enthält.
7. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Festkörperelektrolytzylinder (4.2) Zirkoniumdioxid, bevorzugt yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid enthält.

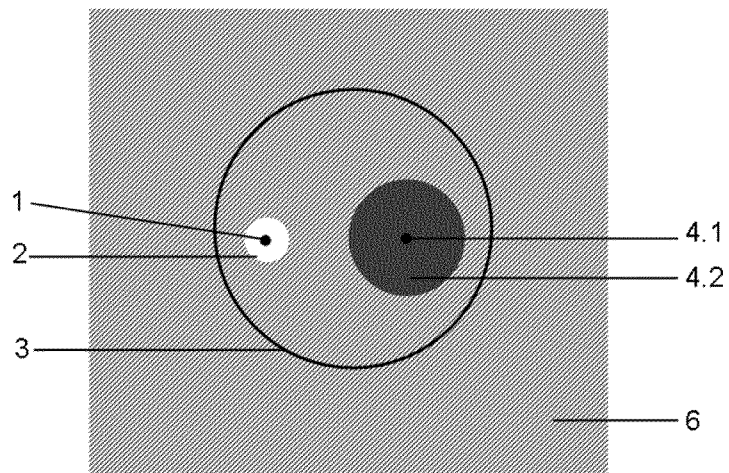
8. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Referenzmaterial (4.3, 4.4) ein Metall (4.4), bevorzugt Sn, Ni, Cu, Cr und ein Metall/Metalloxid-Gemisch (4.3), bevorzugt Sn/SnO₂, Ni/NiO, Cu/Cu₂O, Cr/CrO enthält.
9. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Thermofühler (1) von einer Schutzhülle (2) umgeben ist.
10. Sonde nach Anspruch 9, wobei die Schutzhülle (2) Al₂O₃, ZrO₂, Quarzglas, SiC, SiSiC, Si₃N₄, TiB₂, BN und/oder Gemische davon enthält.
11. Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die röhrenförmige Anode (3) und/oder die Ableitelektrode (4.1) über eine leitfähige Metallpaste (9) mit einem Kontaktdraht (7.1, 7.2) verbunden sind.
12. Sonde nach Anspruch 11, wobei die Metallpaste (9) Silber, Gold, Platin, Palladium, Kupfer, Nickel, Mangan, Eisen und/oder Gemische oder Legierungen davon enthält.
13. Verfahren zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen mit einer Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Sonde (15) in das flüssige Metall eingetaucht wird, die Sonde (15) über eine Schraubvorrichtung in der Einbauöffnung (13) befestigt wird und dabei zur Erdung (8) mit dem Floatbad-Casing (11) verbunden wird und die erzeugte Spannung zwischen röhrenförmiger Anode (3) und Referenzelektrode (4) sowie die Temperatur des flüssigen Metalls gemessen werden.
14. Verwendung einer Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Metallschmelzen, bevorzugt Metallschmelzen in einem Bad zur Herstellung von Glas, besonders bevorzugt Zinnbäder in Floatglasanlagen.



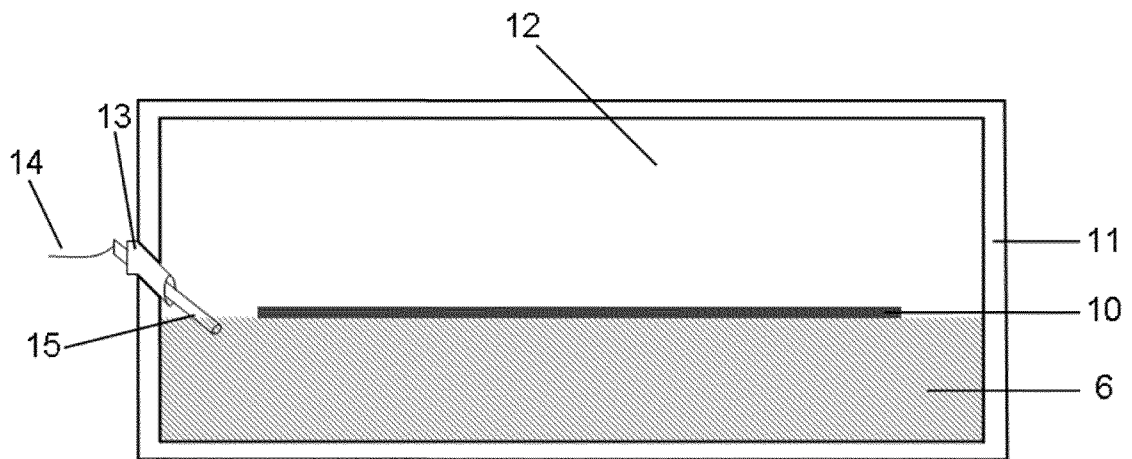
FIGUR 1



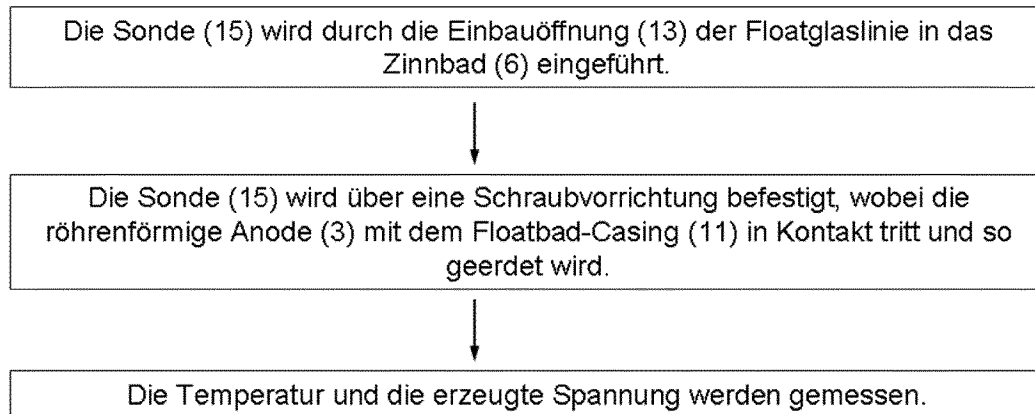
FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4



FIGUR 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N27/411 G01N33/20
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 312 285 A (KAWASO ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 22 October 1997 (1997-10-22) page 5, paragraph 5 - page 6, paragraph 1 figures -----	1-14
Y	US 3 642 599 A (FRANZ HENRY W) 15 February 1972 (1972-02-15) column 2, line 49 - column 3, line 23 figures -----	1-14
A	GB 1 360 962 A (INT METALS LTD METALLURG HOBOK) 24 July 1974 (1974-07-24) page 2, line 85 - line 89 -----	1-14
A	US 7 335 287 B2 (JONES IVOR W [GB] ET AL) 26 February 2008 (2008-02-26) column 4, line 51 - line 63 -----	1-14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 1 March 2013	Date of mailing of the international search report 12/03/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Baranski, Jörg
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052201

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 55 156 A5 (GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER EISENHÜTTENTECHNIK M.B.H.) 5 April 1967 (1967-04-05) figure 1 column 2, line 15 - column 3, line 57 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/052201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2312285	A	22-10-1997	GB 2312285 A 22-10-1997
			JP 3073926 B2 07-08-2000
			JP 9288081 A 04-11-1997
			TW 475064 B 01-02-2002

US 3642599	A	15-02-1972	NONE

GB 1360962	A	24-07-1974	AU 467881 B2 18-12-1975
			AU 5159673 A 01-08-1974
			GB 1360962 A 24-07-1974
			JP 48088994 A 21-11-1973
			JP 57043866 B 17-09-1982
			US 3864231 A 04-02-1975

US 7335287	B2	26-02-2008	AT 346289 T 15-12-2006
			AU 2002253286 B2 14-12-2006
			BR 0208478 A 09-03-2004
			CA 2441191 A1 10-10-2002
			CN 1500210 A 26-05-2004
			DE 60216249 T2 21-06-2007
			EP 1373879 A1 02-01-2004
			ES 2276930 T3 01-07-2007
			JP 4081375 B2 23-04-2008
			JP 2004523766 A 05-08-2004
			MX PA03008553 A 07-03-2005
			TW I223066 B 01-11-2004
			US 2004084328 A1 06-05-2004
			WO 02079772 A1 10-10-2002
			ZA 200306998 A 08-09-2004

DD 55156	A5	05-04-1967	AT 267912 B 27-01-1969
			BE 679184 A 16-09-1966
			DD 55156 A5 05-04-1967
			DE 1300709 B 07-08-1969
			FR 1474360 A 24-03-1967
			GB 1109032 A 10-04-1968
			LU 50856 A 07-06-1966
			NL 133730 C 05-03-2013
			NL 6604278 A 10-10-1966
			SE 332086 B 25-01-1971
			US 3468780 A 23-09-1969

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N27/411 G01N33/20
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 2 312 285 A (KAWASO ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Seite 5, Absatz 5 - Seite 6, Absatz 1 Abbildungen -----	1-14
Y	US 3 642 599 A (FRANZ HENRY W) 15. Februar 1972 (1972-02-15) Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 23 Abbildungen -----	1-14
A	GB 1 360 962 A (INT METALS LTD METALLURG HOBOK) 24. Juli 1974 (1974-07-24) Seite 2, Zeile 85 - Zeile 89 -----	1-14
A	US 7 335 287 B2 (JONES IVOR W [GB] ET AL) 26. Februar 2008 (2008-02-26) Spalte 4, Zeile 51 - Zeile 63 -----	1-14
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baranski, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 55 156 A5 (GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER EISENHÜTTENTECHNIK M.B.H.) 5. April 1967 (1967-04-05) Abbildung 1 Spalte 2, Zeile 15 - Spalte 3, Zeile 57 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
GB 2312285	A	22-10-1997	GB 2312285 A	22-10-1997
			JP 3073926 B2	07-08-2000
			JP 9288081 A	04-11-1997
			TW 475064 B	01-02-2002

US 3642599	A	15-02-1972	KEINE	

GB 1360962	A	24-07-1974	AU 467881 B2	18-12-1975
			AU 5159673 A	01-08-1974
			GB 1360962 A	24-07-1974
			JP 48088994 A	21-11-1973
			JP 57043866 B	17-09-1982
			US 3864231 A	04-02-1975

US 7335287	B2	26-02-2008	AT 346289 T	15-12-2006
			AU 2002253286 B2	14-12-2006
			BR 0208478 A	09-03-2004
			CA 2441191 A1	10-10-2002
			CN 1500210 A	26-05-2004
			DE 60216249 T2	21-06-2007
			EP 1373879 A1	02-01-2004
			ES 2276930 T3	01-07-2007
			JP 4081375 B2	23-04-2008
			JP 2004523766 A	05-08-2004
			MX PA03008553 A	07-03-2005
			TW I223066 B	01-11-2004
			US 2004084328 A1	06-05-2004
			WO 02079772 A1	10-10-2002
			ZA 200306998 A	08-09-2004

DD 55156	A5	05-04-1967	AT 267912 B	27-01-1969
			BE 679184 A	16-09-1966
			DD 55156 A5	05-04-1967
			DE 1300709 B	07-08-1969
			FR 1474360 A	24-03-1967
			GB 1109032 A	10-04-1968
			LU 50856 A	07-06-1966
			NL 133730 C	05-03-2013
			NL 6604278 A	10-10-1966
			SE 332086 B	25-01-1971
			US 3468780 A	23-09-1969
