



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1003658A3

INDIENINGSNUMMER : 8901406

Internat. klassif.: G01N

Datum van verlening : 12 Mei 1992

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooiën inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooiën, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 28 December 1989 te 10u45

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : **STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE S.C.K.**
Seny Park Charles Lemairestraat 1, 1160 BRUSSEL(BELGIE)

vertegenwoordigd door : **DEBRABANDERE René, BUREAU DE RYCKER, Arenbergstraat, 13 - B 2000 ANTWERPEN.**

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen, voor : **WERKWIJZE VOOR HET METEN VAN EEN GASGEHALTE VAN VLOEIBAAR METAAL EN DAARBIJ GEBRUIKTE SONDE.**

UITVINDER(S) : De Schutter François J.E., Wilders 51, 2440 Geel (BE); Dekeyser Jacky C., Schansstraat 11, 3910 Neerpelt (BE); Luyten Jan R., M. Noéstraat 119, 3054 Vaalbeek (BE); de Burbure de Wesembeek Stéphane P.M.T., Tramstraat 482, 1933 Sterrebeek (BE)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooierbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van juistheid van de beschrijving der uitvindingen en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 12 Mei 1992
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L
Directeur.

Werkwijze voor het meten van een gasgehalte van vloeibaar metaal en daarbij gebruikte sonde.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het meten van een gasgehalte van vloeibaar metaal, volgens dewelke men een sonde, die een buis bevat die op haar dompeleinde afgesloten is door een poreus keramisch membraan dat doorlatend is voor het te meten gas maar ondoorlatend is voor het vloeibaar metaal, in welke buis men een vacuüm zuigt, in het vloeibare metaal brengt zodat het poreuze membraan ondergedompeld is en men, na het kreëren van het vacuüm en het onderdompelen, de druk van het te meten gas in de buis meet.

De eigenschappen van een metaal worden in het algemeen beïnvloed door de aanwezigheid van gassen in het vloeibare metaal. Gas opgelost in het vloeibare metaal kan vrijkomen gedurende de stolling en gasbellen in de ingots en gietelingen veroorzaken. Opgelost gas kan tijdens de

verdere behandeling van het metaal ook poriën en scheuren veroorzaken.

Vandaar dat het gebruikelijk is van tijd tot tijd het gasgehalte, bij voorbeeld het waterstofgehalte, van een bad vloeibaar metaal te meten. Het is bekend hiervoor gebruik te maken van een sonde met een poreus keramisch membraan waardoorheen het te meten gas diffundeert.

Bij bekende werkwijzen van deze soort, die meestal gebruikt worden voor het meten van het waterstofgehalte, pompt men een drijfgas in gesloten kring over de sonde. Het drijfgas zal het te meten gas uit het vloeibaar metaal opnemen waarna het drijfgas geanalyseerd wordt. Dergelijke werkwijzen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooien nrs 2 861 450 en 4 624 128 en in het Europese octrooi nr 238 054. Door de noodzaak een drijfgas rond te sturen zijn deze werkwijzen relatief ingewikkeld. De apparaten vergen vrij veel en lange leidingen met het gevaar dat de lucht uit de atmosfeer in de leidingen binnendringt en foutieve meetresultaten veroorzaakt.

In een werkwijze van het hier bedoelde type wordt het gebruik van een drijfgas vermeden maar wordt in de sonde een vacuüm gecreëerd. Het te meten gas diffundeert doorheen het poreus keramisch membraan in de ruimte waar

vacuüm heerst en het volstaat de druk in deze ruimte te meten om het gas gehalte te kennen. De druk van het gas komt immers overeen met de partieeldruk van dit gas in het vloeibare metaal.

Een werkwijze van deze soort is bekend uit het Amerikaanse octrooi nr 4 331 023. Dit octrooi betreft in het bijzonder het meten van het waterstofgehalte van een bad vloeibaar tin waarop gegoten glas wordt gekoeld en in bladen wordt gevormd. Het keramisch membraan heeft de vorm van een op een einde gesloten buis die met het andere einde aansluit op een metalen buis die verschuifbaar in een huls is aangebracht. Na het onderdompelen van het membraan wordt door heel de buis een vacuüm gezogen waarna de buis afgesloten wordt en de druk in de buis wordt gemeten.

Met deze werkwijze kan het gehalte evenwel niet snel worden afgelezen na het dompelen van de sonde aangezien na dit dompelen nog het vacuüm moet getrokken worden. Daarenboven kunnen bij het onderdompelen van het keramisch membraan uit dit membraan gassen vrijkomen gezien het membraan vrij snel op hoge temperatuur gebracht wordt. Deze gassen kunnen de meting nadelig beïnvloeden en moeten eerst weggezogen worden.

-4-

De uitvinding heeft tot doel deze nadelen te verhelpen en een werkwijze voor het meten van een gasgehalte van vloeibaar metaal van het voornoemde type te verschaffen die een zeer nauwkeurige en snelle meting toelaat.

Tot dit doel dompelt men een sonde in het metaal waarvan ten minste het poreuze membraan aan de buitenkant gasdicht afgeschermd is door een kap die in het vloeibare metaal smelt en creëert men het vacuüm binnen de kap.

Door de aanwezigheid van de kap hoeft men het vacuüm niet noodzakelijk na het indompelen van het keramisch membraan aan te brengen maar kan men dit vacuüm evengoed voor het dompelen aanbrengen. In dit laatste geval is het zelfs mogelijk de sonde vooraf te behandelen zodat eventuele gassen, die vrij zouden komen uit het keramisch materiaal of andere delen van de sonde, tijdens het dompelen in het vloeibare metaal, reeds vooraf verwijderd zijn.

Bij voorkeur creëert men trouwens het vacuüm in de buis voor het dompelen van de sonde in het metaal.

Het is voordelig het vacuüm binnen de kap te creëren door via de buis en dus doorheen het poreuze membraan te zuigen.

In een doelmatige uitvoeringsvorm van de uitvinding verwarmt men de sonde voor het dompelen en pompt men de daarbij uit het materiaal van de sonde in de buis vrijgekomen gassen weg.

Aangezien de gassen verwijderd zijn voor de eigenlijke meting kunnen deze de meting niet storen of vertragen. Tijdens het meten treedt in de buis nog enkel het te meten gas binnen dat uit het metaal diffundeert doorheen het poreuze membraan.

Bij voorkeur houdt men de sonde bij deze verwarming op een temperatuur hoger dan 150 graden Celcius gedurende ten minste 15 uren.

De hiervoor beschreven werkwijze is bijzonder geschikt voor het meten van het waterstofgehalte van een vloeibaar non-ferro metaal.

De uitvinding heeft ook betrekking op een sonde die bijzonder geschikt is voor het toepassen van de werkwijze volgens één van de vorige uitvoeringsvormen, welke sonde een buis bevat die op haar dompeleinde afgesloten is door een keramisch membraan, en die daardoor gekenmerkt is dat ze een kap bevat, die smeltbaar is het vloeibare metaal waarvan een gasgehalte dient gemeten te worden, welke kap

-6-

ten minste het membraan aan de buitenkant gasdicht afschermt zodat binnen de kap een ruimte gevormd wordt waarin vacuüm kan worden gecreëerd.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding bevat de sonde een lichaam waaraan de kap met haar open einde bevestigd is, welk lichaam samen met de kap de voornoemde ruimte vormt waarin vacuüm kan worden gecreëerd en waarin ten minste het membraan is gelegen.

Doelmatig sluit het lichaam aan op een buis die de hogergenoemde door het membraan afgesloten buis omringt en op haar van het lichaam verwijderde einde, rond de laatstgenoemde buis afgesloten is.

Ook de buis waarop het membraan aansluit is bij voorkeur voor gebruik gesloten waarbij een vacuüm heerst in deze buis en dus ook binnen de kap en het membraan.

De sonde is dan klaar voor gebruik en kan in deze toestand geruime tijd bewaard worden. Bij de meting moet geen vacuüm meer gecreëerd worden. Het volstaat de buis waarop het membraan aangesloten is aan te sluiten op een drukmeter en de sonde in het vloeibaar metaal te dompelen.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding heeft het membraan de vorm van een buis die op één einde gesloten is.

Een geschikt materiaal voor het membraan is aluminium oxyde.

De buis die door het membraan afgesloten is is bij voorkeur van metaal vervaardigd.

De verbinding van deze metalen buis aan het keramisch membraan dient voldoende lang, namelijk ten minste vijf minuten, bestand te zijn tegen de hoge temperatuur van het metaal waarin de sonde wordt ondergedompeld en dient ook bestand te zijn tegen de thermische schok die bij het onderdompelen ontstaat.

De metalen buis en het keramisch membraan zijn bij voorkeur ook aan elkaar gelast.

Andere bijzonderheden en voordelen van de uitvinding zullen blijken uit de hier volgende beschrijving van een werkwijze voor het meten van een gasgehalte van vloeibaar metaal en van een daarbij gebruikte sonde, volgens de uitvinding.

Deze beschrijving wordt enkel als voorbeeld gegeven en beperkt de uitvinding niet.

De verwijzigingscijfers betreffen de hieraantoegevoegde tekeningen.

Figuur 1 is een zicht van een inrichting gebruikt voor het meten van een gasgehalte van vloeibaar metaal volgens de uitvinding.

Figuur 2 stelt een dwarse doorsnede voor van de sonde uit de inrichting uit figuur 1, maar op een grotere schaal getekend.

Figuur 3 stelt een doorsnede voor van een gedeelte uit de sonde uit figuur 2 maar met betrekking op een andere uitvoeringsvorm van de sonde.

Figuur 4 stelt een doorsnede voor van het gedeelte uit figuur 3, maar met betrekking op een nog andere uitvoeringsvorm van de sonde volgens de uitvinding.

In de verschillende figuren hebben dezelfde verwijzigingscijfers betrekking op dezelfde elementen.

Voor het meten van het waterstofgehalte van vloeibaar aluminium volgens de uitvinding maakt men gebruik van een inrichting zoals voorgesteld in figuur 1.

Deze inrichting bevat een sonde 1 die zelf in hoofdzaak bestaat uit een keramisch membraan 2 en een aluminium kap 3 die het membraan gasdicht omringt.

Het membraan 2 is bevestigd op het onderste einde van een opstaande binnenste buis 4 terwijl de kap 3 bevestigd is op het onderste einde van een buitenste buis 5 die de binnenste buis 4 omringt. Een afdichting 6 sluit het bovenste einde van de buis 5, rond de binnenste buis 4, gasdicht af.

Een einde van het T-vormige bovenste einde van de binnenste buis 4 sluit aan op een absolute drukmeter 7. Deze drukmeter 7 is op zijn beurt aangesloten op een afleesapparaat 8 en een registreerapparaat.

Het andere einde van het T-vormige bovenste einde van de binnenste buis 4 sluit door middel van een koppeling 9 aan op een buisgedeelte 10 waarin een kraan 11 gemonteerd is. Dit buisgedeelte 10 is op zijn beurt door middel van een soepele leiding 12 in verbinding gesteld met een vacuumpomp 13.

Zoals in detail blijkt uit figuur 2, is de buitenste buis 5 onderaan van een verdikt lichaam 14 voorzien dat uitwendig van een schroefdraad voorzien is. De buis 5 en het lichaam 14 vormen één geheel van roestvast staal.

Over het lichaam 14 is een holle moer 15 geschroefd. Deze moer 15 duwt een klemring 16 tegen het lichaam 14 en het bovenste einde van de kap 3. Het einde is van een groefje 17 voorzien waarin de klemring 16 binnendringt.

De kap 3 heeft de vorm van een buis die aan één einde gesloten is. De kap 3 dient bij het dompelen van de sonde in het vloeibare aluminium te smelten en is daarom bij voorkeur van hetzelfde metaal vervaardigd als het metaal waarvan het gasgehalte dient gemeten te worden, en is dus in dit geval van aluminium.

Het membraan 2 is van poreus keramisch materiaal vervaardigd dat waterstof uit het vloeibare aluminium doorlaat maar het vloeibare aluminium zelf niet doorlaat.

Het membraan 2 bestaat in hoofdzaak uit aluminiumoxyde en bezit een gemiddelde poriëndiameter tussen 10 en 20 micrometer, met een maximum poriëndiameter van 40 micrometer.

Om enerzijds deze grote poriëndiameter te verkrijgen en anderzijds toch voldoende mechanische sterkte aan het membraan 2 te geven vervaardigt men dit membraan uitgaande van een poeder met een bimodale deeltjesgrootteverdeling. Men mengt een fraktie met relatief grove deeltjes, die moeten zorgen voor de gewenste poriënverdeling, met een tweede fraktie van fijnere deeltjes die goed sinterbaar zijn en met een bindmiddel zoals een bindmiddel bekend onder de merknaam ACRAWAX. Men perst vervolgens het poeder koud isostatisch onder gebruik van smeermiddelen zoals polyvinylalcohol (PVA) en polyethyleenglycol (PEG). Men sintert vervolgens gedurende ongeveer twee uur het geperste mengsel bij een temperatuur van rond de 1600 graden Celsius bijvoorbeeld 1650 graden Celsius.

Belangrijk voor de kwaliteit van het membraan zijn de verhouding van de twee frakties, de grootte van de grootste deeltjes, de gebruikte persdruk, het bindmiddel en het materiaal van de poeders.

Voor het vervaardigen van een membraan met een poriëndiameter gaande van 5 tot 25 micrometer en met een gemiddelde van 8 micrometer, mengt men 68 procent van een aluminiumoxyde met een korelgrootte tussen 125 en 250 micrometer, in de handel onder het merk ZPS 402, met 22 procent van een fijner aluminiumoxyde, in de handel onder

het merk CS 400/M en 10 procent ACRAWAX. Als smeermiddel gebruikt men één procent PVA en vijf procent PEG. Men perst het mengsel met een druk van 1,5 ton per vierkante meter en sintert het op 1620 graden Celsius.

De binnenste buis 4 is van roestvast staal vervaardigd. De verbinding van het membraan 2 aan deze buis 4 dient voldoende lang, dit is ten minste vijf minuten, bestand te zijn tegen de temperatuur van het vloeibare aluminium waarin de sonde zal gedompeld worden. Deze verbinding moet ook bestand zijn tegen de thermische schok die bij het dompelen ontstaat. Er moet ook rekening gehouden worden met de verschillende uitzettingscoëfficiënten van het keramisch materiaal en het roestvast staal. Vandaar dat men het membraan 2 aan de buis 4 vastmaakt door solderen en onder gebruik van een tussenring met ongeveer dezelfde uitzettingscoëfficiënt als het keramisch materiaal.

In de uitvoeringsvorm volgens figuur 2, eindigt de binnenste buis 4 onderaan in een kapje 18, waarin het bovenste open einde van het membraan 2 past. Tussen het bovenste einde van het membraan 2 en de bodem van het kapje 18 is een niobium ring 19 geplaatst. Deze ring is door middel van een Ti/V/Zr soldeersel 20 terzelfder tijd aan het membraan 2 en aan de wand van het kapje 18 vastgelast. Doelmatig is het soldeersel samengesteld uit

55 % Zr, 19% Ti en 26% V. Het solderen gebeurt in één bewerking bij temperaturen tussen 1200 en 1300 graden Celsius onder een vacuüm van ten minste $1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar. Men verwarmt bij voorkeur het geheel gedurende ongeveer één uur en houdt de materialen ongeveer één minuut op de soldeertemperatuur waarna men de materialen afkoelt gedurende ongeveer een half uur.

De figuren 3 en 4 hebben betrekking op andere uitvoeringsvormen van de verbinding met soldeersel tussen het membraan 2 en de binnenste buis 4. In deze figuren zijn enkel dit membraan 2, het onderste gedeelte van de buis 4 en de verbinding tussen beide onderdelen voorgesteld.

De uitvoeringsvorm volgens figuur 3 verschilt van de uitvoeringsvorm van figuur 2 doordat het onderste gedeelte van de binnenste buis 4 geen kapje vormt. De niobiumring 19 steekt met een gedeelte in de buis 4 en bevindt zich voor de rest tussen de buis en de uiterste rand van het membraan 2. De ring van soldeersel 20 waarmee de niobiumring 19 aan het membraan 2 gesoldeerd is zoals bij de uitvoeringsvorm van figuur 2 kan in dit geval niet voor de verbinding met de buis 4 zorgen. De ring 19 is aan de buis 4 gesoldeerd door een tweede ring 21 van het

soldeermiddel in de handel bekend onder de merknaam MICROBRASS.

De uitvoeringsvorm volgens figuur 4 verschilt van de uitvoeringsvorm volgens figuur 2 doordat geen gebruik gemaakt wordt van een niobiumring. Het onderste einde van de buis 4, dat scherp uitloopt, is uitsluitend door de ring van het voornoemde soldeermateriaal 20 aan het membraan 2 vastgesoldeerd.

Ook bij de uitvoeringsvorm volgens figuren 3 en 4 geschiedt het solderen onder dezelfde voorwaarden als bij de uitvoeringsvorm volgens figuur 2.

Om het waterstofgehalte van het vloeibaar aluminium te meten, plaatst men de kraan 11 in open stand en zuigt men met behulp van de vacuümpomp 13 in de binnenste buis 4 in het membraan 2. Dit laatste is mogelijk doordat het membraan 2 volledig omgeven is door de kap 3 en het lichaam 14 en de afgesloten buitenste buis 5. Doorheen het membraan 2 wordt dus eveneens vacuüm, in de laatstgenoemde ruimte gevormd door de laatstgenoemde elementen gezogen.

Het onder vacuüm brengen van de sonde 1 gebeurt dus voor de eigenlijke meting zodat de sonde onmiddellijk klaar is voor het meten. Het is zelfs mogelijk de sonde 1 met

eventueel de buizen 4 en 5 eraan, vooraf onder vacuüm te brengen vooraleer het geheel te monteren in de meetinrichting zoals voorgesteld in figuur 1. De sonde 1 kan dus lange tijd onder vacuüm bewaard worden en zelfs als dusdanig in de handel gebracht worden.

Het is zelfs aanbevolen de sonde 1 voor de meting aan een thermische voorafbehandeling te onderwerpen om vocht en andere gassen die uit het materiaal van de sonde 1 zouden kunnen vrijkomen tijdens het onderdompelen, te verwijderen, om zo te vermijden dat dit vocht of deze gassen een storende invloed op de meting zouden hebben.

Men heeft bijgevolg de volledige sonde 1 op een temperatuur van ongeveer 200 graden Celsius gedurende ongeveer 24 uren gebracht. De daarbij vrijgekomen gassen werden met behulp van de vacuümpomp 13 afgezogen en door deze pomp, op een niet in de figuur 1 voorgestelde manier, naar een analyse apparaat gestuurd.

Daarbij werd vastgesteld dat vooral de eerste 15 uur relatief veel vocht vrijkwam. Na 24 uur komt geen vocht of kwamen geen andere gassen meer vrij. Dergelijke gassen kwamen ook niet vrij door achteraf de temperatuur tot 500 graden Celsius te verhogen. Aangenomen werd dat een verwarming op 200 graden Celsius gedurende 24 uur

voldoende is om alle vocht en gassen uit de sonde te verwijderen.

Uiteraard kan de voorbehandeling van de sonde 1 los van de inrichting voorgesteld in figuur 1 en dus voor de montage van de sonde 1 in deze inrichting, plaatsvinden. De sonde blijft droog zolang het vacuüm bewaard wordt.

Voor het meten sluit men de kraan 11 en dompelt men de sonde 1 in het vloeibare aluminium.

De kap 3 smelt en het vloeibare aluminium komt in contact met het membraan 2. Waterstof diffundeert uit het vloeibare aluminium doorheen het membraan 2 tot in de ruimte binnen het membraan 2 en in de buis 4 een evenwichtsdruk heerst die overeenkomt met de partiële druk van de waterstof in het aluminium.

Met behulp van de meter 7 meet men de druk in de binnenste buis 4 en in het membraan 2. Uit deze gemeten druk kan men onmiddellijk de waterstofconcentratie van het aluminium afleiden.

De gemeten druk wordt geregistreerd door middel van de registreerinrichting.

Andere gassen dan waterstof komen uit het aluminium niet vrij. Enkel waterstof is in aluminium in vrije vorm aanwezig. Andere niet metalische verontreiniging zoals zuurstof, stikstof, koolstofmonoxyde of koolstofdioxide zijn enkel aanwezig onder de vorm van chemische verbindingen.

Ten einde te beletten dat gassen die zich boven het vloeibare aluminium bevinden, in de buis 4 zouden kunnen binnentreden, moet de hele konstruktie die ondergedompeld is, met uitzondering van de kap 3 en het membraan 2, van een materiaal vervaardigd zijn dat vrij traag oplost of smelt in het vloeibare aluminium. Vandaar dat de buizen 4 en 5, het lichaam 14 en het kapje 18 van roestvast staal vervaardigd zijn terwijl ook de soldeersels 20 en 21 bestand zijn tegen de temperatuur van het vloeibare aluminium.

De hiervoor beschreven werkwijze laat een zeer snelle meting toe. Het vacuüm kan vooraf gecreëerd worden binnen het membraan 2 zodat praktisch onmiddellijk na het wegsmelten van de kap 9 de drukmeting kan plaatsvinden.

De sonde 1 kan niet alleen vooraf onder vacuüm gebracht worden maar kan ook vooraf geconditioneerd worden, dit wil zeggen dat eventuele gassen die uit de sonde zelf bij het

dompelen in het vloeibare aluminium zouden vrijkomen, door een thermische behandeling vooraf kunnen vrijgemaakt, afgezogen en eventueel geanalyseerd worden. Ook dit zorgt voor een snelle en nauwkeurige meting.

De thermische schok die optreedt bij het dompelen van de sonde 1 in het vloeibare aluminium wordt aanzienlijk verlicht door de aanwezigheid van de kap 9. Terwijl deze kap 9 wegsmelt kan de binnenkant van de sonde 1 langzaam opwarmen.

Bij het dompelen wordt niet alleen het membraan 2 maar ook een gedeelte van de binnenste buis 4 ondergedompeld en bijgevolg bevochtigd door het vloeibare aluminium. Eventuele diffusie van gassen die niet in het metaal opgelost zijn wordt op deze manier vermeden.

De uitvinding is geenszins beperkt tot de hiervoor beschreven uitvoeringsvormen, en binnen het raam van de octrooi aanvraag kunnen aan de beschreven uitvoeringsvormen vele veranderingen aangebracht worden, onder meer wat betreft de vorm, de samenstelling, de schikking en het aantal van de onderdelen die voor het verwezenlijken van de uitvinding worden gebruikt.

In het bijzonder zijn de werkwijze en de sonde niet uitsluitend beperkt tot het meten van het waterstofgehalte in vloeibaar aluminium. Ze zijn ook bijzonder geschikt voor het meten van het waterstofgehalte in andere non-ferro metalen.

De kap moet niet noodzakelijk van hetzelfde metaal vervaardigd zijn als het bad waarin gemeten wordt. Het moet wel vervaardigd zijn van een metaal dat bij het dompelen in het bad vrij snel smelt.

Het membraan moet ook niet noodzakelijk van aluminium-oxyde vervaardigd zijn. Het kan ook van andere keramische materialen vervaardigd zijn die bestand zijn tegen de temperaturen van het vloeibare metaal.

De sonde moet ook niet noodzakelijk de vorm hebben van een aan één einde afgesloten buis.

Konklusies.

1.- Werkwijze voor het meten van een gasgehalte van vloeibare metalen, volgens dewelke men een sonde (1), die een buis (4) bevat die op haar dompeleinde afgesloten is door een poreus keramisch membraan (2) dat doorlatend is voor het te meten gas maar ondoorlatend is voor het vloeibaar metaal, in welke buis (4) men een vacuüm zuigt, in het vloeibare metaal brengt, zodat het poreuze membraan (2) ondergedompeld is en men, na het creëren van het vacuüm en het onderdompelen, de druk van het te meten gas dat doorheen het membraan gediffundeerd is uit het vloeibare metaal, in de buis (4) meet, daardoor gekenmerkt dat men een sonde (1) in het metaal onderdompelt waarvan ten minste het poreuze membraan (2) aan de buitenkant gasdicht afgeschermd is door een kap (3) die in het vloeibare metaal smelt en men het vacuüm binnen de kap (3) creëert.

2.- Werkwijze volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat men het vacuüm creëert voor het dompelen van de sonde (1) in het metaal.

3.- Werkwijze volgens één van de vorige konklusies, daardoor gekenmerkt dat men het vacuüm in de kap (3)

creëert door via de buis (4) en doorheen het membraan (2) te zuigen.

4.- Werkwijze volgens één van de vorige konklusies, daardoor gekenmerkt dat men de sonde (1) voor het dompelen verwarmt en de daarbij uit het materiaal van de sonde (1) in de buis (4) vrijgekomen gassen wegpompt.

5.- Werkwijze volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat men, voor het dompelen, de sonde (1) verwarmt tot een temperatuur hoger dan 150 graden Celsius gedurende ten minste 15 uren.

6.- Werkwijze volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat men de sonde (1) op een temperatuur van nagenoeg 200 graden Celsius houdt gedurende nagenoeg 24 uren.

7.- Werkwijze volgens één van de vorige konklusies, daardoor gekenmerkt dat men het waterstofgehalte van een vloeibaar non-ferro metaal meet.

8.- Sonde voor het toepassen van de werkwijze volgens één van de vorige konklusies, welke sonde (1) een buis (4) bevat die op haar dompeleinde afgesloten is door een keramisch membraan (2), daardoor gekenmerkt dat ze een kap

(3) bevat die smeltbaar is in het vloeibare metaal waarvan een gasgehalte dient gemeten te worden, welke kap (3) ten minste het membraan (2) aan de buitenkant gasdicht afschermt zodat binnen de kap (3) een ruimte gevormd wordt waarin vacuüm kan worden gecreëerd.

9.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat ze een lichaam (14) bevat waaraan de kap (3) met haar open einde bevestigd is, welk lichaam (14) samen met de kap (3) de voorgenoemde ruimte vormt waarin vacuüm kan worden gecreëerd en waarin ten minste het membraan (2) is gelegen.

10.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat het lichaam (14) aansluit op een buis (5) die de hogergenoemde, door het membraan (2) afgesloten buis (4) omringt en op haar van het lichaam (14) verwijderde einde, rond de laatstgenoemde buis (4) afgesloten is.

11.- Sonde volgens één van de konklusies 9 en 10, daardoor gekenmerkt dat de kap (3) onder tussenkomst van een klemring (16) door middel van een moer (15) die op het lichaam (14) geschroefd is, aan dit lichaam (14) vastgemaakt is.

12.- Sonde volgens één van de konklusies 8 tot 11, daardoor gekenmerkt dat de kap (3) van hetzelfde metaal vervaardigd is als het metaal voor de meting van het gasgehalte waarvan de sonde bestemd is.

13.- Sonde volgens één van de konklusies 8 tot 12, daardoor gekenmerkt dat het membraan (2) de vorm heeft van een buis die op één einde gesloten is.

14.- Sonde volgens één van de konklusies 8 tot 13, daardoor gekenmerkt dat het membraan (2) van aluminium oxyde vervaardigd is.

15.- Sonde volgens één van de konklusies 8 tot 14, daardoor gekenmerkt dat het membraan (2) met de buis (4) verbonden is door middel van soldeersel (20, 21).

16.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat het membraan (2) rechtstreeks aan de buis (4) ~~verbonden~~ is door middel van een soldeersel op basis van

17.- Sonde volgens konklusie 15, daardoor gekenmerkt dat het membraan (2) met de buis (4) verbonden is door middel van soldeersel (20, 21) onder tussenkomst van een metalen ring (19) met een uitzettingskoëfficiënt in dezelfde orde

van de uitzettingscoëfficiënt van het keramisch materiaal van het membraan (2).

18.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat de metalen ring een niobiumring is.

19.- Sonde volgens één van de konklusies 17 en 18, daardoor gekenmerkt dat de buis (4) waaraan het membraan (2) bevestigd is, eindigt in een kapje (18) waarin het membraan (2) en de ring (19) passen, en de ring (19) zowel aan het kapje (18) als aan het membraan (2) gesoldeerd is met een zelfde ring (20) van het soldeersel.

20.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat het soldeersel op basis van Zr-Ti-v vervaardigd is.

21.- Sonde volgens één van de konklusies 17 en 18, daardoor gekenmerkt dat de metalen ring (19) volledig tussen het membraan (2) en de buis (4) is gelegen en door middel van een eerste soldeersel (20) aan het membraan (2) gesoldeerd is en door middel van een ander soldeersel (21) aan de buis (4) gesoldeerd is.

22.- Sonde volgens één van de konklusies 8 tot 21, daardoor gekenmerkt dat de buis (4) die door het membraan (2) afgesloten is van een metaal vervaardigd is dat traag

oplost in het vloeibare metaal waarvan het gasgehalte door de sonde dient gemeten te worden.

23.- Sonde volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat de buis (4) van roestvast staal vervaardigd is.

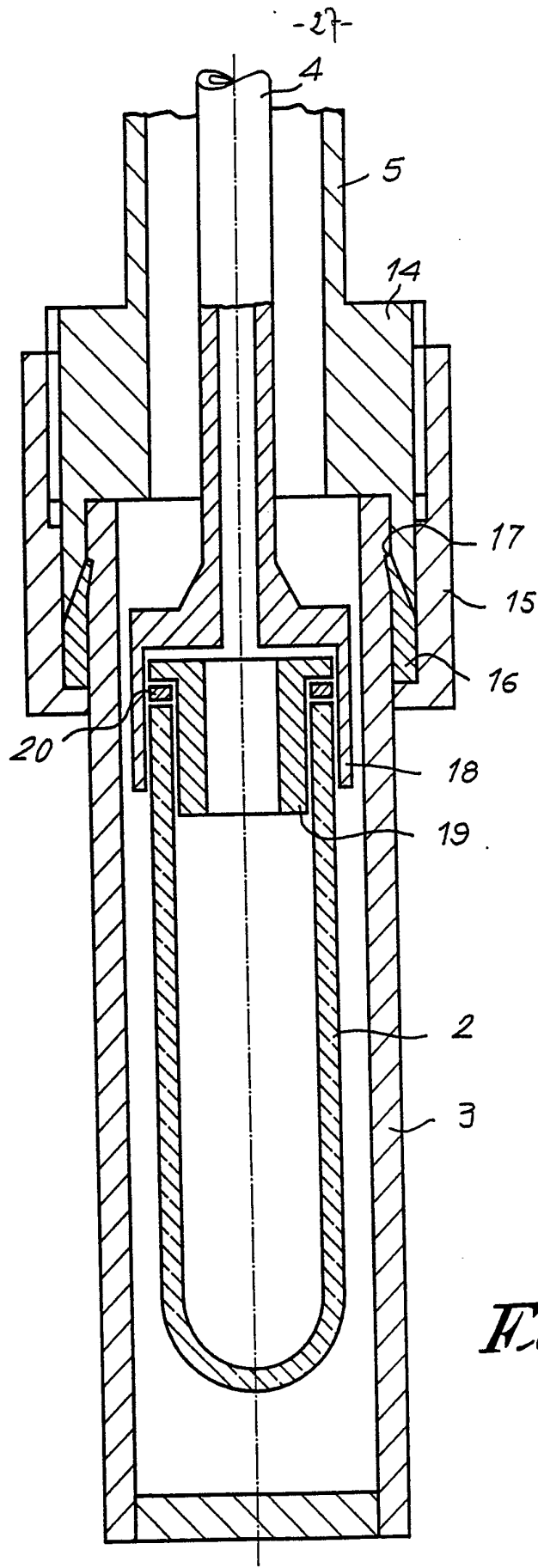


Fig. 2

Fig. 3

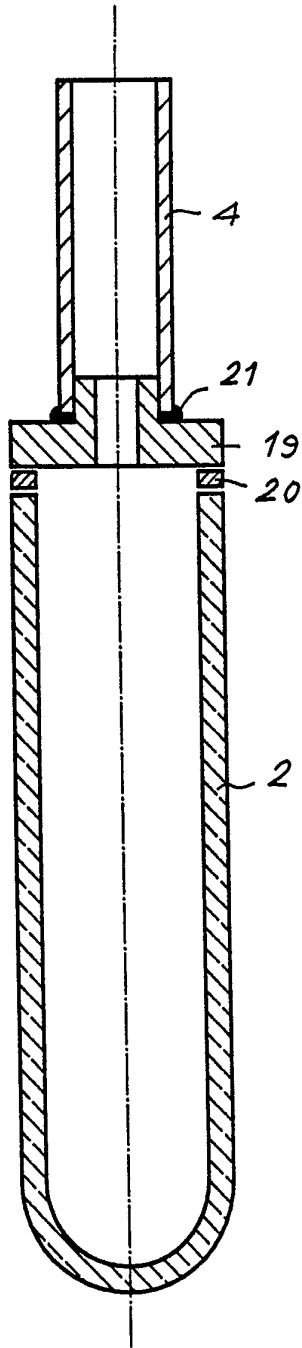
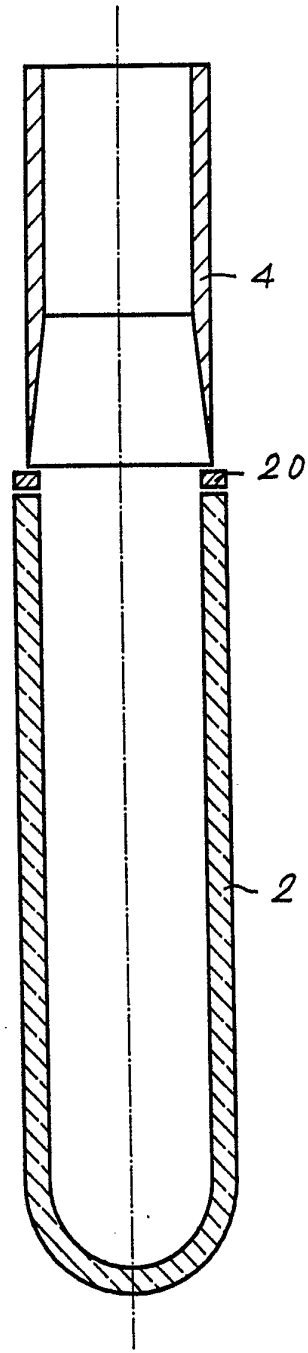


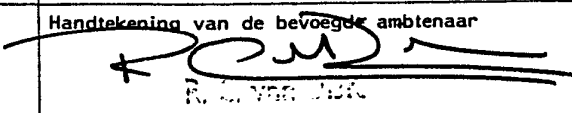
Fig. 4



SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 4 ORPI/LC/447	
Belgische nationale aanvraag nr. 08901406		Datum van indiening 28 december 1989	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE S.C.K.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 31 januari 1990		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 14898 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int.Cl. ⁵ : G 01 N 7/10, G 01 N 33/20			
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl. ⁵		G 01 N 7/00, G 01 N 33/00	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

V. VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR		
* Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen.	Van belang voor conclusie(s) Nr.
A	US, A, 4331023 (T. ALLERSMA et al.) 25 mei 1982 zie kolom 3, regel 20 - kolom 6, regel 27; figuur 1-3 in de aanvraag genoemd --	1,7,8
A	EP, A, 0114688 (NIPPON STEEL CORP.) 1 augustus 1984 zie bladzijde 7, regel 18 - bladzijde 21, regel 8; figuur 1-8 --	1,2,7,8
A	Industrial Laboratory, volume 44, no. 11, november 1978, Plenum Publishing Corp., A.A. Abramov et al.: "Apparatus for measu- ring hydrogen content in liquid metals", bladzijde 1546-1549 zie het gehele artikel --	
A	EP, A, 0342154 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) 15 november 1989 zie kolom 4, regel 24 - kolom 5, regel 42; figuur 1-3 -----	1,8
<p>*Speciale categorieën van vermelde literatuur :</p> <p>A : literatuur die de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang</p> <p>E : eerdere literatuur, maar gepubliceerd op de datum van indiening of na deze datum</p> <p>L : literatuur die het invoeren van een voorrang in twijfel kan trekken of vermeld wordt om de publicatiedatum van een andere vermelding te bepalen of om een speciale reden (zoals aangegeven)</p> <p>O : literatuur die betrekking heeft op een mondelinge bekendmaking, een gebruik, een tentoonstelling of elk ander middel</p> <p>P : literatuur gepubliceerd voor de indieningsdatum, maar na de ingeroepen voorrangsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur vermeld ter verduidelijking van het principe of een theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt</p> <p>X : literatuur op zichzelf van bijzonder belang : de geclaimde uitvinding is niet nieuw of mist uitvinderswerkzaamheid</p> <p>Y : literatuur van bijzonder belang : de geclaimde uitvinding mist uitvinderswerkzaamheid wanneer de literatuur in samenhang gelezen wordt met andere literatuur van de categorie Y, immers, dergelijke combinatie is voordehandliggend voor een man van het vak</p> <p>& : literatuur die deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie</p>		
VI. VERKLARING		
Datum waarop het onderzoek van het internationale type werd voltooid 22 augustus 1990		Verzenddatum van het verslag van het onderzoek van het internationale type
Administratie belast met het internationaal onderzoek		Handtekening van de bevoegde ambtenaar  R. van der ...

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAL TYPE,
 UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 8901406
 SN 14898

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 17/09/90

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooischrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A- 4331023	25-05-82	US-A- 4239532	16-12-80
		US-A- 4338127	06-07-82
EP-A- 0114688	01-08-84	JP-A- 59138956	09-08-84
		CA-A- 1205651	10-06-86
		US-A- 4590809	27-05-86
EP-A- 0342154	15-11-89	JP-A- 2017441	22-01-90
		US-A- 4878375	07-11-89