

(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
24. August 2017 (24.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/140451 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 25/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/050934

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2017 (18.01.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 202 537.6
18. Februar 2016 (18.02.2016) DE

(71) Anmelder: **PROCESS-ELECTRONIC GMBH**
[DE/DE]; Dürnauer Weg 30, 73092 Heiningen (DE).

(72) Erfinder: **FALKOWSKI, Edgar**; Georg-Burkhardt-
Straße 8, 73312 Geislingen an der Steige (DE).

(74) Anwalt: **PATENTANWÄLTE RUFF, WILHELM,
BEIER, DAUSTER & PARTNER MBB**; Kronenstraße
30, 70174 Stuttgart (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, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF GAS COMPONENTS IN A GAS
MIXTURE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DER KONZENTRATION VON
GASKOMPONENTEN IN EINEM GASGEMISCH

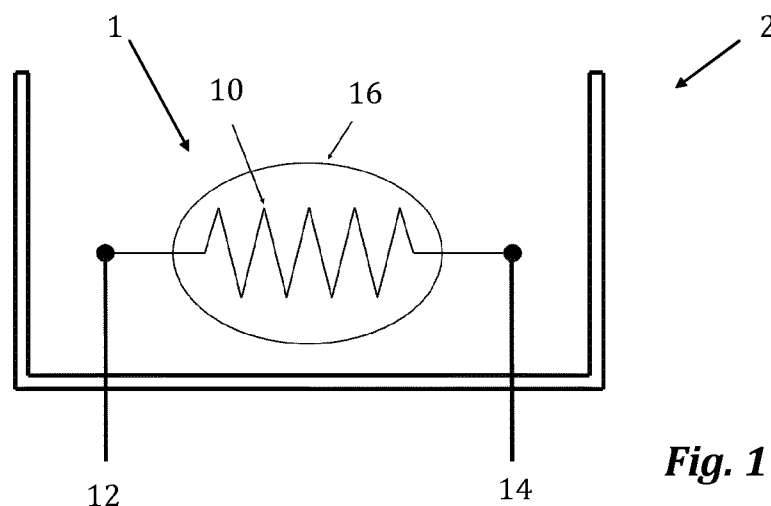


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method and to a device for determining the concentration of N gas components in a gas mixture which has at least N gas components in which N is greater than 2, wherein a sensor element (1) or multiple sensor elements (1) is/are brought to N-1 predefined temperature values in order to determine temperature-dependent thermal conductivities, and wherein the at least one sensor element (1) is brought at least to a minimum temperature value ($T_{\min}$) in a range from about 60° to about 350°, and to a maximum temperature value ($T_{\max}$) in a range of more than 350°.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem Gasgemisch, das mindestens N Gaskomponenten

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/140451 A1



mit N größer 2 aufweist, wobei ein Sensorelement (1) oder mehrere Sensorelemente (1) auf N-1 vorgegebene Temperaturwerte zur Bestimmung temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeiten gebracht wird/werden, und wobei das mindestens eine Sensorelement (1) mindestens auf einen minimalen Temperaturwert ($T_{\min}$) in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350° und auf einen maximalen Temperaturwert ($T_{\max}$) in einem Bereich von über ca. 350° gebracht wird.

Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in einem Gasgemisch

ANWENDUNGSGEBIET UND STAND DER TECHNIK

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in einem Gasgemisch. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentrationen prozessrelevanter Gaskomponenten in Nitrier- oder Nitrocarburieratmosphären. Die Erfindung betrifft weiter einen Wärmebehandlungssofen.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung der Gaskonzentrationen bekannt.

Beispielsweise beschreibt DE 37 11 511 C1 ein Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch unter Nutzung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase, wobei zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponenten Messungen bei N-1 Gastemperaturen durchgeführt werden. Die dabei verwendeten Analysatoren umfassen eine von dem zu analysierenden Gasgemisch durchstörmbare Wärmequelle und eine Wärmesenke. Ein als Wärmequelle dienendes Widerstandsheizelement wird mittels Stromdurchfluss auf eine gegenüber seiner Umgebung erhöhte Temperatur gebracht. Über eine durch die Geometrie festgelegte Wärmeleitstrecke wird von dem Gasgemisch Wärme von der Wärmequelle zu der auf konstante Temperatur gehaltenen Wärmesenke geleitet. Durch den Wärmetransport von der Wärmequelle zur Wärmesenke wird der Wärmequelle Energie entzogen, die ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches ist und die sich mit eingerichtet und/oder ausgebildeten Verfahren messen lässt. Um Einflüsse des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung auszuschalten, wird die Messzelle thermostatisiert, d. h. durch eine elektronische Regelung auf konstanter Temperatur gehalten. Außer von der Temperatur der Messzelle wird die mittlere Gastemperatur in der Wärmeleitstrecke von der Temperatur der Wärmequelle bestimmt. Deshalb wird auch diese konstant gehalten bzw. reproduzierbar eingestellt.

Aus EP 1 222 454 B1 ist ein Verfahren bekannt, wobei die Wärmeleitfähigkeiten bei einer periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert verlaufenden Temperatur-Zeitfunktion bestimmt und die bei dem Temperatur-Zeitverlauf erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der Zeit kontinuierlich ermittelt werden und wobei die

Zeitfunktion der Wärmeleitfähigkeit einer Fourieranalyse unterzogen und aus den Koeffizienten dieser Fourieranalyse die Konzentrationen der Gaskomponenten bestimmt werden.

AUFGABE UND LÖSUNG

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration mindestens einer Gaskomponente in einem Gasgemisch mit einer hohen Genauigkeit zu schaffen.

Gemäß einem ersten Aspekt wird ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponenten in einem Gasgemisch, das mindestens N Gaskomponenten mit N größer 2 aufweist, geschaffen, wobei ein Sensorelement oder mehrere Sensorelemente auf mindestens N-1 vorgegebene Temperaturwerte zur Bestimmung temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeiten gebracht wird/werden, und wobei das mindestens eine Sensorelement mindestens auf einen minimalen Temperaturwert in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350°, insbesondere bis ca. 120°, und auf einen maximalen Temperaturwert in einem Bereich von über ca. 350°, insbesondere in einem Bereich von ca. 350° bis ca. 550°, gebracht wird.

Gemäß einem zweiten Aspekt wird eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponenten in einem Gasgemisch, das mindestens N Gaskomponenten mit N größer 2 aufweist, geschaffen, umfassend ein Sensorelement oder mehrere Sensorelemente, das/die eingerichtet und/oder ausgebildet ist, um auf mindestens N-1 vorgegebene Temperaturwerte zur Bestimmung temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeiten gebracht zu werden, wobei das mindestens eine Sensorelement eingerichtet und/oder ausgebildet ist, um mindestens auf einen minimalen Temperaturwert in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350°, insbesondere bis ca. 120° und auf einen maximalen Temperaturwert in einem Bereich von über ca. 350°, insbesondere von ca. 350° bis ca. 550° gebracht zu werden.

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen mit N-Komponenten und mit den Stoffmengen X ergibt sich in erster Näherung aus der Mischungsregel $\lambda_M = X_1\lambda_1 + X_2\lambda_2 + \dots + X_N\lambda_N$. Die Wärmeleitfähigkeit des N-fachen Gasgemisches wird mit mindestens N unterschiedlichen Temperaturwerten erfasst. Vorzugsweise werden durch eine normierte Kalibrierung der einzelnen Gaskomponenten bei den entsprechenden Temperaturen, die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten eliminiert, so dass das Sensorsignal für jedes Gas als Funktion des Gasanteils ermittelt wird. Für die Normierung werden insbesondere die Wärmeleitfähigkeiten bei 0% und 100% der einzelnen Gaskomponenten herangezogen.

Bei Kalibrierung und Messung unter Atmosphärendruck eines N-fachen Gasgemischs mit mindestens N-1 Messungen ist damit das die Gaszusammensetzung beschreibende Gleichungssystem vollständig bestimmt und daher eindeutig mit bekannten Methoden nach den jeweiligen Volumenanteilen lösbar.

Dies ist unter anderem unter den Einschränkungen der Fall, dass die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten voneinander unabhängig und die stoffspezifischen Übertragungsfunktionen auf das Messsignal streng monoton sind. Diese Einschränkungen sind bei ausgewählten Gasen erfüllt.

Herkömmliche Verfahren und Vorrichtungen arbeiten in einem Bereich von ca. 60 bis ca. 115° für die Erfassung unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten. Der im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren und Vorrichtungen deutlich größere Bereich ermöglicht eine genauere Messung der einzelnen Gaskomponenten.

Die minimale und die maximale Temperatur können entsprechend einem Gasgemisch geeignet gewählt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Messungen von brennbaren Gaskomponenten unter Anwesenheit von Sauerstoff bis zur unteren Zündgrenze der Gase durchgeführt werden können. In Schutzgasatmosphären ohne Anwesenheit von Sauerstoff ist die Messung ohne diese Beschränkungen und unabhängig von der tatsächlichen Zusammensetzung möglich.

Vorzugsweise wird das mindestens eine Sensorelement auf einen maximalen Temperaturwert gebracht, der oberhalb der Spalttemperatur mindestens einer Gaskomponente des Gasgemischs liegt. Der minimale Temperaturwert ist dagegen derart gewählt, dass dieser unterhalb der Spalttemperatur dieser Gaskomponente liegt. Dabei wird der Effekt genutzt, dass Moleküle dieser Gaskomponente bei der Spaltung einen messbaren zusätzlichen Energiebeitrag benötigen. Dies führt daher zu einer Erhöhung der Genauigkeit, wobei der Zerfall der Moleküle keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Konzentration hat.

Dies ist insbesondere vorteilhaft zur Bestimmung der Konzentrationen prozessrelevanter Gaskomponenten in Nitrier- und/oder Nitrocarburieratmosphären, wobei in dem Gasgemisch vorhandener Ammoniak (NH_3) in Stickstoff und Wasserstoff gespalten wird und dadurch die genauere Messung der Bestandteile Ammoniak und Wasserstoff möglich wird. So ist z.B. die Wärmeleitfähigkeit vom Ammoniak nur bis etwa 400°C tabelliert, weil oberhalb dieser Temperatur das Gas wegen der einsetzenden Spaltung instabil ist. Für andere Gase wie z.B. CH_4 gelten entsprechend andere Temperaturgrenzen.

Das mindestens eine Sensorelement umfasst in vorteilhaften Ausgestaltungen einen Nickeldraht oder einen Platindraht, wobei der Draht in einer Ausgestaltung in einem Keramikmaterial eingebettet ist. Diese Materialien ermöglichen einen Betrieb in dem Temperaturbereich der Erfindung.

Die Wärmeleitfähigkeit ist üblicherweise sowohl temperaturabhängig als auch druckabhängig. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird daher mittels eines Drucksensors ein Druck erfasst, insbesondere ein in einer Messkammer herrschender Druck, um eine Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Gaskomponenten zu kompensieren.

Das Sensorelement oder die Sensorelemente sind durch den Fachmann geeignet gestaltbar und mit weiteren Komponenten in einer geeigneten Schaltung verbaubar. In vorteilhaften Ausgestaltungen wird das mindestens eine Sensorelement dem Gasgemisch und ein dem Sensorelement zugeordnetes Referenzelement einem Referenzgas, beispielsweise Luft, ausgesetzt. Sofern mehrere Sensorelemente eingesetzt werden, sind diesen vorzugsweise jeweils ein dem Referenzgas ausgesetztes Referenzelement zugeordnet.

In einer Ausgestaltung sind N Sensorelemente vorgesehen, die jeweils mit einer definierten, konstanten Temperatur betrieben werden. Dadurch ist es möglich, die Bestimmung der Gaskonzentrationen auch in einem Grobvakuum ($1 - 10^{13}$ mbar) durchzuführen, wobei verhindert wird, dass sich das Sensorelement aufgrund einer im Grobvakuum stark verringerten Wärmeleitfähigkeit unzulässig erwärmt.

Das mindestens eine Sensorelement und – sofern vorhanden – das Referenzelement sind in einer Ausgestaltung in einer Messkammer angeordnet, wobei die Messkammer auf eine konstante Temperatur temperiert ist. Die Temperatur in der Messkammer liegt vorzugsweise unterhalb des minimalen Temperaturwertes, auf welchen das mindestens eine Sensorelement gebracht wird. So ist in einer Ausgestaltung vorgesehen, die Messkammer auf Temperaturen im Bereich von ca. 40° bis ca. 50° zu beheizen.

Gemäß einem dritten Aspekt wird ein Wärmebehandlungs-ofen mit Mitteln zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens und/oder mit einer beschriebenen Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration prozessrelevanter Gaskomponenten in einer Nitrier- oder Nitrocarburieratmosphäre geschaffen. Der Wärmebehandlungs-ofen dient beispielsweise Wärmebehandlungen, wie Gasnitrieren, Gasnitrocarburieren oder Gascarbonitrieren, von Stahlbauteilen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Weitere Vorteile und Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen der Erfindung, die nachfolgend anhand der Figuren erläutert sind.

Dabei zeigen:

- Fig. 1 schematisch ein Sensorelement zur Bestimmung einer Wärmeleitfähigkeit für eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem Gasgemisch,
- Fig. 2 schematisch einen Verlauf einer Temperatur des Sensorelements 1 und
- Fig. 3 schematisch eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem Gasgemisch an einem Wärmebehandlungsofen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Fig. 1 zeigt schematisch ein Sensorelement 1 zur Bestimmung einer Wärmeleitfähigkeit für eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem das Sensorelement 1 umgebenden Gasgemisch.

Das dargestellte Sensorelement 1 umfasst einen Nickeldraht oder einen Platindraht 10 mit Anschlüssen 12, 14, welcher von einer Keramikeinbettung 16 umgeben ist. Ein derartiges Sensorelement 1 erlaubt einen Betrieb, bei welchem das Sensorelement 1 auf einen maximalen Temperaturwert in einem Bereich von über 350° gebracht wird. Für einen sicheren Betrieb bei diesen Temperaturwerten ist eine Flammensperre 2, z.B. aus Edelstahl-Sintermaterial vorgesehen.

Mittels der Anschlüsse 10, 12 wird das Sensorelement 1 auf mindestens einen minimalen Temperaturwert in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350° oder einen maximalen Temperaturwert in einem Bereich von über 350° gebracht. Der minimale und der maximale Temperaturwert sind dabei derart gewählt, dass der minimale Temperaturwert unterhalb und der maximale Temperaturwert oberhalb der Spalttemperatur einer Gaskomponente liegt.

In einer Ausgestaltung wird das Sensorelement 1 abwechselnd auf den minimalen Temperaturwert und den maximalen Temperaturwert gebracht, wobei vorzugsweise der Temperaturverlauf ein Rechtecksignal ist.

Fig. 2 zeigt schematisch einen Verlauf der Soll-Temperatur T des Sensorelements 1, wobei das Sensorelement 1 abwechselnd auf die abwechselnd auf den minimalen Temperaturwert $T_{\min}$ und den maximalen Temperaturwert $T_{\max}$ gebracht wird. Eine Erfassung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt beispielsweise an durch Punkte dargestellten Messzeiten oder -punkten.

In einer anderen Ausgestaltung sind zwei Sensorelemente 1 vorgesehen, wobei ein Sensorelement 1 dauerhaft zur Einstellung des minimalen Temperaturwerts $T_{\min}$ und ein Sensorelement 1 dauerhaft zur Einstellung des maximalen Temperaturwerts $T_{\max}$ betrieben wird. Die konstanten Temperaturverläufe dieser Sensorelemente 1 sind in Fig. 2 durch gestrichelte Linien dargestellt.

In wieder anderen Ausgestaltungen wird das Sensorelement 1 wiederholt in Stufen auf den minimalen Temperaturwert, mindestens einen Zwischenwert und den maximalen Temperaturwert gebracht.

Das Sensorelement 1 wird in einer Ausgestaltung unter Atmosphärendruck in einer Wheatstone-Brücke betrieben. Es sind jedoch auch andere Schaltungen denkbar.

In einer nicht dargestellten Auswerteeinheit werden anhand der erfassten $N-1$ Messwerte die Konzentrationen von N Gaskomponente in einem das Sensorelement 1 umgebenden Gasgemisch erfasst.

Fig. 3 zeigt schematisch eine Vorrichtung 3 zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem Gasgemisch an einem nicht dargestellten Wärmebehandlungssofen. Die Vorrichtung 3 umfasst eine Messkammer 3 mit einem Gehäuse 30. Die Messkammer 3 wird auf eine konstante Temperatur temperiert. Die Temperatur liegt vorzugsweise bei 100°C , um eine Kondensation vom Wasser zu verhindern. Je nach Gasgemisch kann beispielsweise unter Ausnutzung des Einflusses von NH_3 bei 100°C die Temperatur auch auf etwa $70-80^{\circ}\text{C}$ festgelegt werden. Ein Heizen der Messkammer 3 erfolgt vorzugsweise mittels eines beheizten Gehäuses 30.

In der Messkammer 4 sind in dem dargestellten Ausführungsbeispiel das Sensorelement 1 sowie ein Referenzelement 5 angeordnet, wobei das Sensorelement dem zu analysierenden Gasgemisch und das Referenzelement einem Referenzgas, beispielsweise Luft ausgesetzt ist.

Eine Strömung des zu analysierenden Gasgemischs ist schematisch durch Pfeile dargestellt.

Die Messkammer 4 ist beispielsweise an ein Gehäuse des nicht dargestellten Wärmebehandlungssofens angeflanscht, wobei ein Durchströmen der Messkammer mit dem Sensorelement 1 mit einer durch physikalische Ursachen erzeugten Gasströmung derart erfolgt, dass die Messkammer 40 mit einer im Vergleich zu dem Wärmebehandlungssofen niedrigeren Temperatur ohne aktive Elemente angeströmt wird und das Gas über eine vorteilhaft zentrisch angeordnete Gasrückführung zurück zu dem Wärmebehandlungssofen gelangt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponenten in einem Gasgemisch, das mindestens N Gaskomponenten mit N größer 2 aufweist, wobei ein Sensorelement (1) oder mehrere Sensorelemente (1) auf mindestens N-1 vorgegebene Temperaturwerte zur Bestimmung temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeiten gebracht wird/werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) mindestens auf einen minimalen Temperaturwert ($T_{\min}$) in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350° und auf einen maximalen Temperaturwert ($T_{\max}$) in einem Bereich von über ca. 350° gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der maximale Temperaturwert ($T_{\max}$) oberhalb der Spalttemperatur mindestens einer Gaskomponente des Gasgemischs liegt und der minimale Temperaturwert ($T_{\min}$) unterhalb der Spalttemperatur dieser Gaskomponente des Gasgemischs liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mittels eines Drucksensors ein Druck erfasst wird, um eine Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeiten der Gaskomponenten zu kompensieren.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) dem Gasgemisch und ein dem Sensorelement (1) zugeordnetes Referenzelement (5) einem Referenzgas, insbesondere Luft, ausgesetzt sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** N-1 Sensorelemente (1) vorgesehen sind, die jeweils mit einer definierten, konstanten Temperatur betrieben werden.
6. Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von N Gaskomponente in einem Gasgemisch, das mindestens N Gaskomponenten mit N größer 2 aufweist, umfassend ein Sensorelement (1) oder mehrere Sensorelemente (1), das/die eingerichtet und/oder ausgebildet ist/sind, um auf mindestens N-1 vorgegebene Temperaturwerte zur Bestimmung temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeiten gebracht zu werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) eingerichtet und/oder ausgebildet ist, um mindestens auf einen minimalen Temperaturwert ($T_{\min}$) in einem Bereich von ca. 60° bis ca. 350° und auf einen maximalen Temperaturwert ($T_{\max}$) in einem Bereich von über ca. 350° gebracht zu werden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) eingerichtet und/oder ausgebildet ist, um auf einen maximalen Temperaturwert ($T_{\max}$) gebracht zu werden, der oberhalb der Spalttemperatur des Gasgemischs liegt.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) einen Nickeldraht (10) und/oder einen Platindraht (10) umfasst, wobei der Nickeldraht (10) und/oder der Platindraht (10) insbesondere in einem Keramikmaterial eingebettet ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6, 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Drucksensor zur Erfassung eines Drucks vorgesehen ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein dem Gasgemisch ausgesetztes Sensorelement (1) und ein Referenzelement (5) vorgesehen sind, wobei das Referenzelement (5) einem Referenzgas, insbesondere Luft, ausgesetzt ist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** N-1 Sensorelemente (1) vorgesehen sind, die jeweils eingerichtet und/oder ausgebildet sind, um mit einer definierten, konstanten Temperatur betrieben zu werden.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Sensorelement (1) in einer Messkammer (4) angeordnet ist, wobei die Messkammer (4) auf eine konstante Temperatur temperiert ist.
13. Wärmebehandlungs-ofen mit Mitteln zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder mit einer Vorrichtung (3) nach einem der Ansprüche 6 bis 12 zur Bestimmung der Konzentration prozessrelevanter Gaskomponenten in einer Nitrier- oder Nitrocarburieratmosphäre.

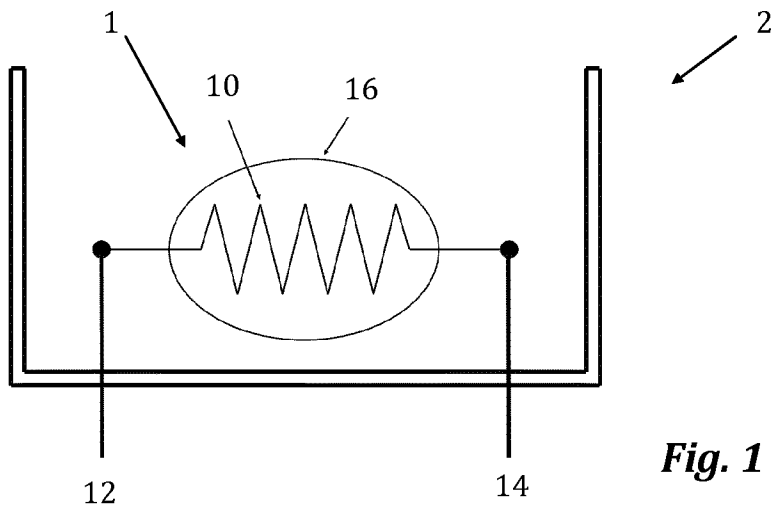


Fig. 1

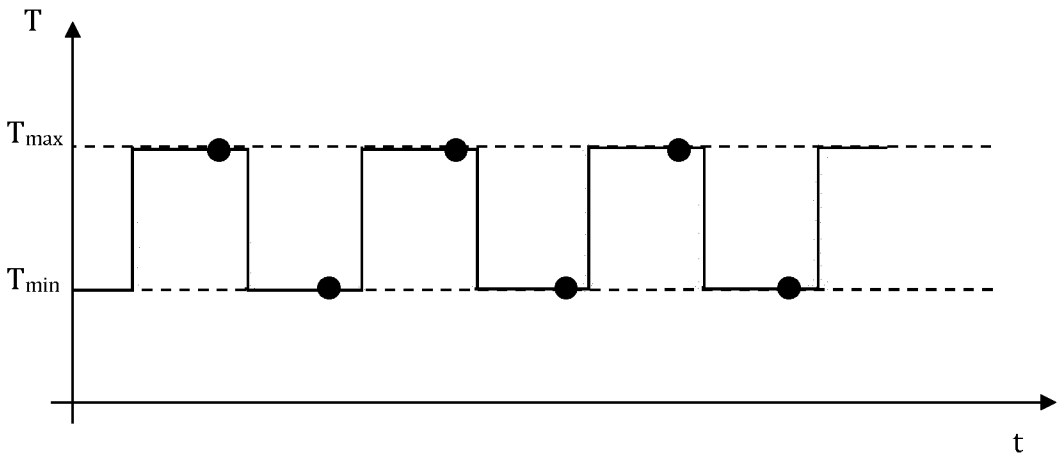


Fig. 2

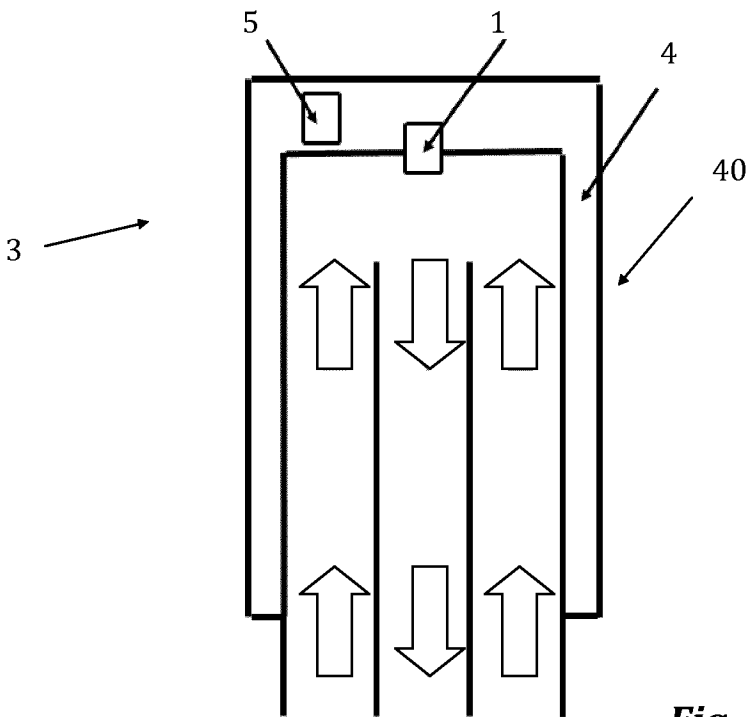


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/050934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N25/18
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.
X	US 2007/169541 A1 (NORBECK JOSEPH N [US] ET AL) 26 July 2007 (2007-07-26) paragraph [0007] paragraph [0027]	1-13
A	----- DE 37 11 511 C1 (HARTMANN & BRAUN AG) 30 June 1988 (1988-06-30) cited in the application column 4, line 20 - line 28 claim 1	1-13
A	----- EP 1 222 454 B1 (GRUNEWALD AXEL ULRICH [DE]) 27 August 2008 (2008-08-27) cited in the application the whole document ----- -/-	1-13



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

6 March 2017

Date of mailing of the international search report

13/03/2017

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/EP2017/050934

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CYRIL NORMAN HINSHELWOOD ET AL: "CLIII.-The thermal decomposition of ammonia upon various surfaces", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, TRANSACTIONS, vol. 127, no. 0, 1925, pages 1105-1117, XP055351472, GB ISSN: 0368-1645, DOI: 10.1039/CT9252701105 page 1114, paragraph 2 - page 1117, paragraph 3 -----	1-13
A	DE 10 2013 216676 A1 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 13 March 2014 (2014-03-13) paragraph [0040] -----	1-13
A	DE 10 2013 014144 A1 (THERMO ELECTRON LED GMBH [DE]) 26 February 2015 (2015-02-26) paragraph [0027] paragraph [0034] - paragraph [0036] -----	1-13
A	EP 0 715 169 A1 (BRITISH GAS PLC [GB]) 5 June 1996 (1996-06-05) -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/050934

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007169541 A1	26-07-2007	US 2007169541 A1	26-07-2007
		WO 2007038242 A1	05-04-2007
DE 3711511 C1	30-06-1988	CN 88101718 A	26-10-1988
		DE 3711511 C1	30-06-1988
		EP 0285833 A2	12-10-1988
		US 4902138 A	20-02-1990
EP 1222454 B1	27-08-2008	DE 19949327 A1	19-04-2001
		EP 1222454 A1	17-07-2002
		US 6688159 B1	10-02-2004
		WO 0127604 A1	19-04-2001
DE 102013216676 A1	13-03-2014	DE 102013216676 A1	13-03-2014
		FR 2994743 A1	28-02-2014
		JP 2014041055 A	06-03-2014
		US 2014053631 A1	27-02-2014
DE 102013014144 A1	26-02-2015	CN 104422712 A	18-03-2015
		DE 102013014144 A1	26-02-2015
		US 2015052974 A1	26-02-2015
EP 0715169 A1	05-06-1996	AU 675757 B2	13-02-1997
		CA 2163499 A1	03-06-1996
		DE 69523538 D1	06-12-2001
		DE 69523538 T2	08-05-2002
		EP 0715169 A1	05-06-1996
		ES 2167407 T3	16-05-2002
		HK 1015175 A1	14-06-2002
		NZ 280512 A	24-10-1997
		US 5635626 A	03-06-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01N25/18
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.
X	US 2007/169541 A1 (NORBECK JOSEPH N [US] ET AL) 26. Juli 2007 (2007-07-26) Absatz [0007] Absatz [0027]	1-13
A	----- DE 37 11 511 C1 (HARTMANN & BRAUN AG) 30. Juni 1988 (1988-06-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 20 - Zeile 28 Anspruch 1	1-13
A	----- EP 1 222 454 B1 (GRUNEWALD AXEL ULRICH [DE]) 27. August 2008 (2008-08-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
	----- -/-	



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

6. März 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2017

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	CYRIL NORMAN HINSHELWOOD ET AL: "CLIII.-The thermal decomposition of ammonia upon various surfaces", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, TRANSACTIONS, Bd. 127, Nr. 0, 1925, Seiten 1105-1117, XP055351472, GB ISSN: 0368-1645, DOI: 10.1039/CT9252701105 Seite 1114, Absatz 2 - Seite 1117, Absatz 3	1-13
A	DE 10 2013 216676 A1 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 13. März 2014 (2014-03-13) Absatz [0040]	1-13
A	DE 10 2013 014144 A1 (THERMO ELECTRON LED GMBH [DE]) 26. Februar 2015 (2015-02-26) Absatz [0027] Absatz [0034] - Absatz [0036]	1-13
A	EP 0 715 169 A1 (BRITISH GAS PLC [GB]) 5. Juni 1996 (1996-06-05)	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/050934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2007169541	A1	26-07-2007	US	2007169541	A1		26-07-2007	
			WO	2007038242	A1		05-04-2007	

DE 3711511	C1	30-06-1988	CN	88101718	A		26-10-1988	
			DE	3711511	C1		30-06-1988	
			EP	0285833	A2		12-10-1988	
			US	4902138	A		20-02-1990	

EP 1222454	B1	27-08-2008	DE	19949327	A1		19-04-2001	
			EP	1222454	A1		17-07-2002	
			US	6688159	B1		10-02-2004	
			WO	0127604	A1		19-04-2001	

DE 102013216676	A1	13-03-2014	DE	102013216676	A1		13-03-2014	
			FR	2994743	A1		28-02-2014	
			JP	2014041055	A		06-03-2014	
			US	2014053631	A1		27-02-2014	

DE 102013014144	A1	26-02-2015	CN	104422712	A		18-03-2015	
			DE	102013014144	A1		26-02-2015	
			US	2015052974	A1		26-02-2015	

EP 0715169	A1	05-06-1996	AU	675757	B2		13-02-1997	
			CA	2163499	A1		03-06-1996	
			DE	69523538	D1		06-12-2001	
			DE	69523538	T2		08-05-2002	
			EP	0715169	A1		05-06-1996	
			ES	2167407	T3		16-05-2002	
			HK	1015175	A1		14-06-2002	
			NZ	280512	A		24-10-1997	
			US	5635626	A		03-06-1997	
