

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-507496  
(P2006-507496A)

(43) 公表日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
GO 1 N 27/411 (2006.01) GO 1 N 27/58 C 2 G 0 0 4

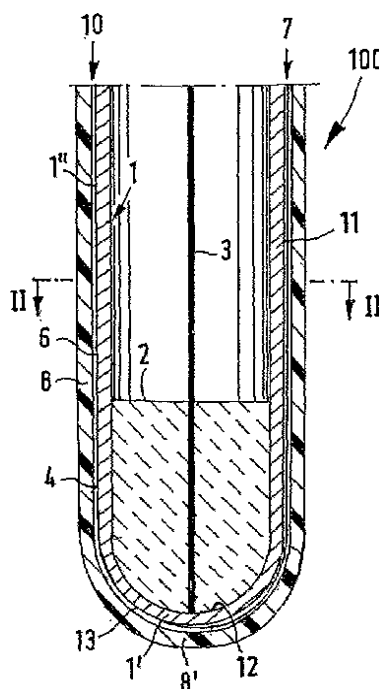
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-554405 (P2004-554405)	(71) 出願人	502335051 スペシャルティ ミネラルズ (ミシガン) インク. アメリカ合衆国, ミシガン州 48025, ビングハム ファームズ, テレグラフ ロード 30600
(86) (22) 出願日	平成15年11月20日 (2003.11.20)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(85) 翻訳文提出日	平成17年5月26日 (2005.5.26)	(72) 発明者	メルケンス, ウィルヘルム ドイツ国, 41836 ヒュッケルホーヴェン, クリッケルベルグ 89
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/013012	(72) 発明者	シュミーツ, ノルベルト ドイツ国, 47799 クレフェルド, ルイセンシュトラッセ 29
(87) 国際公開番号	W02004/048961	Fターム(参考)	2G004 CA02 CA03 CA07
(87) 国際公開日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	10255282.7		
(32) 優先日	平成14年11月26日 (2002.11.26)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

(54) 【発明の名称】 金属溶融物の酸素活量の測定用プローブおよびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、公知の酸素活量を持ち、測定装置と電導的な接続(3)をされた基準物質(2)を含み、そして高温度において主には酸素伝導性であり、そして無視できる程度に電子伝導性であって、基準物質(2)を金属溶融物から分離し、そして酸素イオン用の、金属溶融物と接触する入口表面(4)を有する固体電解質を含み、実施の準備が整ったプローブの入口表面(4)が、それと密着している機能性の箔配設(10、20)で覆われている、金属溶融物の、特に鋼鉄溶融物の酸素活量測定用のプローブ(100、200、300、400、500、600)に関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

既知の酸素活量を持ち、測定装置と電導的な接続(3)にある基準物質(2)を含み、かつ高温において主に酸素イオン伝導性でありかつ無視できる程度に電子伝導性であって、基準物質(2)を金属溶融物から分離し、そして酸素イオン用の、金属溶融物と接触する入口表面(4)を有するところの固体電解質を含み、実施の準備が整ったプローブの入口表面(4)が、該入口表面(4)と密に接触している機能性の箔配設(10、20)で覆われている、金属溶融物の、特に鋼鉄溶融物の酸素活量の測定用のプローブ(100、200、300、400、500、600)。

10

## 【請求項 2】

箔配設(10、20)が、浸漬の間に溶融物中に引き込まれる酸素によって酸化されることができ、少なくとも1葉の箔(6)を含む、請求項1に従うプローブ。

## 【請求項 3】

箔(6)がアルミニウム、チタン、スズまたはマグネシウム材料の群の少なくとも1から作られる、請求項2に従うプローブ。

## 【請求項 4】

第1の箔をその内側または外側で少なくとも部分的に覆っている、少なくとも1葉の第2の箔(9)を箔配設(20)が含む、請求項1～3のいずれか1項に従うプローブ。

## 【請求項 5】

第2の箔の材料が、金属溶融物との接触によって溶融する時に、固体電解質(11)の挿入表面(4)の濡れ性を高める、請求項4に従うプローブ。

20

## 【請求項 6】

第2の箔(9)が銅材料からなる、請求項5に従うプローブ。

## 【請求項 7】

固体電解質が耐火性小管(1)の端部に、本質的に平らに形成された前面壁を有する部材の形状で配備され、そして箔配設(10、20)が当該端壁の前に延びている、請求項1～6のいずれか1項に従うプローブ。

## 【請求項 8】

固体電解質が担体ピン上の、または担体小管上のコーティングの形状で配備され、そして箔配設(10、20)が固体電解質の外周面を完全にかつ緊密に囲包する、請求項1～6のいずれか1項に従うプローブ。

30

## 【請求項 9】

金属溶融物中に浸漬される、そして浸漬されるべき一端で閉じられている小管(1)の形状で固体電解質が配備されており、そして基準物質(2)が該小管の内部に置かれ、そして箔配設(10、20)が小管(1)の外周面を完全にかつ緊密に囲包する、請求項1～7のいずれか1項に従うプローブ。

## 【請求項 10】

箔配設(10、20)を入口表面(4)との密な接触に保つ手段をさらに含む、請求項1～9のいずれか1項に従うプローブ。

40

## 【請求項 11】

入口表面(4)と箔配設(10、20)の間に置かれ、そして金属溶融物に接触した時に崩壊する結合剤を当該手段が含む、請求項10に従うプローブ。

## 【請求項 12】

当該手段が機械的手段であり、それが箔配設(10、20)を外側から押圧して入口表面(4)と密に接触させる、請求項11に従うプローブ。

## 【請求項 13】

当該手段が箔配設(10、20)をその延長部にわたって入口表面(4)に対して押圧する、請求項12に従うプローブ。

## 【請求項 14】

50

当該手段が箔配設(10、20)を入口表面(4)に向けて弾性的に圧縮する、請求項13に従うプローブ。

【請求項15】

当該手段が、固体電解質を構成する小管(1)の外周面上で箔配設(10、20)を緊密に囲包するエラストマーのホース(8,18)を含む、請求項14に従うプローブ。

【請求項16】

ホース(8,18)が、小管(1)を囲包する箔配設(10、20)よりも大きい直径を初めに持ち、そしてホースが箔配設(10、20)の上に長さ方向に置かれた後にその放射直径方向に収縮することができることを特徴とする、請求項15に従うプローブ。

【請求項17】

ホース(8,18)が熱作動の形状記憶を持つ材料から作られる、請求項16に従うプローブ。

【請求項18】

プローブが、既知の酸素活量の、測定装置と電導的な接続(3)にある基準物質(2)を含み、そして高温において主に酸素伝導性でありかつ無視できる程度に電子伝導性である固体電解質を含み、そして金属溶融物に浸漬されるべく意図され、そして、酸素イオン用の入口表面を有し、ここで入口表面(4)は機能性箔配設(10、20)によって緊密に覆われており、ここで入口表面(4)上の箔配設(10、20)の上にエラストマーのホース(8,18)が長さ方向に置かれ、そして次いでホース(8,18)が箔配設(10、20)上に向かって収縮されて半径方向の張力を生じて、箔配設(10、20)と入口表面(4)の間の密な接触をもたらす、金属溶融物の、特に鋼鉄溶融物の酸素活量の測定用のプローブ(100、200、300、400、500)の製造方法。

【請求項19】

ホース(8,18)が熱作動の形状記憶性材料から作られ、ホース(8,18)が配置された時に加熱される、請求項18に従う方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属溶融物の、特に鋼鉄溶融物の酸素活量の測定用プローブおよびこのプローブの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

米国特許第4,906,349号は公知の一般的なプローブを開示している。このプローブは、金属溶融物中に浸漬されることになる測定頭部の一部である。測定頭部から突き出ている小さい管は、高溶融温度(約1500 から1800 まで)で使用された時に主には酸素伝導性であり、そして無視できる程度に電子伝導性である安定化酸化ジルコニウムから作られる。小管は突出端で閉じられ、そしてそこにクロムと酸化クロムの粉体状混合物の形態をした基準物質が置かれ、それは電導体によって測定計器と接続されている。測定計器はさらに金属溶融物(浴)との電子伝導性接点を経由して、そしてさらに金属溶融物を経由して小管の外表面に接続されており、したがって小管の外表面と内表面との間の電位差を測定するので、その結果、温度を考慮に入れて、溶融物の酸素活量が計算されることができる。酸素活量はそれぞれの物質中に、たとえば金属溶融物中に、特に鋼鉄溶融物中に溶解した、あるいはそうでなく存在する酸素の含有量に対応する。

【0003】

当該プローブによる酸素活量の測定原理は、雑誌「Stahl und Eisen」、95巻(1975年)、22号、1084ページの論文「Sauerstoffmessonde FOX für Stahlschmelzen」にも開示されている。

【0004】

米国特許第3,752,753号および米国特許第3,773,641号から、固体電解質からつくられた栓が単に耐火性小管の開放端内に膠結されてもよいことが知られる。栓

10

20

30

40

50

の平らな外側前面は、測定の間溶融物と接触する。

【0005】

最後に、ドイツ国特許出願公開第2,833,397号に見られるように、固体電解質が担体ピンの、または担体小管の上のコーティングの形態をしている実施態様が知られている。このプローブは、コーティングの厚さが300 μmより小さく、そして熱的および電気的平衡が直ちに到達されるので、特に短い反応時間を持つ。

【0006】

上に説明されたタイプのプローブは酸素活量用の、特にアルミニウムを用いた脱酸素プロセスの進行を監視するための測定用構成要素として標準になった。その機能は、比較的高い酸素レベルの範囲、すなわち100 ppmから1000 ppmまたはそれ以上では十分に満足できる。 10

【0007】

しかし、測定の信頼度、正確さ、および特に再現性は、1 ppmから100 ppmの低酸素レベルの範囲では不満足であることが判った。

【0008】

正確さの問題は、既に述べた米国特許第4,906,349号でも扱われている。この文献によれば、溶融物中に浸漬されるプローブは、零から20 ppmまでの酸素濃度での測定を、より高い精度で、そして改善された応答時間で可能とするために、その外表面がエッチングまたはサンドブラスト法によって機械的に浄化される。

【0009】

酸化ジルコニウムのような固体電解質の、溶融物に向けられる表面の機械的および化学的浄化はかなりの追加費用を必要とする。何故ならば、それは非常に硬く、そして耐性のある材料だからである。 20

【特許文献1】米国特許第4,906,349号公報

【特許文献2】米国特許第3,752,753号公報

【特許文献3】米国特許第3,773,641号公報

【特許文献4】ドイツ国特許出願公開第2,833,397号公報

【特許文献5】米国特許第4,342,633号公報

【特許文献6】特開昭56-100353号公報

【特許文献7】特開昭56-100354号公報 30

【特許文献8】特開昭56-092450号公報

【非特許文献1】雑誌「Stahl und Eisen」、95巻(1975年)、2号、1084ページの論文「Sauerstoffmeßsonde FOX für Stahlschmelzen」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的の1つは、さらなる出費がなく、そして信頼性のない測定をする危険を冒すことなく、低酸素濃度でのプローブの機能性を改善することである。

【課題を解決するための手段】 40

【0011】

この目的は公知のプローブのさらなる進化によって達成され、ここでは固体電解質の入口表面が機能性の箔配設によって被覆される。この意味での箔配設は、溶融物中に浸漬されたときに特定の機能を発揮する、1葉の箔または次々に重ねられた数葉の箔の組であることができる。

【0012】

本文脈中の「箔」の表現はコーティングとの対比として理解されるべきである。コーティングは支持体に付与され、そしてこの方法によってのみ2次元の物質集合体としての凝集を獲得する。箔はシート様の、自己支持性のある2次元の物質構造、たとえば薄いロール巻き金属であり、それはコーティングとは対照的に特定の支持体がなくても凝集し、そし 50

てその表面にわたって本質的に均一な小さな厚さの平らな形態をした物品としての外観を示す。

【発明の効果】

【0013】

箔は各種の機能を有することができる。低酸素濃度での測定の問題は、プローブが溶融物中に浸漬された際に、プローブの表面に近傍から酸素が引き込まれ、そして次に測定もされてしまうという事実によって、部分的に説明されることができる。この誤差は、溶融物の酸素レベルが特に低いと、相当なものになってくる。

【0014】

箔は、溶融物中へプローブが浸漬される間にプローブ表面への、たとえば環境の空気からの酸素の引き込みを防ぐ。

【0015】

箔のもう一つの機能は、入口表面が溶融物によって濡れうることに対する影響であることができる。箔が、溶融物から固体電解質への酸素イオンの移行を妨害せず、そして同時に溶融の間の溶融物の影響のもとに濡れ性への有利な効果を持つような材料から作られているならば、当該測定誤差は低減されることことができる。

【0016】

全体としての箔配設は、そして特にその1葉の箔は、固体電解質の入口表面の形状に容易に追従することができ、そしてそれに密着してぴったり合うことができるように可撓性でなければならない。対応して、箔配設はほんのわずかの機械的剛性を持たなければならない。

【0017】

説明してきた種類のプローブの固体電解質の入口表面に被覆を施すことは大筋において知られている。

【0018】

たとえば米国特許第4,342,633号では、固体電解質の小管は、プローブを金属溶融物中に浸漬した時の温度衝撃を低減することになる、小管上に押し出すことができる低炭素鋼の保護用遮蔽体を設けられている。保護用遮蔽体はプローブを囲包し、そしてそれ自身、プローブに適合され、プローブの上をぴったりしたはめ合いで滑ることができる小管の形状を持つ。鋼鉄の小管、すなわち保護用遮蔽体は、箔とは対照的に固有の安定性を持つ。固体電解質の小管は外周におけるある許容誤差をもってのみ製造できるものなので、このぴったりしたはめ合いは達成するのが困難である。鋼鉄の小管の内周面とこの外周面の密着は得ることができない。空気および酸素が固体電解質と保護用遮蔽体の間の隙間に常に残り、そして溶融物の低酸素レベルでの測定に影響を与えるだろう。米国特許第4,342,633号に示された配設は熱的保護が目的であり、したがって本発明の目的を満たすことができない。

【0019】

特開昭56-100353号、特開昭56-100354号および特開昭56-092450号は、鋼鉄溶融物中のプローブの測定挙動を改善する、固体電解質プローブのコーティングを開示する。特開昭56-100353号では、コーティングは、蒸発、スパッタリング、イオンプレーティングまたは他の方法によって作られた金属、たとえばFe、Cu、Ni、Mg、Al、または金属酸化物、たとえばMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、または類似物を用いて提供される。特開昭56-100354号から、有機結合剤中の金属酸化物粉体、たとえばMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>または類似物を用いた固体電解質の被覆は、加速された熱移動および改善されたプロセス反応速度をもたらすことが知られる。特開昭56-092450号は約35ppmの、したがって低レベル領域の、酸素活量が述べられていることを教示する。特開昭56-092450号には、鋼鉄溶融物中での固体電解質プローブの濡れ性を改善するための金属粉体と有機結合剤との混合物のコーティングが記載されている。プローブと鋼鉄の間には断熱層がつくられてはいけない。それは装置の反応時間を減少させるだろう。

10

20

30

40

50

## 【0020】

コーティングの形態をした被覆は付加的なコストのかかる装置を必要とし、そして溶融物に浸漬した際に固体電解質の表面から剥離する危険をはらむ。

## 【0021】

他方、本発明に従う箔配設を用いた入口表面の被覆は、より大きな単純さの利点を有し、そしてコーティングにおけるような剥離は生じないだろう。

## 【0022】

箔配設は、金属溶融物中で酸素によって酸化しうる、少なくとも1葉の箔を有することができ、そしてたとえばアルミニウム材料からなることができる。酸化しうる箔として使用されることができる他の材料はとりわけ、たとえばチタン、スズ、マグネシウムである。何故ならばこれらは容易に酸化しうるからである。

10

## 【0023】

当該箔は熱い溶融物と接触したときに直ちに溶融し、そして溶融物への浸漬の間にプローブ表面において引き込まれたかも知れない酸素と反応する。したがって、この酸素は、もはや測定を誤らせることはあり得ない。

## 【0024】

箔配設は、第1の箔をその外側または内側で少なくとも部分的に被覆しまたは重なり合う、少なくとも1葉の第2の機能性の箔を有することができる。

## 【0025】

第2の箔の材料は、固体電解質が溶融物と均一な接触をできるように、溶融物と接触する固体電解質の入口表面の濡れ性を、融けるときに高めるものが有利であろう。

20

## 【0026】

そのような機能を持つ箔は銅材料からつくられることができる。第2の箔の材料のさらなる例はPb、Ag、Zn、Sn、Au、Pt、Bi、Mgである。

## 【0027】

耐火性小管の開放端に緊密に固定され、そして浸漬された時に溶融物に向けられる実質的に平らな前面壁を有する、栓状の1個の部品の形態で固体電解質が配備されている場合には、箔配設はこの前面壁の前に延びて設けられることができ、浸漬の最初の瞬間に前面壁を溶融物からそれを保護する。

## 【0028】

固体電解質が担体ピン上のまたは担体小管上のコーティングである場合には、第1の配設は、さもなければ浸漬の間中、溶融金属と直接接触することになるであろう固体電解質のすべての部分を保護する。

30

## 【0029】

好まれるように、溶融物中に浸漬されることになる、そして浸漬される端で閉じられた小管の形状で固体電解質が配備されているならば、小管の浸漬部分上の箔配設はその外周面を緊密に囲包し、このことは、外周面の円筒部分および半球部分がまた小管を閉じることを意味する。

## 【0030】

本発明の重要なさらなる進化は、箔配設を固体電解質の入口表面と密な接触に保つ手段を含む。

40

## 【0031】

当該手段は、入口表面と箔配設の間にありかつ溶融物と接触した時に崩壊する化学結合剤であることができる。そのような結合剤は、浸漬まで入口表面への密な接触をもたらした後で、燃焼、蒸発または溶融物への溶解によって消失することになる。例はアクリル樹脂のような有機接着剤である。

## 【0032】

その代わりに、そして好ましくは、その手段は、箔配設を外側から押圧して固体電解質の入口表面と密着させる機械的手段であることができる。

## 【0033】

50

押圧は、表面全体にわたって本質的に均一に、特に弾性的手段によって生じさせることができる。既に実施できることが明らかとなっている、この種の簡単な実施態様は、小管の外表面上の箔配設を緊密に囲包するエラストマーのホースである。

【0034】

このホースは、初めは小管のまわりに巻かれた箔配設よりも大きい直径を持つことができ、そして箔配設の上に長さ方向に滑り重ねられた後、放射直径方向に箔配設上で収縮されることができる。

【0035】

これは、ホースが熱作動の形状記憶を持つ材料、すなわち永続的に変形することができ、そして熱の影響を受けて元の形および寸法に戻る材料から作られていることによって実際に達成されることができる。

10

【0036】

本発明はまた、小管が機能性箔配設によってその外周表面できつく囲包される方法の面も有し、本方法においてエラストマーのホースが小管上の箔配設の全面上にわたって長さ方向に滑り重ねられ、その後ホースが箔配設上で収縮されて、半径方向の圧力および箔配設と固体電解質の入口表面との間の密着を生じさせる。

【0037】

形状記憶材料から作られたホースが使用されることができ、そしてホースはその場合滑り重ねられた位置にある時に収縮のために加熱される。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0038】

以下の非制限的な説明は、添付の図とともに、本明細書に構想を示された本発明の特定の実施態様をより具体的に教示し、そして表明するために提供される。しかし、これらは例示的な目的のためだけであり、そして当業者は、もっとも広い形で本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本実施態様が各種の変更、置換および代替を加えられることができることを理解するべきである。

【実施例1】

【0039】

図1に数字100によって全体として示されるプローブは、下端がほぼ半球状に閉じられた円筒状の外表面1''を持つ小管1を持つ。これは、高温では主には酸素イオン伝導性であり、そして無視できる程度に電子伝導性であり、かつ本実施例においてはMgOで安定化されたZrO<sub>2</sub>から作られたところの固体電解質11から作られる。基準物質2はクロムと酸化クロムの粉状混合物であり、小管1の下部内に置かれる。固体電解質11の内表面12は、下端1'の先端部で、電圧計などの測定計器につながっている接続線3と電導的な接続をしている。下端1'の外表面は数字13で示される。実際には、小管1は約5mmの外直径および約30mmの全長を有する。図1には下部だけが示されている。小管1は、プローブ直近(たとえば、1~10mmの範囲内)の金属溶融物の温度測定用の熱電対、および好ましくは高溶融金属から作られた浴接点とともに、ランスの先端で金属溶融物に浸漬されるプローブ頭部(図に示されていない。)内に固定される。浴接点も同様に測定計器につながっている。基準物質2は既知の酸素活量を有する。溶融物の酸素活量はその酸素含有量に依存する。これは、測定計器によって測定される小管の外表面と内表面間の電位差をもたらし、そして金属溶融物の酸素活量を計算する。

30

40

【0040】

外周表面領域の小管1は、溶融物の酸素イオンのための入口表面4を構成する。

【0041】

入口表面4は箔配設10によってきつく包まれ、後者は図1の実施例ではアルミニウム材料からの1葉の箔6によって包まれている。この実施例では1葉の箔6は小管1のまわりに1回巻きつけられる。両端は図2の位置7でわずかに重ね合わせられ、その結果小管1の全表面が覆われる。下端で箔6は、小管1の全外表面が隠されるように表面13のまわりに折り重ねられる。

50

## 【0042】

箔6もそれ自身、エラストマー材料から作られているホース8によって囲包され、ホース8も図1の実施例では小管1と同様にその下端8'で閉じられる。ホース8は、小管1のまわりに巻きつけられた箔6の外表面直径よりわずかに大きい円筒の内表面直径を初めに有する。この状態で、ホース8は箔6の上にその全長にわたって引っ張られて、または滑らされて重ねられることができ、こうして箔6および小管1を下端1'を含むこれらの全範囲まで覆うことになる。ホース8は形状記憶材料からなる。これは半径方向に拡張された形状への前処理を受けていて、それによって永続した膨張体になっている。加熱されると、それは元の直径に戻る傾向を示す。このため、ホース8は加熱によって収縮することができ、その結果、ホース8の円周方向の張力が増大して箔6への半径方向の圧力が生じることになり、それは箔6を入口表面4、すなわち小管1の外表面に密着させる。図1および図2では、プローブ100はホース8の収縮の後の、実施の準備ができた状態で示されている。

10

## 【0043】

小管1の入口表面4に密着した箔6の存在は、プローブ100が金属溶融物に浸漬される際に、周囲の空気から酸素が外表面1"、13から構成される入口表面4に付着し、それによって溶融物中に引き込まれ、そして酸素活量測定に影響を与えることが起きえない結果をもたらす。この酸素はいわゆる望まれていない酸素であろう。しかし、本意図は溶融物中の酸素だけを測定することである。プローブ100が溶融物に浸漬された直後に、ホース8は燃え尽きる。炭素および酸素のそれぞれの炭素-酸素反応によって消費される量は非常に低いので、酸素測定はたとえそれが100ppmより小さい酸素濃度のためであっても、やはり無視できる程度にしか影響を受けない。さらに一酸化炭素および/または二酸化炭素は、箔6によって防がれるので、小管1に付着しない。ホース8が消滅した後、箔6は、入口表面4の近傍にある、望まれていない在りうる酸素によって酸化される。したがって、箔6はある意味では、酸化される時に、望まれていない、引き込まれた酸素を消費し尽くすことによってそれをすべて捕捉している。結果として、溶融物の酸素活量の測定は外的効果によって影響を受けない。箔6の非常に小さい質量の故に、酸化されない箔は溶融物に直ちに溶解し、そのためその後の測定は影響を受けない。

20

## 【実施例2】

## 【0044】

他のプローブにおいて機能的に均等な部分がある限り、これらは図1および図2のプローブ100におけるのと同じ数字で引用される。

30

## 【0045】

プローブ200は、箔配設20がこの場合には2層である点でプローブ100と異なる。そこにはアルミニウム材料で作られた半径方向外側の箔6および銅材料で作られた半径方向内側の箔9がある。ホース8および箔6が消滅した後、半径方向内側の箔9が金属溶融物と接触した時に、入口表面4の濡れ性が改善される。箔6および箔9は全表面で互いに重ね合わされる。これらはお互いに積層されるか、または緩く重ねられることができる。箔配設20は、円筒部1"、並びに小管1の下端1'にある領域13を覆う。

40

## 【0046】

ホース8と対照的に、図3ではホース18は下端で閉じられていないで、単にある長さに切断されたホースからなり、それは小管1の下部1'を越えてわずかに延びている。ホース18は、小管1および箔配設20の上に滑り重ねられた後に収縮される。図3に示されたような配置ができ上がり、ここで、はみ出し部18'は自由に収縮することができ、有意により小さい直径に収縮して、外部に開いた細い内通管18"を残す。しかし、図3の上部では、ホース18は自由に収縮することができず、小管1の外表面に箔配設20を半径方向に押圧する円周方向の張力を作る。この実施例は、固体電解質の小管の外表面1"、13へ箔配設20を密着させる機能をも満たし、そして閉じられたホース8よりも経済的である。

## 【0047】

50

箔配設 10、20 は小管 1 のまわりに数回巻きつけられることができることは明らかである。

【0048】

よりよく見えるように、箔 6、9 およびホース 8、18 の厚さは誇張されて示された。実際には、箔は約 0.001 ~ 0.05 mm の厚さを持つ。収縮性ホース 8、18 は約 0.2 ~ 0.5 mm の壁厚さを持つことができる。

【実施例 3】

【0049】

上記の説明は図 5 ~ 図 8 に従う本発明のさらなる実施例についても有効である。

【0050】

図 5 のプローブ 300 は図 1 ~ 図 3 のように固体電解質 11 を、一端で閉じられた小管の形では有さないで、栓 21 を有し、それは耐火性小管 22 の開放端内にぴったりと取り付けられる。栓 21 は、小管 22 の軸に垂直な平面を形成する、本質的に平面に成形された前面 23 を持つ。図 1 に従う実施例におけるような 1 葉の箔から作られた箔配設 10 は前面の前まで延びている。箔の長さ方向端部の折り重ねは図示されていない。前面 23 と反対側の栓 21 の裏側に、基準物質 2 が円盤の形で配備される。金属溶融物に浸漬されるプローブ 300 の部分が箔 6 で完全に覆われるように、箔 6 は前面 23 をおよび小管 22 の円筒外周面の一部をも覆う。

10

【0051】

図 5 で下端が閉じられたホース 8 は、箔 6 の外周面上で円筒部において、並びに前側 23 の前の下部において収縮された。ホースは図 1 および図 2 のホース 8 と同じ特徴および機能を有する。

20

【実施例 4】

【0052】

図 6 のプローブ 400 は耐火性材料から作られたピン 24 の形をした支持体を有する。基準物質 2 のコーティング 27 はピン 24 の突出端の外円周上に配備される。コーティング 27 はそれ自身、固体電解質のコーティング 25 によって覆われる。基準物質 2 および固体電解質 11 の計測装置への接続は図示されていない。コーティング 25 および 27 はピン 24 の当該端を完全にそして緊密に覆う。これらのコーティングは、同様に 1 葉だけの箔 6 を持つ箔配設 10 によって完全に覆われる。ホースは箔配設の全外周上で収縮された

30

【実施例 5】

【0053】

図 7 のプローブ 500 は、基準物質 2 および固体電解質 11 をそれぞれ、コーティング 27 および 25 として有するが、これらは耐火性小管 26 の外円周上にあり、小管は一端が閉じられており、ここでは図 6 の耐火性ピン 24 の代わりとして用いられている。コーティング 27 および 25 は 1 葉だけの箔 6 を持つ箔配設 10 によって覆われ、そこでコーティングは金属溶融物に接触することになる。コーティングの全外円周はそれに向けて収縮したホース 8 によってやはり覆われ、そして一緒に固定される。

40

【実施例 6】

【0054】

図 8 のプローブ 600 に図示されるように、箔配設 10、20 がその表面上に結合剤を付与されており、そして小管 1 のまわりに接着されるのならば、原則として、収縮性ホース 8、18 は省略されることもできる。プローブ 600 は、プローブ 100 のように固体電解質 11 から作られた小管 1 を有する。小管 1 の中に基準物質 2 が置かれる。箔 6 は小管 1 の全外表面のまわりに、より太い線でのみ図示されるアクリル樹脂接着剤 5 によって接着される。アクリル樹脂接着剤 5 は、他の実施例におけるホース 8、18 の機能、すなわち箔 6 を入口表面へ密に接触させる機能を発揮する。

【0055】

50

しかし、ホースを用いる実施例が、溶融物への浸漬の間に引き込まれる酸素に対して入口表面をよりよく保護する故に、好まれる。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】プローブの下部の長手方向断面図

【図2】図1の線II-IIに沿った断面図

【図3】第2の実施態様の類似した長手方向断面図

【図4】図3の線IV-IVに沿った断面図

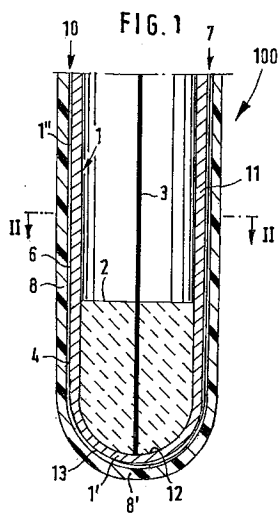
【図5】図1と類似した、縮尺された長手方向断面図

【図6】図1と類似した、縮尺された長手方向断面図

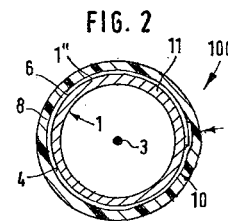
【図7】図1と類似した、縮尺された長手方向断面図

【図8】図1と類似した、縮尺された長手方向断面図

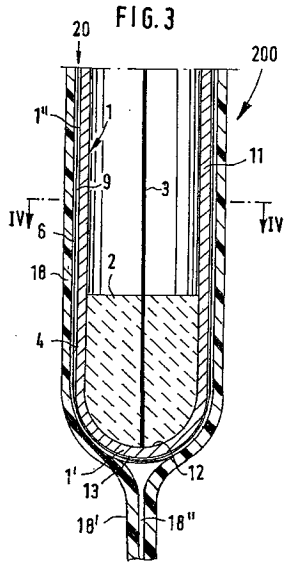
【図1】



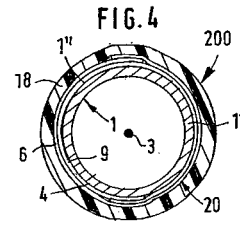
【図2】



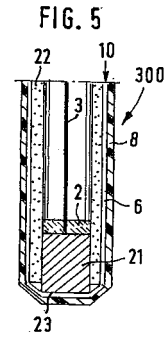
【 図 3 】



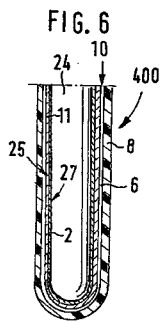
【 図 4 】



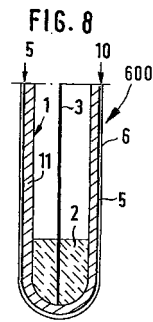
【 図 5 】



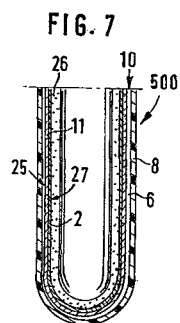
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 03/13012
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G01N27/411 G01N33/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 594 223 A (NAT RES DEV) 30 July 1981 (1981-07-30) page 1-2; figure 1	1-3,7-11 4-6
A	---	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 1981-70709D XP002271695 -& JP 56 100353 A (HITACHI CHEM CO LTD), 12 August 1981 (1981-08-12) abstract; figures 1-3	1-3,7-11 4-6
A	---	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  27 February 2004		Date of mailing of the international search report  11/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Klein, M-O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/13012

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J03, AN 1985-139795 XP002271696 -&amp; SU 1 124 219 A (TSNIITMASH MECH ENG), 15 November 1984 (1984-11-15) abstract; figure 1</p>	1
A	<p>US 4 657 641 A (ICHISE EIJI ET AL) 14 April 1987 (1987-04-14) the whole document</p>	1-19
A	<p>US 3 752 753 A (FITTERER G) 14 August 1973 (1973-08-14) cited in the application the whole document</p>	1-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/13012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1594223	A	30-07-1981	CA 1099785 A1 21-04-1981 DE 2802518 A1 27-07-1978 JP 53106091 A 14-09-1978
JP 56100353	A	12-08-1981	NONE
SU 1124219	A	15-11-1984	SU 1124219 A1 15-11-1984
US 4657641	A	14-04-1987	JP 61260156 A 18-11-1986 CA 1243350 A1 18-10-1988 DE 3680038 D1 08-08-1991 EP 0208072 A1 14-01-1987 US 4708783 A 24-11-1987
US 3752753	A	14-08-1973	NONE

---

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW