

(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 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074996 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 25/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00722

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. März 2003 (05.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 427.6 5. März 2002 (05.03.2002) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: KÜHN, Uwe [DE/DE]; Buscheritz Nr. 1A,
02633 Göda (DE).

(74) Anwalt: ADLER, Peter; Lippert, Stachow, Schmidt &
Partner, Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (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), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

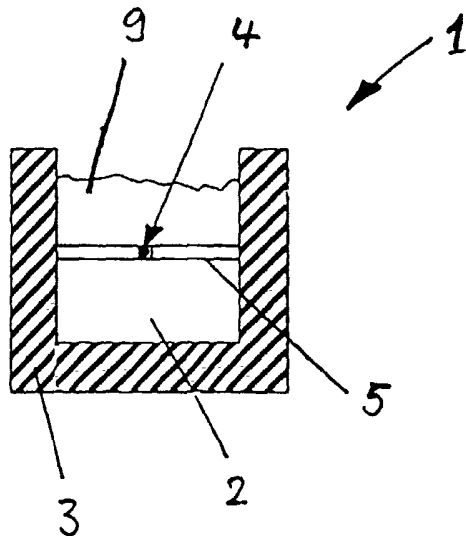
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR ANALYZING MOLTEN MASSES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ANALYSE VON SCHMELZEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for analyzing molten masses and the resulting solids. The inventive method comprises the following steps: placing a relatively small sample (9) of the molten mass in a test vessel (1) having at least one temperature sensor (4), wherein the test vessel has at least one test chamber (2) with walls (3); detecting the time/temperature curve of the sample fraction during cooling; evaluating the temperature/time curve using a computer program and assessing the chemical and physical state of the molten mass, wherein the gas permeability of the walls (3) of the test chamber (2) can be adjusted in a defined manner. The invention also relates to a device for analyzing molten masses.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Analyse von Schmelzen und den daraus entstehenden Festkörpern vorgeschlagen, umfassend die Verfahrensschritte: Einbringen einer verhältnismäßig kleinen Probe (9) der Schmelze in ein Probengefäß (1) mit mindestens einem Temperatursensor (4), wobei das Probengefäß mindestens eine Probenkammer (2) mit Wänden (3) aufweist, Erfassen der Temperatur-Zeit-Kurve der Probenmenge während der Abkühlung, Auswerten der Temperatur-Zeit-Kurve mit einem Computerprogramm, Bewerten des chemischen und physikalischen Zustandes der Schmelze, wobei die Gasdurchlässigkeit der Wände (3) der Probenkammer (2) definiert eingestellt wird. Es wird auch eine Vorrichtung zur Analyse von Schmelzen vorgeschlagen.



WO 03/074996 A2

Verfahren und Vorrichtung zur Analyse von Schmelzen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Analyse von Schmelzen und den daraus entstehenden Festkörpern umfassend die Verfahrensschritte: Einbringen
5 einer verhältnismässig kleinen Probe der Schmelze in ein Probengefäss mit mindestens einem Temperaturfühler, wobei das Probengefäss mindestens eine Probenkammer mit Wänden aufweist, Erfassen der Temperatur-Zeit-Kurve der Probenmenge während der Abkühlung, Auswerten der Temperatur-Zeit-Kurve mit einem Computerprogramm und Bewerten des chemischen und physikalischen
10 Zustandes der Schmelze. Die Erfindung bezieht sich auch auf eine Vorrichtung zur Analyse von Schmelzen.

Beim Abkühlen einer Schmelze, die zusammengesetzt ist aus den verschiedenen Elementen oder Komponenten einer Legierung, kann der Temperaturverlauf der
15 Schmelze als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden. Für die Aufzeichnung ist eine kleine Probemenge der Schmelze, ein Probengefäss und eine möglichst genaue Temperaturmessung notwendig. Die so erhaltene Temperatur-Zeit-Kurve zeigt, je nach der Zusammensetzung, einen besonderen Verlauf. Bei der Abkühlung eines reinen Stoffes können beispielsweise aus der Temperatur-Zeit-
20 Kurve Phasenumwandlungen, modifizierte Kristallformen und Unterkühlungseffekte abgelesen werden. Aus dem Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurve kann der Anteil der verschiedenen Komponenten und der verschiedenen Kristallisationsformen der Legierung berechnet werden. Eine wichtige Voraussetzung für die Aussagekraft der Temperatur-Zeit-Kurve über die
25 Eigenschaften der Schmelze ist die Vergleichbarkeit des Abkühlvorganges im Probengefäss mit dem Abkühlvorgang in der Giessform in der Produktion. Die Geometrie des Probengefässes spielt also eine wichtige Rolle. Wenn man dieses Verfahren sowie die Vorrichtung für die Angleichung der Zusammensetzung der Schmelze an der Produktspezifikation einsetzen will, spielt die Zeit, die für die
30 Probennahme, die Durchführung der Analyse und dem Vorliegen der Resultate gebraucht wird, ebenfalls eine wichtige Rolle.

Aus der DE-19951618-A1 ist eine Vorrichtung zur Analyse von Metallschmelzen mit einem Thermoelement bekannt. Ein zylindrischer Körper aus Keramik mit einer Probenkammer weist am Boden des Körpers einen Einlass für die Schmelzprobe
5 auf. Die Probenkammer wird über einen Kanal an der Oberseite des Körpers entlüftet. Am Körper ist eine weitere Bohrung ausgebildet. Durch diese Bohrung wird das Thermoelement in der Probenkammer angeschlossen und in diese Bohrung wird ein Stiel zur Handhabung des Körpers eingebracht.

10 Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das in möglichst kurzer Zeit möglichst genaue Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schmelze gewährleistet.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Analyse von Schmelzen und den daraus entstehenden Festkörpern umfassend die Verfahrensschritte:
Einbringen einer verhältnismässig kleinen Probe der Schmelze in ein Probengefäss mit mindestens einem Temperaturfühler, wobei das Probengefäss mindestens eine Probenkammer mit Wänden aufweist, Erfassen der Temperatur-
20 Zeit-Kurve der Probenmenge während der Abkühlung, Auswerten der Temperatur-Zeit-Kurve mit einem Computerprogramm, Bewerten des chemischen und physikalischen Zustandes der Schmelze, wobei die Gasdurchlässigkeit der Wände der Probenkammer definiert eingestellt wird. Diese Aufgabe wird auch gelöst durch eine Vorrichtung nach diesem Verfahren.

25 Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Gasblasen besitzen andere Wärmeflussmechanismen und andere
30 Wärmekapazitäten als die Schmelze und beeinflussen so die Temperatur-Zeit-Kurve. Es ist von Vorteil, dass in die Probe keine Fehlstellen in der Form von

Gasblasen entstehen können. Es ist auch von Vorteil, dass bei offenen Probengefäßen die Gase noch entweichen können, nachdem sich die Probenoberfläche verfestigt hat. Dies wird dadurch erreicht, dass die Gasdurchlässigkeit der Wände der Probenkammer definiert eingestellt wird.

5

Es ist auch von Vorteil, dass das Gas, das sich aufgrund der abnehmenden Löslichkeit bei der Abkühlung aus der Schmelze freisetzt, vollständig und über den gesamten Zeitraum der Analyse aus der Probe abgeführt werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass die Gasdurchlässigkeit über mindestens einen Luftkanal mit mindestens einem Drosselventil und/oder mit einer Membrane definiert eingestellt wird. Dies wird auch dadurch erreicht, dass das Probengefäß aus einem Werkstoff mit einer bestimmten Korngrösse und mit einer bestimmten Bindemittelzusammensetzung ausgebildet ist, der eine definierte Gasdurchlässigkeit aufweist. Dies wird weiter auch dadurch erreicht, dass die Gasdurchlässigkeit der Wände der Probenkammer über Kapillaren eingestellt wird, die in einer bestimmten Anzahl und mit einem bestimmten Querschnitt in den Wänden der Probenkammer angeordnet sind. Die Gasdurchlässigkeit der Wände kann in unterschiedlichen Wandbereichen unterschiedlich eingestellt werden.

10

15

Es ist auch von Vorteil, dass die Erfassung der Temperatur-Zeit-Kurve nicht durch den Füllvorgang und den Füllgrad der Probenkammer beeinflusst wird. Dies wird dadurch erreicht, dass das Probengefäß derart ausgebildet ist, dass das Volumen der Probenkammer vollständig befüllt wird.

20

Es ist weiter auch von Vorteil, dass der Einfluss der Zugabe von Hilfsstoffen zu der Schmelze mit gesicherten Aussagen aus dem Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven bewertet werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass ein oder mehrere Hilfsstoffe mit einem definierten Gewichtsverhältnis zum Gewicht der Probe in die Probenkammer oder in den Zulauf zur Probenkammer eingebracht werden. Dies wird auch dadurch erreicht, dass die Hilfsstoffe in Form eines Pulvers, einer Kapsel, einer Pille oder einer Beschichtung in die Probenkammer eingebracht

25

30

werden.

Es ist auch von Vorteil, dass die Maximaltemperatur der Schmelze vor und während dem Einbringen der Schmelzprobe in die Probenkammer richtig erfasst werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass der Temperaturfühler vor dem Einbringen der Probe in die Probenkammer vorgewärmt wird. Dies wird auch dadurch erreicht, dass in dem Probengefäß mindestens ein zusätzlicher Temperaturfühler zur Messung der Maximaltemperatur der Schmelze angeordnet ist.

Es ist weiter auch von Vorteil, dass die Probe auch ohne Erzeugung eines Vakuums in die Probenkammer des Probengefäßes eingebracht werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass die Probenkammer des Probengefäßes aufgrund des metallostatistischen Druckes gefüllt wird.

Ausführungsbeispiele der Vorrichtung zu diesem erfindungsgemässen Verfahren zur Analyse von Schmelzen werden anhand der Figuren beschrieben. Es zeigen:

Figur 1 einen Schnitt durch eine erfindungsgemässe Vorrichtung zur Analyse von Schmelzen,

Figuren 2 bis 12 Schnitte durch weitere Vorrichtungen analog der Figur 1,

Figur 13 einen Schnitt durch einen Temperaturfühler zur Vorrichtung aus Figur 1 und

Figuren 14 bis 19 Schnitte durch weitere Vorrichtungen analog der Figur 1.

In Figur 1 ist schematisch ein Probengefäß 1 zur Verwendung in einem Verfahren zur Analyse von Schmelzen geschnitten dargestellt. Das Probengefäß 1 hat Wände 3, die beispielsweise aus einem anorganischen Material aufgebaut sind.

Das Probengefäss 1 nimmt in einer Probenkammer 2 die Schmelzprobe 9 auf. In der Probenkammer 2 ist ein Temperaturfühler 4 in einem Schutzrohr 5 angeordnet. Die Wände des Probengefässes 1 werden ähnlich wie die Giessformen in einer Giesserei aus einem Formstoff hergestellt. Als anorganischer Formstoff wird beispielsweise ein feuerfester Quarzsand mit einer Korngrösse von 0,1 bis 0,8 mm verwendet. Als Bindemittel für den Sand kann ein Gemisch von Siliziumoxiden und Natriumoxiden, wie beispielsweise Natriumwasserglas, verwendet werden. Das Verhältnis Bindemittel zu Sand beträgt etwa 2 bis 3 %. Die Korngrösse des Formstoffes und der Bindemittelgehalt werden so gewählt, dass eine Biegefestigkeit von mindestens 250 N/cm² und eine Gasdurchlässigkeit von mindestens 160 Einheiten, gemessen mit einem üblichen Messgerät zur Gasdurchlässigkeitsprüfung, erreicht wird.

In Figur 2 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Probengefässes 1 dargestellt. Das Probengefäss 1 kann in die Schmelze eingetaucht werden und die Probenkammer 2 füllt sich dabei über einen Einlasskanal oder über eine Füllleitung 6, die so in die Wand 3 angeordnet ist, dass die Schmelze durch den metallostatischen Druck in die Kammer 2 gedrückt wird. Die Probenkammer 2 weist weiter einen Luftkanal 7 mit einem darin angeordneten Drosselventil 8 auf. Der Luftkanal 7 ist in der Wand 3 oberhalb der Probe 9 ausgebildet. Das Drosselventil 8 bewirkt eine definierte Be- und / oder Entlüftung der Probenkammer 2. Mit dem Drosselventil 8 wird ein kontrolliertes Befüllen der Probenkammer 2 ermöglicht.

Die Strömungsgeschwindigkeit der in die Probenkammer 2 einströmenden Schmelze kann mit dem Drosselventil 8 kontrolliert werden. Somit wird verhindert, dass die Schmelze zu schnell in die Kammer einströmen oder sogar durch den Luftkanal 7 wieder austreten kann. Wenn sich in der Kammer 2 ein Hilfsstoff befindet, wird mit dem Drosselventil 8 verhindert, dass der Hilfsstoff mit der Schmelze wieder ausgespült wird und so ein undefiniertes Verhältnis vom Hilfsstoffgewicht zum Probengewicht in der Probenkammer 2 entstehen kann.

In Figur 3 ist ein Probengefäß 1 analog zum Probengefäß von Figur 2 dargestellt. Im Luftkanal 7 ist anstelle des Drosselventils eine Membrane 10 angeordnet. Die Membrane 10 ist durchlässig für den Gasstrom, jedoch nicht durchlässig für die Schmelze. Die Membrane kann beispielsweise realisiert werden durch ein Metallgitter, das den Gasstrom durch den Luftkanal 7 durchlässt, das aber die Temperatur der Schmelze durch Wärmeentzug erniedrigt und die Viskosität der Schmelze soweit erhöht, dass diese nicht aus den Luftkanal 7 austritt.

10

In Figur 4 ist ein Probengefäß 1 analog zum Probengefäß von Figur 1 dargestellt. In den seitlichen Wänden 3 der Probenkammer 2 sind Kapillaren 11 ausgebildet. Die einzelne Kapillare 11 ist so dimensioniert, dass diese für den Gasstrom durchlässig ist, für die Schmelze jedoch nicht. Die Kapillaren 11 werden in den Wänden 3 beispielsweise hergestellt durch dem Formstoff beigemischten Fäden aus Polystyrol, die durch die Temperaturbeaufschlagung beim Einbringen der Schmelze zersetzen und verdampfen. Durch die Anzahl und die Verteilung der Polystyrolfäden kann die Gasdurchlässigkeit der Wände 3 definiert eingestellt werden.

20

In Figur 5 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Probengefäßes 1 analog zum Gefäß von Figuren 1 und 4 dargestellt. Die Wände 3 weisen unterschiedliche Wandbereiche 12, 13 mit einer unterschiedlichen Gasdurchlässigkeit auf. Es ist vorteilhaft, die Wände 3 aus Werkstoffen mit einer höheren und den Boden aus Werkstoffen mit einer tieferen Gasdurchlässigkeit auszubilden. Die Wandbereiche, die eine höhere Gasdurchlässigkeit aufweisen, haben üblicherweise eine geringere mechanische Festigkeit.

25

In den Figuren 6, 7 und 8 sind Probengefäße 1 dargestellt, die alle beispielsweise derart ausgebildet sind, dass das Volumen der Probenkammer 2 vollständig befüllt wird. Wenn das Füllvolumen der Probenkammer 2 von Analyse zu Analyse

30

konstant bleibt, hat das Volumen der Probenkammer 2 einen gleichbleibenden Einfluss auf die Erfassung der Temperatur-Zeit-Kurve und kann daher mathematisch berücksichtigt werden. In Figur 6 ist der eigentlichen Probenkammer 2 ein sogenanntes Füllsystem 14 mit einem Zulauftrichter 15 vorgeschaltet. Das eigentliche Probengefäß 1 weist eine Probenkammer 2 auf und ist bis auf eine Einfüllöffnung 16 geschlossen.

Die Schmelzprobe 9 ist von der Umgebung des Probengefäßes 1 abgeschlossen, was den Zutritt von störender Umgebungsluft ausschließt. Das Probenvolumen der Kammer 2 ist definiert und es wird erreicht, dass jedes mal das gleiche Probengewicht eingefüllt wird. Wenn Hilfsstoffe zur Schmelzprobe zugegeben werden, wird erreicht, dass das Verhältnis des Probengewichtes zum Gewicht der Hilfsstoffe konstant und reproduzierbar bleibt. Die Strömungsverhältnisse in der Schmelze an der Einfüllöffnung 16 sind klar definiert.

In Figur 7 ist anstelle des vorgeschalteten Füllsystems 14 von Figur 6 ein Auffangsystem 17 nach der Probenkammer 2 nachgeschaltet. Zwischen der Probenkammer 2 und dem Auffangsystem 17 ist im Probengefäß 1 von Figur 7 ein Überlauf 18 ausgebildet. Auch hiermit wird sichergestellt, dass immer die gleiche Schmelzmenge in die Probenkammer 2 eingebracht wird.

In Figur 8 ist ein Probengefäß 1 dargestellt, bei dem die Fläche, die die Grenze zwischen der Schmelzprobe in der Probenkammer 2 und der Umgebungsluft bildet, möglichst klein gehalten wird. Das Überlaufen der Schmelze ist abhängig von der Oberflächenspannung der Schmelze. Wenn die Flächen 19, 20, auf die die Oberflächenspannung zwischen Luft und Schmelze wirksam ist, möglichst klein gehalten werden, dann ist der Einfluss der Oberflächenspannung auf das Überlaufen der Schmelze möglichst gering. Die Schmelze wird immer beim gleichen Einfüllvolumen aus der Probenkammer 2 überlaufen. Wenn das Schmelzevolumen reproduzierbar und konstant gehalten wird, ist die Aussagekraft der Temperatur-Zeit-Kurve gesichert.

Vor der Probenahme können in die Probenkammer 2 oder die Füllleitung 6 Hilfsstoffe eingebracht werden. Als Hilfsstoffe werden alle Zusätze bezeichnet, die in der Produktion zugegeben werden, um die Eigenschaften der Schmelze zu beeinflussen. Die Hilfsstoffe müssen so eingebracht werden, dass sie mit der Schmelze reagieren können. Um eine reproduzierbare Reaktion zu gewährleisten, dürfen die Hilfsstoffe nicht von der Schmelze aus der Kammer 2 herausgespült werden. Die Hilfsstoffe dürfen nicht aufschwimmen und müssen von der Schmelze gut benetzt werden.

Um die Hilfsstoffe einfacher und geschützt vor der Umgebung transportieren zu können, ist es vorteilhaft, die Hilfsstoffe in eine gut handhabbare Form zu bringen. Die Hilfsstoffe können in Form eines Pulvers, einer Kapsel oder einer Pille in die Probenkammer eingebracht werden. Die Probenkammer 2 kann auf der Innenseite auch mit dem oder den Hilfsstoffen beschichtet werden. Wenn beispielsweise Tellur oder Schwefel als Hilfsstoffe verwendet werden, müssen diese eingekapselt werden, weil der Siedepunkt unterhalb der Temperatur der Schmelze liegt. Die Hilfsstoffe können vor dem Einbringen in die Kammer beispielsweise mit Hartgelatine zu einer Pille geformt werden.

In den Figuren 9, 10, 11 und 12 sind weitere Ausführungsbeispiele des Probengefäßes 1 schematisch geschnitten dargestellt. In Figur 9 ist ein Probengefäß 1 mit zwei identischen Probenkammern 2 dargestellt. Jede Probenkammer 2 weist einen Speiser 21 auf. Als Speiser bezeichnet man einen Hohlraum benachbart zum eigentlichen Gussformteil. Aus diesem Hohlraum fließt während dem Abkühlen und Schwinden des Gussformteiles Schmelze nach. Hiermit wird erreicht, dass im Gussformteil selbst Lunker vermieden werden.

Wenn bei der Schmelzprobe 9 ein Speiser 21 angeordnet ist, wird erreicht, dass die Probe 9 überall die gleiche Dichte, und somit die gleiche Wärmeleitfähigkeit und die gleiche Wärmekapazität hat. Dabei ist der Speiser 21 prinzipbedingt der

Teilbereich der Schmelzprobe 9, der als letzter abkühlt und erstarrt. Bei der Bildung von Teilbereichen mit unterschiedlicher Dichte aufgrund unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten treten mechanische Spannungen auf. Um den Temperaturfühler 4 vor diesen mechanischen Spannungen zu schützen, darf dieser nicht im Bereich des Speisers 21 angeordnet sein. Aus dem gleichen Grund darf der Temperaturfühler sich nicht im thermischen Zentrum der Probe befinden.

Die Probenkammern 2 werden über eine gemeinsame Hauptfüllleitung 22, die mit dem Füllsystem 14 in Verbindung steht, gefüllt. Die Füllleitung 22 ist so mit den Probenkammern 2 verbunden, dass sämtliche Kammern gleichzeitig und gleichmässig befüllt werden. Die Füllleitung 22 ist auch so mit der Probenkammer 2 verbunden, dass der Temperaturfühler 4 sowohl mechanisch als auch punktuell thermisch keine übermässigen Belastungen ausgesetzt ist. In Figur 10 ist die Füllleitung 22 tangential mit der Probenkammer 2 verbunden. Die übermässige Belastung wird weiter auch vermieden, wenn die Probenkammer 2 von unten her angeströmt wird. Durch diese Anordnung wird auch erreicht, dass die Hilfsstoffe gut durchwirbelt werden.

In den Figuren 11 und 12 sind Probenkammern 2 mit unterschiedlichen Geometrien dargestellt. Die Probenkammer kann beispielsweise eine kubische, eine zylindrische, eine kegelförmige, eine keilförmige oder eine stufenkeilförmige Geometrie aufweisen. Je nach Geometrie der Probenkammer 2 können unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten erreicht werden. Je nach Abkühlgeschwindigkeit der Probe 9 können unterschiedliche Phasenumwandlungen beobachtet werden. In verschiedenen Bereichen der Probenkammer 2 können mehrere Temperaturfühler 4 angeordnet werden, um diese Phasenumwandlungen zu beobachten. Für symmetrisch ausgebildete Wärmeflusslinien ist eine sphärische Geometrie der Probenkammer 2 mit dem Temperaturfühler 4 im Kugelmittelpunkt optimal. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der erstarrten Schmelzprobe 9 ist eine kubische Geometrie der Probenkammer 2 optimal.

In Figur 13 ist der Temperaturfühler 4 für sich alleine dargestellt. Der Temperaturfühler 4 besteht aus einem temperatursensitiven Element 23, das in einem Schutzrohr 5 angeordnet ist. Das Schutzrohr 5 kann aus Quarzglas oder einem anderen keramischen, temperatur- und schmelzebeständigen Werkstoff bestehen. Das temperatursensitive Element 23 liegt möglichst flach, ohne Spalt auf der Innenwand des Schutzrohres 5 an. Hiermit wird verhindert, dass ein weiteres Medium mit Temperaturübergangseffekten die Temperaturmessung nachteilig beeinflusst.

Das Schutzrohr 5 dient auch zur elektrischen Isolation der Temperaturmessleitungen gegen die elektrisch leitende Schmelze. Wenn das Schutzrohr aus Quarzglas hergestellt ist, findet eine gute optische Ankoppelung des temperatursensitiven Elementes 23 an die Schmelze statt, da es gut durchlässig ist für optische Strahlung. Das Schutzrohr 5 hat einen möglichst geringen Durchmesser d. Die Grösse des Schutzrohres beeinflusst das Abkühlverhalten der Schmelze, da die Phasenübergänge und somit die Temperaturmessung durch Fremdkörper, Inhomogenitäten und Veränderungen der Schmelze beeinflusst werden.

Die Temperatur, die am temperatursensitiven Element 23 gemessen wird, soll möglichst genau mit der Temperatur der Schmelze übereinstimmen. Ein Schutzrohr mit einem Durchmesser d, der kleiner als $1/16$ der längsten Strecke zwischen zwei Punkten auf der Oberfläche der Probe 9 ist, erfüllt diese Forderungen am besten. In Versuchen wurde ermittelt, dass ein grösserer Durchmesser des Schutzrohres 5 die Ankeimung der Primärphase der Schmelze negativ beeinflusst. Die Temperatur der Schmelze wird von Anfang des Analyseverfahrens an möglichst genau gemessen, wenn der Temperaturfühler 4 vor dem Einbringen der Schmelze vorgewärmt wird. Das Vorwärmen kann mit elektrischer Energie durchgeführt werden, weil die Temperaturfühler selber einen Widerstand für den elektrischen Strom aufweisen.

In den Figuren 14, 15 und 16 sind weitere Ausführungsbeispiele von Probengefässen für die Analyse von Schmelzen schematisch geschnitten dargestellt. In Figur 14 ist eine Probenkammer 2 mit zwei parallelen Seitenwänden 3 dargestellt. An die parallele Seitenwand der Probe 9 kann eine Ultraschallsonde
5 angekoppelt werden. Hiermit kann die Schallgeschwindigkeit des Metalls gemessen werden. In Figur 15 weist die Probenkammer 2 eine längliche und mäanderartige Form, die sogenannte Viskositätsspirale auf. In die Probenkammer kann über der gesamten Länge ein Widerstandsdraht zur elektrischen Messung
10 der Viskosität eingebracht werden. In Figur 16 ist mit der eigentlichen Probenkammer 2 eine Vorrichtung 25 mit einer elektrischen Spule zur Messung des Wirbelstromes in der Probe 9 kombiniert.

In Figur 17 ist ein Probengefäß 1 mit einer länglichen Probenkammer 2
15 dargestellt. In zwei Wänden 3, die sich auf den entferntesten Seiten der Probenkammer 2 befinden, sind zwei elektrisch leitende Drähte 26 zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eingebaut. Die Drähte 26 sind verbunden mit einer Konstantstromquelle 27, einem Voltmeter 28 und einem Amperemeter 29. Während des Abkühlvorgangs kann der Spannungsabfall über
20 der Schmelzprobe gemessen werden und die elektrische Leitfähigkeit kann berechnet werden. Die leitende Drähte 26 sind so tief in die Probenkammer 2 eingelassen und soweit isoliert, dass nicht in der Randzone 30 der Probe 9 gemessen wird.

25 In Figur 18 ist ein Probengefäß 1 mit einer Saugleitung 31 dargestellt. In der Saugleitung 31 ist, wie auch in Figur 3 beschrieben, eine Membrane 10 ersichtlich. An der Saugleitung 31 kann ein Unterdruck oder Vakuum angelegt werden. Die Füllleitung 22 wird unter der Oberfläche der Schmelze S gebracht und die Probenkammer 2 wird von unten her, direkt, das heisst ohne Verwendung eines
30 Zwischengefäßes, gefüllt. Hiermit wird erreicht, dass die Schmelze S ohne Kontakt mit der Umgebungsluft in die Probenkammer 2 des Probengefäßes 1

eingebraucht werden kann. Auch wird hiermit erreicht, dass die Schmelze mit der höchst möglichen Temperatur in die Probenkammer 2 eingebracht wird. Diese Arbeitsweise ist vor allem notwendig, wenn der Ort der Probenahme schwer zugänglich ist oder wenn die Schmelzebereiche sehr klein sind. Der Unterdruck wird solange aufrecht erhalten, bis die Schmelze S in der Füllleitung 22 eine so hohe Viskosität erreicht hat, dass ein Zurückfließen unmöglich wird.

In Figur 19 ist ein Probengefäß 1 dargestellt, das in die Schmelze S eingetaucht ist. Durch das Eintauchen in die Schmelze wird sich die Probenkammer 2 aufgrund des metallostatistischen Druckes selbst füllen. In der Füllleitung 22 ist ein zusätzlicher Maximaltemperaturfühler 32 zur Messung der Schmelzetemperatur beim Einfüllen der Probenkammer 2 dargestellt. Die Füllleitung 22 weist einen Siphon 33 auf. Hiermit wird verhindert, dass die Schmelze S nach dem Einfüllen aus der Probenkammer 2 ausfließt.

Mit der erfindungsgemässen Vorrichtung können gegebenenfalls weitere chemische oder physikalische Grössen während oder nach der Erstarrung der Probe gemessen werden. Die Vergleichbarkeit der verschiedenen Messverfahren wird verbessert, wenn möglichst viele Parameter an der selben Probe gemessen werden. Hiermit wird erreicht, dass der Vorgang der Probenahme selbst als mögliche Fehlerquelle bei der Analyse der Schmelze ausgeschaltet wird. Für die Messung können auch weitere Probenkammern 2 mit oder ohne Temperaturfühler 4 im gleichen Probengefäß 1 angeordnet sein. Wenn beispielsweise der Sauerstoffgehalt der Probe gemessen werden muss, kann eine Cr/Cr₂O₃ Elektrode als Referenzelement für die Sauerstoffpotentialmessung in die Probenkammer eingebracht werden.

Viele Werkstoffe haben im festen Zustand eine höhere Dichte als im geschmolzenem Zustand. Bei der Erstarrung kommt es deshalb in den meisten Fällen zu einer Volumenreduktion. Die Schmelzproben neigen während oder nach der Erstarrung zur Bildung von Makro- und /oder Mikroporositäten, die als

Dichteschwankungen gemessen werden können. Wenn die Probe zur Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip verwendet werden muss, ist die Geometrie der Probenkammer so zu gestalten, dass die Dichteschwankungen nicht am Rande der Probe auftreten. Dazu weist die Probenkammer im

5 Querschnitt ein kreuzförmiges Profil auf, wobei das thermische Zentrum im Kreuzungspunkt von vier gleich langen Armen liegt. Die Lunkerbildung wird bei dieser Geometrie bevorzugt an diesem Kreuzungspunkt stattfinden. Wenn die Proben zur Dichtebestimmung optisch oder elektrisch vermessen werden, ist die Geometrie der Probenkammer so zu gestalten, dass die Dichteschwankungen am
10 Rand der Probe auftreten. Hierzu weist die Probenkammer im Querschnitt ein V-förmiges Profil auf, wobei das thermischen Zentrum im Kreuzungspunkt der zwei Arme des V zu liegen kommt. Allgemein werden Dichteschwankungen in der Probe auftreten, wenn die Probenkammer keine Möglichkeit zur Dichtspeisung aufweist und wenn die Probe ein ausgeprägtes thermisches Zentrum aufweist.

15

Das Probengefäß 1 kann bereichsweise auch aus Werkstoffen mit einer von Sand abweichenden Wärmeleitfähigkeit und/oder Wärmekapazität hergestellt werden. Beispielsweise können bestimmte Wandbereiche auch aus Stahl statt aus Sand hergestellt sein.

20

Die Geometrie der Probenkammer 2 und das Volumen wird so gewählt, dass eine Aussage über den Zustand der Schmelze innerhalb von zwei Minuten gemacht werden kann. So können beispielsweise innerhalb von zwei Minuten gesicherte Aussagen über das Eutektikum gemacht werden, wenn das Probengefäß 1

25

Wände 3 aus anorganisch gebundenem Quarzsand aufweist, wenn die Probenkammer 2 sphärisch ausgebildet ist und einen Durchmesser von höchstens 32 mm aufweist. Die zu untersuchende Schmelze S hat dabei beim Einfüllen eine Maximaltemperatur von 1400 °C, ein Eutektikum bei ca. 1100 °C, eine spezifische Wärmeleitfähigkeit von mehr als 0.3 W / cm.K und ein Produkt aus spezifischem
30 Gewicht und spezifischer Wärme von weniger als 5 J / K.cm³.

Das Probengefäss 1 wird vorteilhaft aus einem hitzebeständigen Material mit einem anorganischen Binder hergestellt. Organische Bindemittel entwickeln bei den hohen Schmelzetemperaturen Zersetzungsprodukte, die häufig gasförmig sind. Diese Gase wirken störend, da sie aus der Probe 9 entweichen müssen und
5 andernfalls das Resultat der Analyse verfälschen würden. Die Zersetzungsreaktion ist endo- oder exotherm, so dass die Zu- oder Abfuhr von Energie zu falschen Werten bei der Temperaturmessung führt. Die Zersetzungsprodukte von organischen Bindemitteln sind häufig schädlich für die Umwelt. Organische Bindemittel enthalten meist Kohlenstoff, der zu einer
10 Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze führt. Anorganische Bindemittel enthalten keinen Kohlenstoff, bilden keine Gase und sind meistens umweltneutral.

Als Werkstoff für das Probengefäss wird beispielsweise Quarzsand mit einer
15 Korngrösse von 0.3 bis 0.8 mm verwendet. Als Bindemittel wird dem Quarzsand 2 bis 3% Bindemittel, beispielsweise auf der Basis von Natriumwasserglas, zugefügt. Die Probengefässe 1 werden auf einer Anlage hergestellt, die ähnlich arbeitet, wie eine Kernschiessanlage in einer Giesserei. Nach dem Schiessen des Formstoffes in die Form mit einem Schiessdruck von etwa 5 bar werden die
20 Probengefässe 1 aus der Form genommen und ausgehärtet. Die Aushärtung kann durch Trocknung, durch Begasung mit Kohlendioxid oder durch Selbstaushärtung geschehen, wenn als Bindemittel Zement verwendet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Analyse von Schmelzen und den daraus entstandenen Festkörpern umfassend die Verfahrensschritte:

- 5 - Einbringen einer verhältnismässig kleinen Probe (9) der Schmelze in ein Probengefäss (1) mit mindestens einem Temperaturfühler (4), wobei das Probengefäss mindestens eine Probenkammer (2) mit Wänden (3) aufweist,
- Erfassen der Temperatur-Zeit-Kurve der Probenmenge während der Abkühlung,
- Auswerten der Temperatur-Zeit-Kurve mit einem Computerprogramm und
- 10 - Bewerten des chemischen und physikalischen Zustandes der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Gasdurchlässigkeit der Wände (3) der Probenkammer (2) definiert eingestellt wird.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdurchlässigkeit über mindestens einen Luftkanal (7) mit mindestens einem Drosselventil (8) definiert eingestellt wird.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdurchlässigkeit über mindestens einen Luftkanal (7) mit mindestens einer Membrane (10) definiert eingestellt wird.

- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdurchlässigkeit über in den Wänden (3) der Probenkammer (2) angeordneten Kapillaren (11) definiert eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände (3) des Probengefässes (1) aus einem Werkstoff ausgebildet sind, der eine definierte Gasdurchlässigkeit aufweist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die definierte Gasdurchlässigkeit durch die Anzahl und den Querschnitt der Kapillaren (11) eingestellt wird.

5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die definierte Gasdurchlässigkeit über die Körngrösse und die Bindemittelzusammensetzung bzw. -eigenschaften des Werkstoffes der Wände (3) der Probenkammer (2) eingestellt wird.

10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdurchlässigkeit in unterschiedlichen Wandbereichen (12,13) des Probengefässes (1) unterschiedlich eingestellt wird.

15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäss (1) derart ausgebildet ist, dass das Volumen der Probenkammer (2) vollständig befüllt wird.

20 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Hilfsstoffe mit einem definiertem Gewichtsverhältnis zum Gewicht der Probe (9) in die Probenkammer (2) oder in den Zulauf (15) zur Probenkammer (2) eingebracht werden.

25 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfsstoffe in Form eines Pulvers, einer Kapsel, einer Pille oder einer Beschichtung in die Probenkammer (2) eingebracht werden.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturfühler (4) vor dem Giessen der Probe (9) in die Probenkammer (2) vorgewärmt wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) des Probengefäßes (1) aufgrund des metallostatistischen Druckes gefüllt wird.

5 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie der Probenkammer (2) und das Volumen des Probengefäßes (1) derart gewählt werden, dass die Aussagen über den Zustand der Schmelze innerhalb von 2 Minuten gemacht werden können.

10 15. Vorrichtung nach dem Verfahren von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) mindestens eine Probenkammer (2) mit definiertem Volumen aufweist und bis auf eine Einfüllöffnung (16) geschlossen ist.

15 16. Vorrichtung nach dem Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass an mindestens einer der Probenkammern (2) ein Speiser (21) zur Dichtspeisung der Probe (9) angeordnet ist.

20 17. Vorrichtung nach dem Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Temperaturfühler (4) in der Probenkammer (2) ausserhalb des thermischen Zentrums der erstarrenden Probe (9) angeordnet ist.

25 18. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Probenkammer (2) sphärisch ausgebildet ist.

19. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturfühler (4) aus einem Schutzrohr (5) und einem darin angeordneten temperatursensitiven Element (23) ausgebildet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser d des Schutzrohres (5) kleiner als der 1/16 Teil der längsten Strecke zwischen zwei Punkten auf der Oberfläche der Probe (9) ist.

- 5 21. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) und der Zulauf (15) eine Geometrie zur Verwirbelung oder zur Erreichung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze aufweist, wobei eine bestmögliche Auflösung und Durchmischung der Hilfsstoffe mit der Schmelze bewirkt wird.

10

22. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) Probenkammern (2) unterschiedlicher Anzahl, Grösse und Geometrie aufweist.

- 15 23. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) aus einem im Wesentlichen anorganischen Formstoff, beispielsweise Sand, besteht.

- 20 24. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) zumindest bereichsweise aus Werkstoffen mit einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit oder -kapazität ausgebildet ist, die höher ist als die Wärmeleitfähigkeit oder -kapazität von Sand.

- 25 25. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Geometrie der Probenkammer (2) derart keilförmig, kegelförmig oder stufenkeilförmig gestaltet ist, dass die Probe (9) an unterschiedlichen Stellen definiert unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten aufweist, wobei die Temperatur - Zeit - Kurve durch die Temperaturfühler (4) erfassbar ist.

30

26. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) derart ausgebildet ist, dass diese zur Messung weiterer chemischer und physikalischer Grössen, beispielsweise der Viskosität, der Schallgeschwindigkeit, des Klangspektrums, der Magnetisierung, der Wirbelstromleitung, der Gefügeausbildung, der Dichte, der Speiserfähigkeit und der Dilatation während oder nach der Erstarrung der Probe (9) verwendet werden kann.

27. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) mindestens eine zusätzliche Probenkammer (2) zur Messung weiterer chemischer und physikalischer Grössen während oder nach der Erstarrung der Probe (9) aufweist.

28. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit während oder nach der Erstarrung der Probe (9) ausgebildet ist.

29. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) zur Messung der elektromotorischen Kraft in Bezug auf eine Referenz während der Erstarrung der Probe (9) ausgebildet ist.

30. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenkammer (2) zur Messung der Neigung zur Ausbildung von Mikro- oder Makroporositäten während oder nach der Erstarrung der Probe (9) ausgebildet ist.

31. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Probenkammer (2) eine Füllleitung (22) und eine Saugleitung (31) zum Anlegen eines Unterdruckes aufweist.

32. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) eine Hauptfüllleitung (22) für alle Probenkammern (2) aufweist, wobei die Füllleitung mit den Probenkammern derart verbunden ist, dass die Probenkammern gleichmässig befüllbar sind.

5

33. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Probengefäß (1) eine Hauptfüllleitung (22) für alle Probenkammern (2) aufweist, wobei die Füllleitung mit den Probenkammern derart verbunden ist, dass die Probenkammern gleichzeitig befüllbar sind.

10

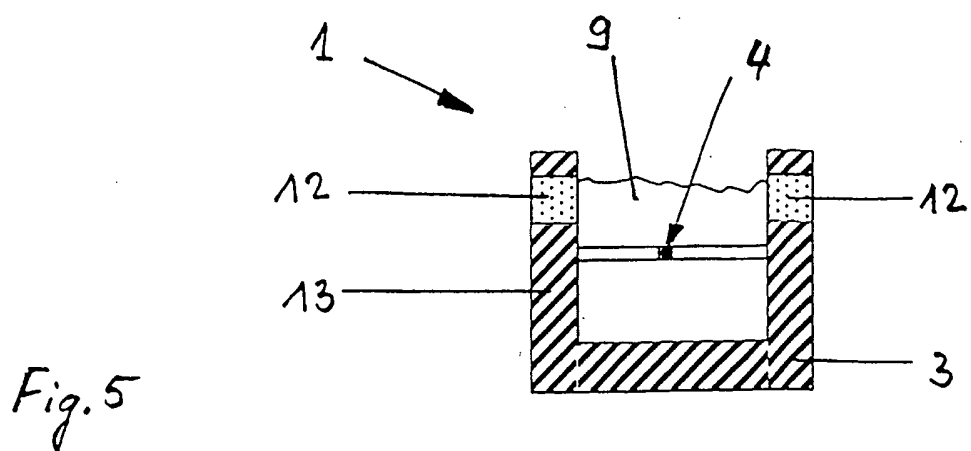
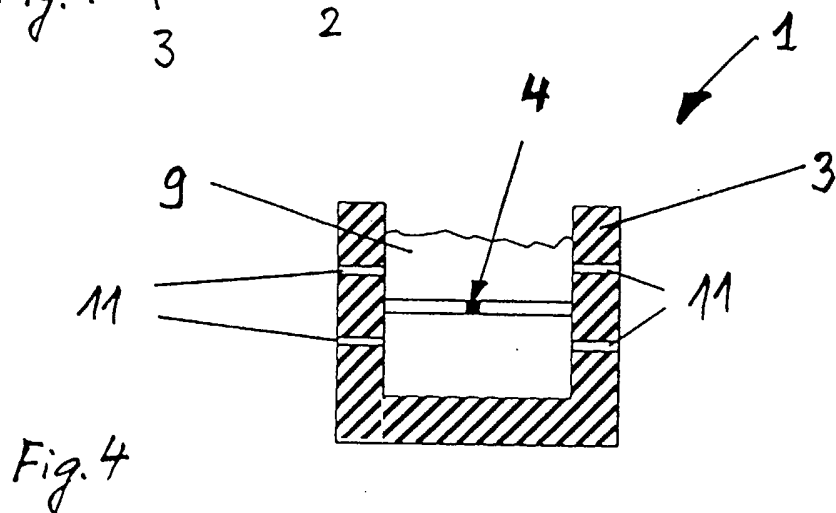
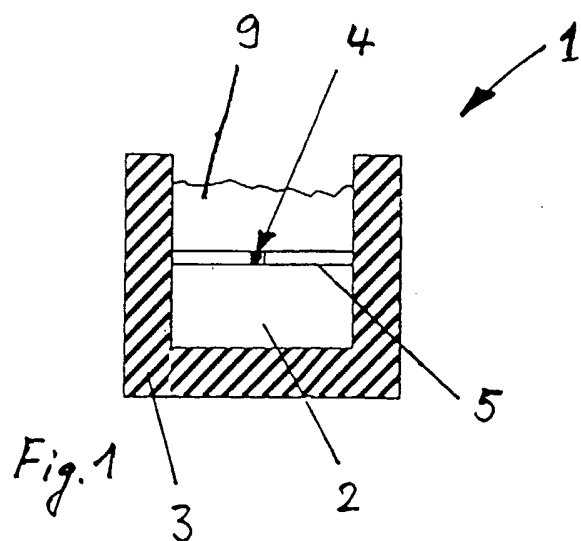
34. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllleitung (22) ein Siphon (33) zur Verhinderung des Auslaufens der Schmelze S aufweist.

15

35. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllleitung (22) derart angeordnet ist, dass die Temperaturfühler (4) beim Befüllen der Probenkammer (2) mechanisch oder punktuell thermisch möglichst wenig belastbar sind.

20

36. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Probengefäß (1) mindestens ein weiterer Maximaltemperaturfühler (32) zur Messung der Maximaltemperatur der Schmelze S angeordnet ist.



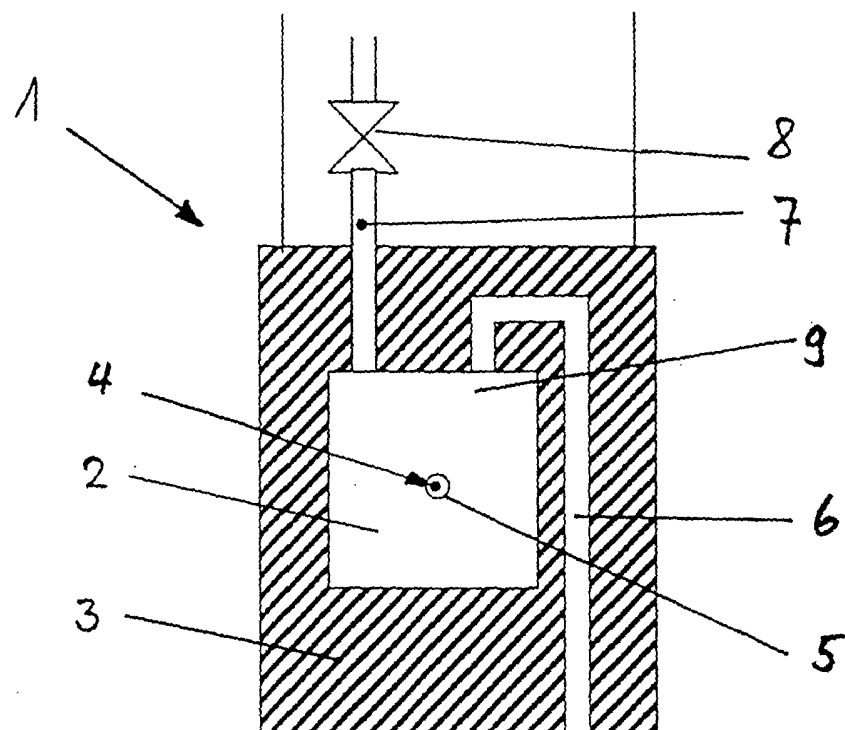


Fig. 2

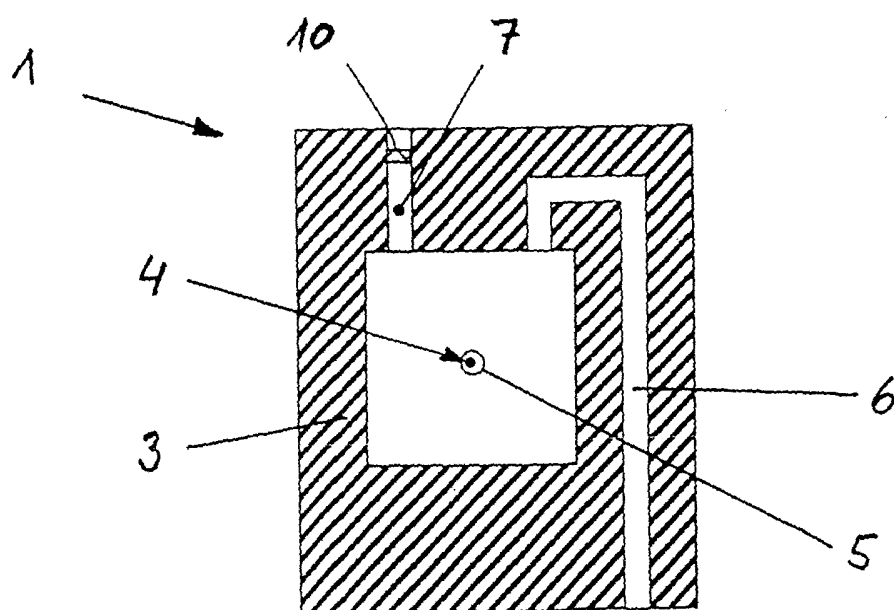


Fig. 3

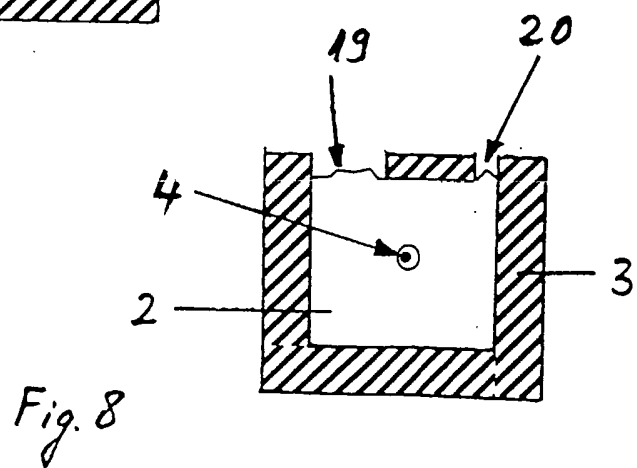
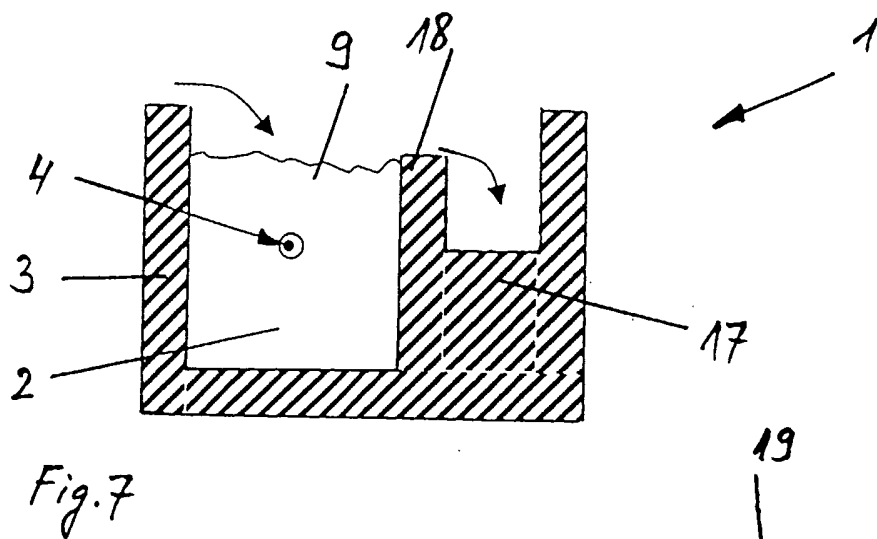
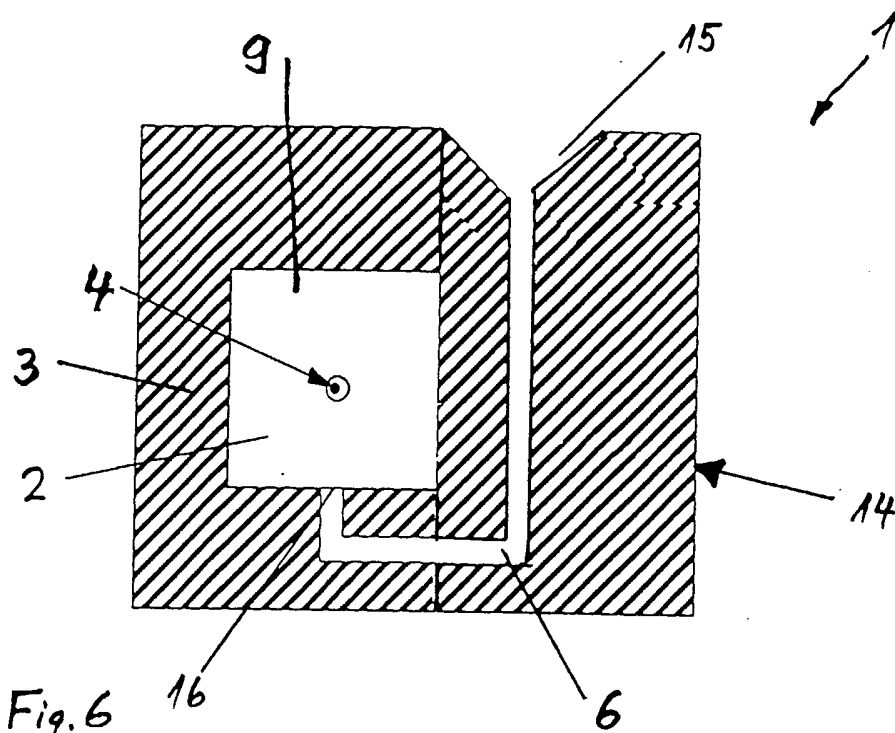


Fig. 9

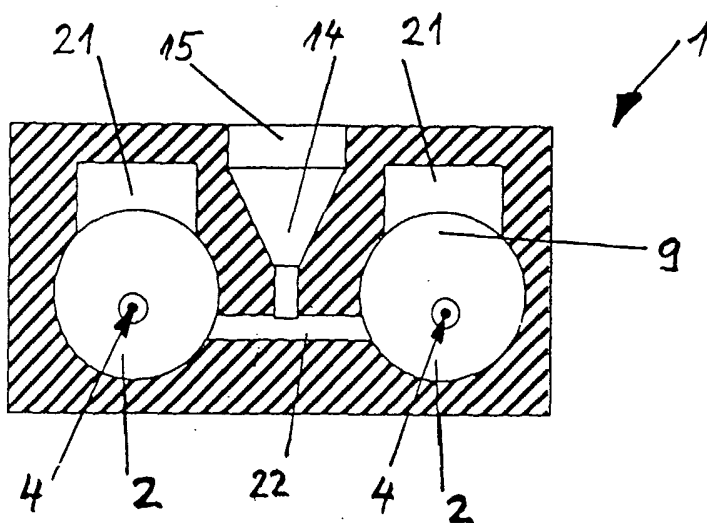


Fig. 10

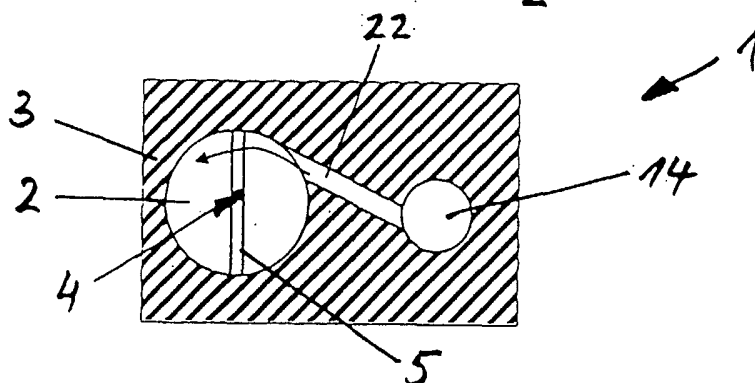
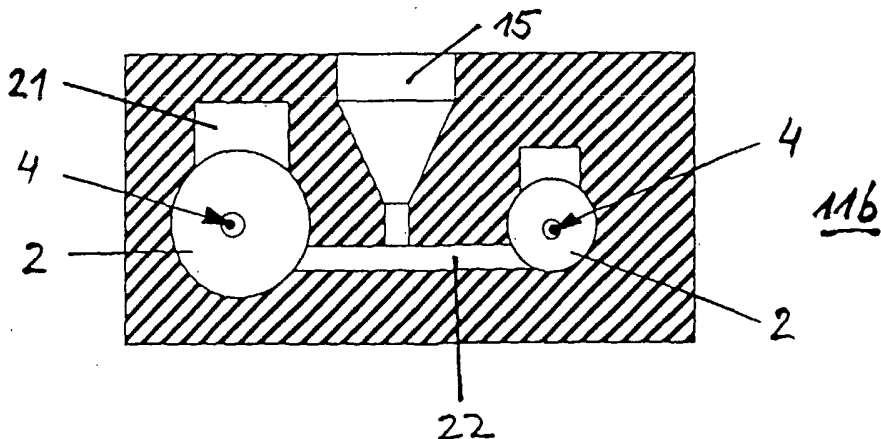
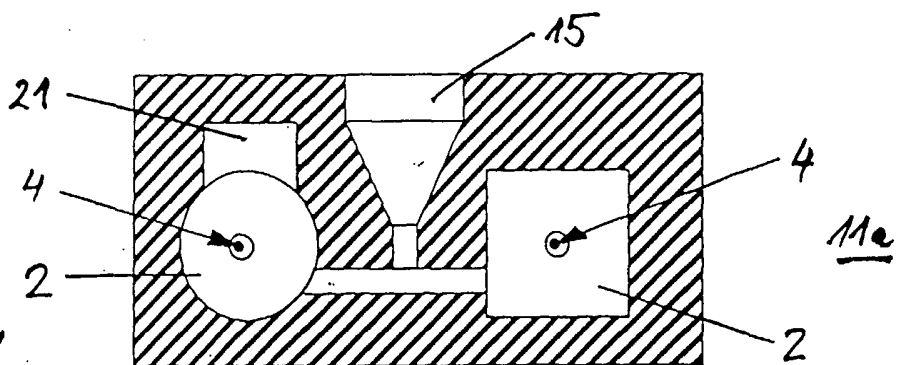
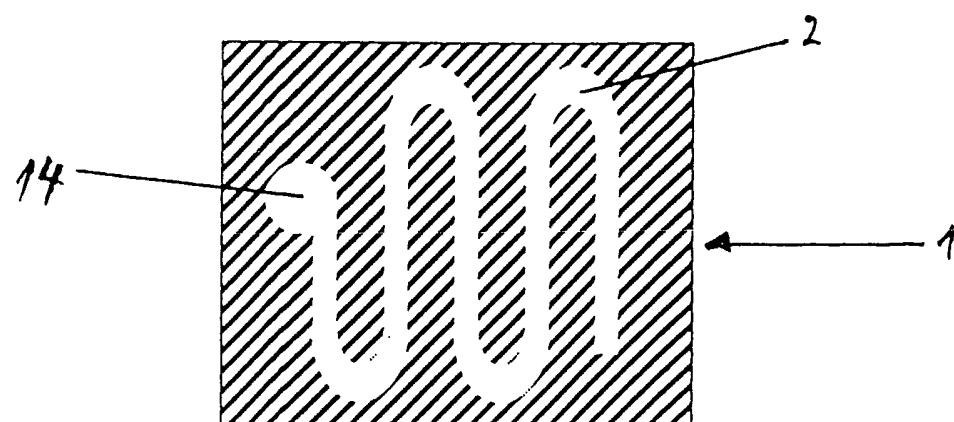
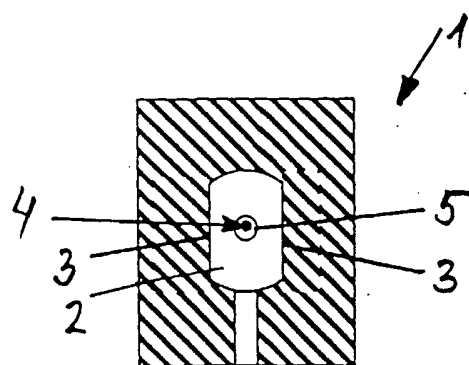
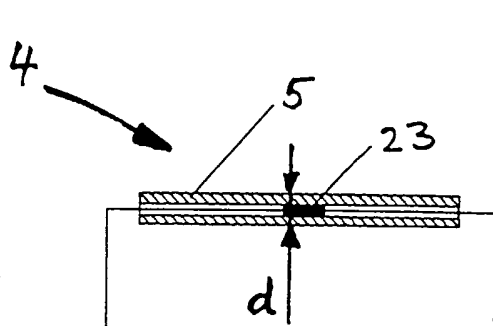
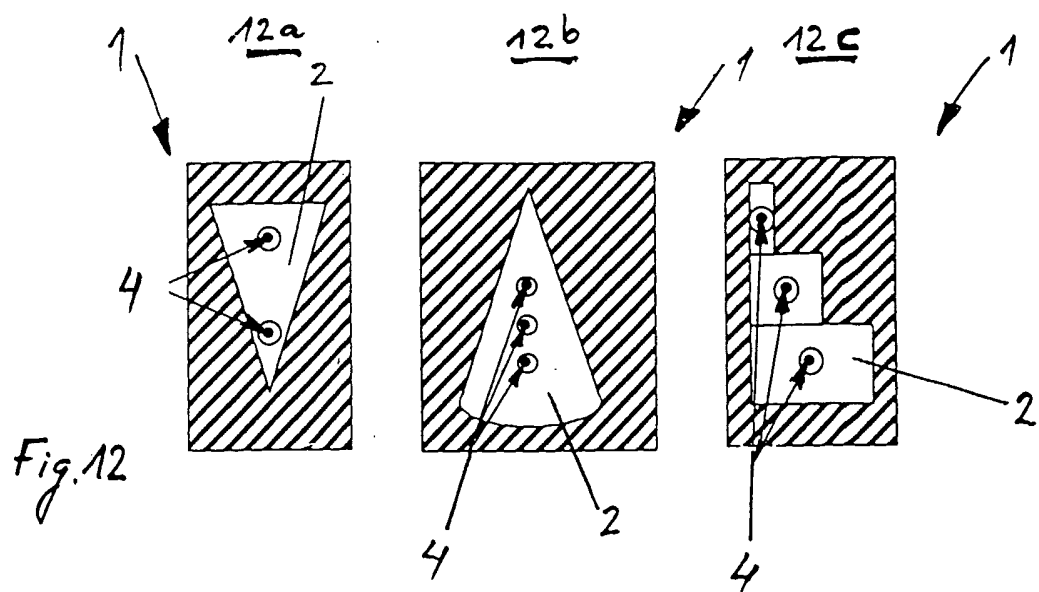


Fig. 11





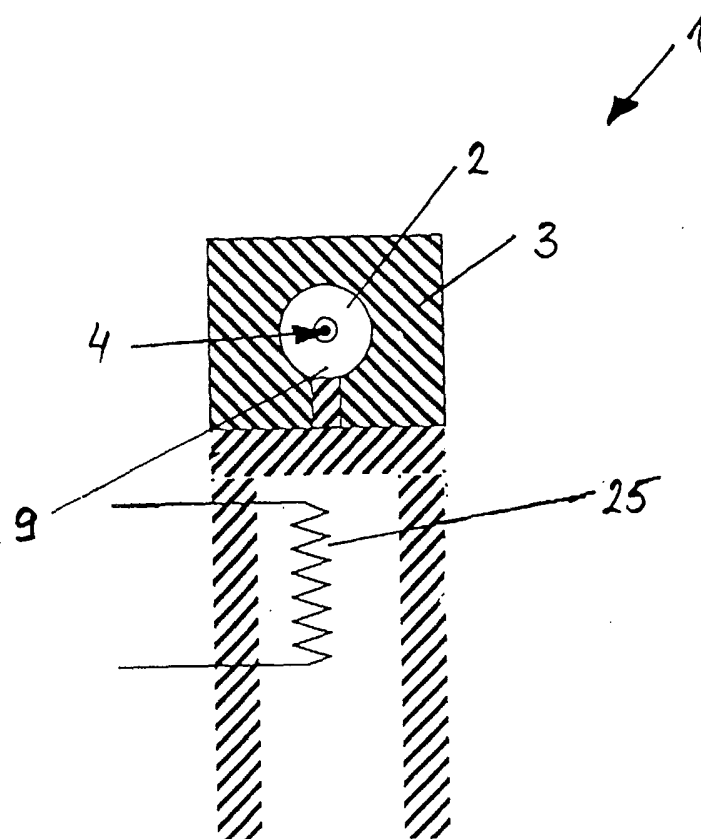


Fig. 16

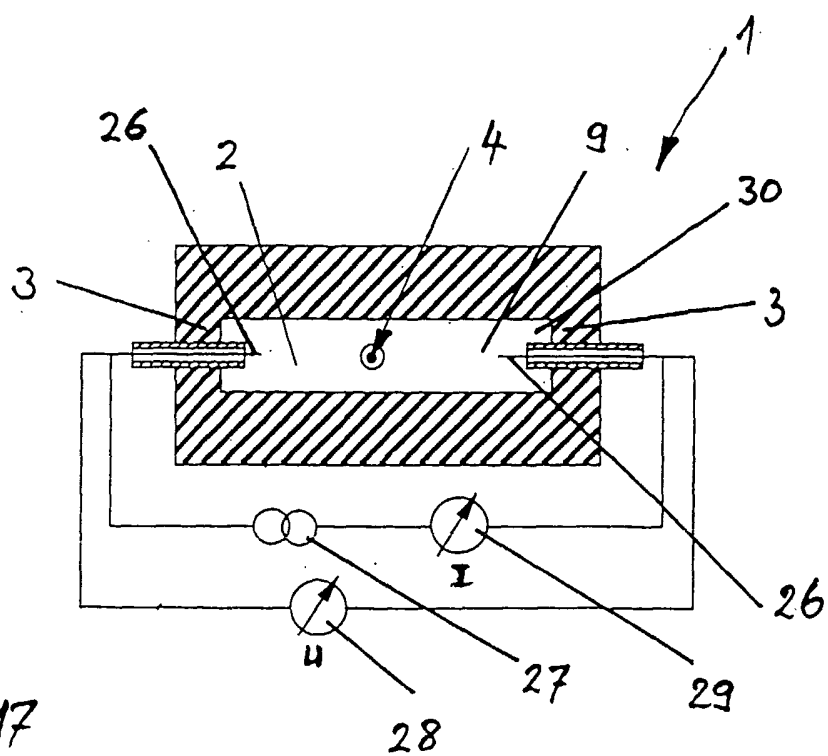


Fig. 17

