



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437972 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200780016449.5

(22) 申请日 2007.05.29

(30) 优先权数据

MI2006A001173 2006.06.19 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IT2007/000373 2007.05.29

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/148362 EN 2008.02.21

(73) 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 A·库达 A·科拉扎

A·加利托格诺塔 L·托亚

P·巴罗尼奥 M·博维斯奥

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

C22C 28/00 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

G21C 3/17 (2006.01)

(56) 对比文件

GB 1248184 A, 1971.09.29, 全文.

Guo F ET AL..Metallic glass ingots based on yttrium.Applied physics letters.2003,83(13),2575-2577.

RICHTER ET AL..The crystallization characteristics of yttrium-aluminum metallic glasses.Journal of materials science letters.1985,4(8),1005-1009.

SHIGA M et al..Characteristic spin fluctuations in Y(Mn_{1-x}Al_x)₂.Journal of physics F: metal physics.1987,17(8),1781-1793.

FUKAMICHI ET AL..Refrigerant characteristics of rare earth-aluminum and rare earth-silicon amorphous alloys.Science reports of the search institutes.1991,36(1),48-58.

CH HAUSLEITNER ET AL..Structural and electronic properties of Y-based metallic glasses.Journal of physics: condensed matter.1992,4(48),9557-9572.

审查员 党兴

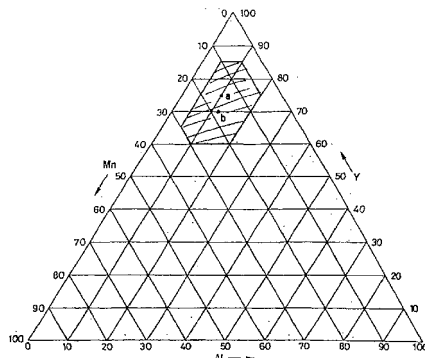
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 6 页

(54) 发明名称

用于氢气吸收的基于钇的非挥发性吸气合金

(57) 摘要

本申请公开了一种非挥发性吸气合金,例如 Y75% -Mn15% -Al10%,它可在相对低温下活化并在吸收宽泛的各种气体,尤其氢气时具有良好的性能。



1. 非挥发性吸气合金,它由以重量计,60% -85%的钇,5% -30%的锰和5% -20%的铝组成。
2. 权利要求1的合金,其重量组成为 Y75% -Mn15% -Al 10%。
3. 权利要求1的合金,其重量组成为 Y70% -Mn18% -Al 12%。
4. 一种非挥发性吸气器件,它包括粒度为40至小于250微米的粉末形式的权利要求1的合金。
5. 权利要求4的器件,其中所述粉末的粒度为40至125微米。
6. 权利要求4的器件(20),它仅由吸气合金的压缩粉末的小丸组成。
7. 权利要求4的器件(30),它由吸气合金的粉末(32)和承载合金粉末的金属条(31)共同构成,所述合金粉末通过冷轧,或沉积接着烧结而粘合到所述条上。
8. 权利要求4的器件(40),它包括容器(41),所述容器(41)具有上部开口(42),容器(41)内具有吸气合金粉末(43)。
9. 权利要求4的器件(50),它包括容器(51),容器(51)内有吸气合金粉末(52)且具有通过多孔隔膜(53)密闭的上部开口。

用于氢气吸收的基于钇的非挥发性吸气合金

[0001] 本发明涉及能吸收不同气体但尤其可用于吸收氢气的非挥发性吸气合金。

[0002] 在工业或研究领域的许多应用要求其恰当的操作,真空或用给定气体(或气体混合物)的氛围填充密闭容器;实例是热绝缘用的抽真空夹套(例如在暖瓶,也称为“保温瓶”或太阳能收集器(solar collector)),其中尤其氢气的存在是有害的,因为这一气体具有高的导热率;等离子体显示器;或 X-射线发生管。制备这些器件的方法包括容器抽真空和可能用所需的气体反填充的步骤;然而,这些方法总是留下痕量非所需的气体在最终的器件内。除此以外,在氢气的情况下,当产生高真空或不含氢气的气体的任何时候,存在引起这一气体再进入体系内的机理;这些机理主要是容器壁的放气和氢气从外部氛围越过这些壁进入容器,从而导致器件的恰当操作出现问题。由于相同的机理,氢气还成为在超高真空(UHV)体系,例如在研究领域中所使用的粒子加速器内残留压力的主要贡献。

[0003] 为了从抽真空或气体填充的空间内除去痕量不想要的气体,已知使用非挥发性吸气材料(在本领域中称为 NEG 材料,或简单地称为 NEG),即能化学固定气体分子,例如水、氧气、氢气、碳氧化物和在一些情况下氮气的材料。为了实现其功能,取决于材料的组成,NEG 通常要求可在约 300°C 到约 900°C 之间变化的温度下热活化的最初处理,其持续时间包括数分钟到数小时。

[0004] NEG 通常是第 III、IV 和 V 过渡族的金属,或者它与其他元素,通常其他过渡金属或铝的合金。最常用的吸气材料是钛基合金,和尤其锆基合金。

[0005] NEG 材料对氢气显示出不同于其他气体的吸收行为。尽管对于大多数气体来说,通过这些合金化学吸收是不可逆的,但通过 NEG 吸收氢气是作为温度函数的可逆的平衡过程;氢气在相对低温下(根据材料的化学组成,在 200–400°C 下)被有效地吸收,但在较高温度下它被释放。这些材料在吸收氢气时的平衡特征通常借助曲线来图示,假设:在不同温度下,在 NEG 材料上氢气的平衡压力是作为在相同材料内氢气浓度的函数。

[0006] NEG 材料的有利的特征是活化温度低,和当考虑氢气的吸收时,在该材料将在其下使用时的整个温度范围内氢气平衡压力低。

[0007] 特别适合于氢气吸收的 NEG 材料是在美国专利 No. 3203901 中公开的纯钇和合金,它含有以重量计,84% 锆和 16% 铝;然而,这些材料均要求在约 700–900°C 范围内的相对高温以供其活化(这取决于所需的活化程度)。英国专利 No. 1248184 和国际专利申请公布 W003/029502 公开了富钇材料,其性能基本上与纯钇的性能相同;英国专利 No. 1248184 中材料的另一问题是它们基本上是纯金属的混合物,结果在高温下,它们可产生与钇混合的金属的蒸发。

[0008] 广泛用于氢气吸收的另一材料是美国专利 No. 5961750 中公开的以重量计,80% 锆,15% 钴和 5% 稀土金属混合物(镧系和/或铈和稀土元素的商业混合物)的合适组成的合金;这一材料的缺点是,在超过约 500°C 的温度下,相对高的氢气平衡压力。

[0009] 最后,国际专利申请公布 W02006/057020 公开了含锆(作为主要组分)、钇和一种或更多种选自铝、铁、铬、锰和钒中的元素的合金以供在氢气吸收中使用。与前面提及的材料相比,该申请的材料具有较低的活化温度;然而它们对其他气体,例如氮气的吸收特征非

常差。

[0010] 本发明的目的是提供非蒸发性吸气合金,它能吸收宽泛的各种气体,且具有特别良好的氢气吸收性能。

[0011] 根据本发明,通过含以重量计 60% -85% 钇,5% -30% 锰和 5% -20% 铝的非蒸发性吸气合金来实现这一目的。

附图说明

[0012] 以下参考附图描述本发明,其中:

[0013] - 图 1 示出了代表本发明 NEG 合金的可能的组成范围的三元图解;

[0014] - 图 2a-2d 示出了通过使用本发明的合金制备的非蒸发性吸气装置的一些可能的实施方案;

[0015] - 图 3-6 代表显示本发明的合金和现有技术的一些吸气材料的气体吸收特征的图表。

[0016] 本发明的合金是落在图 1 的重量百分数组成的三元图解显示的多边形内的那些。

[0017] 在这些当中,优选在图 1 中分别以 a 和 b 点表示的组成 Y75% -Mn15% -Al1 和 Y70% -Mn18% -Al12%。

[0018] 通过在炉内以符合所需最终组成的相互比例关系熔融组分金属的小片或粉末来制备本发明的合金。优选在惰性气体下,例如压力为 3×10^4 帕斯卡 (Pa) 的氩气下;或者在感应电炉内,在真空或惰性气体下的电弧熔融技术。然而,也可采用在冶金领域中制备合金常用的其他技术。熔融要求高于 1000°C 的温度。

[0019] 对于使用本发明的合金生产吸气器件(这些是单独的吸气材料的小丸形式或者在载体上或在容器内用其制备的小丸),优选使用粉末形式的合金,其粒度通常小于 250 微米 (μm) 和优选 40 至 125 微米。较大的粒度导致材料的比表面积(单位重量的表面积)过度下降,其结果是气体吸收性能下降,尤其低温吸收速度下降;但其使用是可能的且在一些应用中是要求的,小于 40 微米的粒度可在吸气器件的制备步骤中出现問題,这特别是因为当暴露于空气下时,它们具有可燃/可爆炸性。

[0020] 可通过使用本发明的合金制备的吸气器件的形状大不相同,包括由吸气合金粉末单独形成的小丸,或者在金属载体上的小丸。在这两种情况下,可通过压缩或者烧结或这二者来压实粉末。仅仅由压缩粉末制备的小丸可例如用于保温瓶的热绝缘上。当粉末被承载时,钢、镍或镍基合金通常用作载体材料。载体可以仅仅是在通过各种技术沉积之后,通过或者冷轧或者烧结,引起合金粉末粘合到其表面上的长条形式。载体也可形成为最具有大不相同形状的实际容器,其中通常通过压缩,在所述容器内引入粉末,或者甚至在没有压缩的情况下,将粉末引入到在容器具有保留粉末能力的一些器件内,这或者是由于其形状或者是由于提供对气流可渗透的多孔隔膜所致。在图 2a-2d 中示出了这些可能性中的一些:图 2a 示出了由仅仅 NEG 合金的压缩粉末制成的小丸 20;图 2b 示出了由 NEG 合金的粉末 32 在其上存在的金属条 31 形成的 NEG 器件 30;图 2c 示出了由具有上部开口 42 的金属容器 41 形成的 NEG 器件 40 的截面,其中所述上部开口 42 在其内侧具有 NEG 合金粉末 43;和图 2d 示出了由具有 NEG 合金的内部粉末 52 和通过多孔隔膜 53 密闭的上部开口的金属容器 51 组成的 NEG 器件 50 的截面;许多使用本发明的吸气合金的其他器件形状和结构是可能的。

[0021] 可通过在 500℃ 下处理数十分钟或者在约 300℃ 下处理 1 或 2 小时,活化本发明的 NEG 合金,所述条件是与纯钇或锆-铝合金典型地要求的那些软的条件(后者需要约 800-900℃ 的温度);此外,在比与使用钇或含有这一元素作为主要组分的现有技术的组合物所要求的温度低的温度下,它们显示出良好的氢气吸收性能;与此同时,与前面所述的现有技术的吸气合金(一般含有锆作为主要组分)相比,本发明的合金对不同于氢气的气体显示出较好的吸收性能。

[0022] 通过下述实施例进一步阐述本发明。这些非限定性实施例描述了拟教导本领域的技术人员如何实践本发明和代表认为实施本发明的最佳模式的一些实施方案。在这些实施例中,合金的所有组成以元素的重量百分数形式给出,除非另有说明。

[0023] 实施例 1

[0024] 这一实施例描述了本发明合金的制备。

[0025] 由以所需比例称取的组分元素的粉末为起始,生产为 Y75% -Mn15% -Al10% 组成的合金(其对应于在图 1 的三元图解中的点 a)。混合各粉末,并在 3×10^4 Pa 的氩气(所谓的“cold-earth”技术)氛围下,倾倒在电弧炉的水冷的铜坩埚内。在熔融过程中混合物达到的温度为约 2000℃,在该温度下维持约 5 分钟;然后允许熔体冷却到室温,从而获得合金的锭料。由于在高热梯度的条件下进行制备,为了提高合金的均匀度,反复熔融 4 次。研磨在第四次熔融之后通过冷却获得的锭料,并最终筛分所得粉末,回收粒度在 40 至 105 微米之间的部分。

[0026] 使用如此获得的粉末制备在以下所述的气体吸收试验中所使用的数个小丸:在 2000kg/cm² 的压力下压缩 120mg 粉末,获得以下称为样品 1 的每一小丸。

[0027] 实施例 2

[0028] 在样品 1 的小丸上,和在通过压缩纯钇粉末获得的重量为 120mg 的小丸上进行氢气吸收试验。在 500℃ 下活化小丸 30 分钟。根据 ASTM F798-82 标准中所述的工序和在 400℃ 的试验温度与 4×10^{-3} Pa 的氢气压力下,进行吸收试验;据说这些试验在“动态”条件下进行,因为试验腔室喂有通过反馈体系调节的可变流量的氢气,以便在试验过程中在小丸上具有恒定的氢气压力。作为吸收的氢气量 Q(这以气体的立方厘米乘以以百帕斯卡为单位的吸收压力来测量并归一化为每克样品(cc×hPa/g))的函数,图 3 以吸收速度 S(以每秒和每克合金所吸收的氢气(cm³)形式(cc/s×g)测量)形式图示了这些试验的结果;曲线 1 对应于样品 1 的小丸,同时该曲线对应于标记为 Y 的纯钇样品。

[0029] 实施例 3

[0030] 在这一实施例中测量本发明的合金样品的氢气平衡压力性能。

[0031] 以玻璃泡形式形成测量体系,所述玻璃泡通过在试验过程中辅助保持低背景压力的液氮阱与泵送装置相连;从玻璃泡的外部通过射频借助感应线圈加热样品。给该体系抽真空,直到实现 1×10^{-4} Pa 的残留压力。在泵送时,通过在 700℃ 下用射频加热 1 小时,活化样品。在活化工艺的最后,使样品达到 600℃ 的温度,并隔离玻璃泡与泵送装置。将测量量的氢气引入到玻璃泡内并借助电容压力计(capacitance manometer)测量压力变化;体系稳定时的压力值提供在这些条件下的平衡压力。反复这一工序数次,每一次引入不同量的氢气到体系内。根据平衡压力的测量结果,在已知体系体积和样品重量的情况下,获得在不同测量条件下被样品吸收的氢气浓度。

[0032] 采用以上所述的测量体系和工序,测量在样品 1 的小丸上氢气的平衡压力值;在图 4 中以曲线 1 形式图示了这些数值,它示出了作为吸收的氢气浓度 C (以气体的立方厘米乘以吸收压力测量并归一化为每毫克合金 ($\text{cc} \times \text{hPa}/\text{mg}$)) 的函数,以百帕斯卡 (hPa) 为单位测量的平衡压力 P 。为了比较,在同一图表中还示出了代表两种现有技术材料(这两种材料在本领域中被视为尤其适合于吸收氢气)的氢气平衡性能的两个片断;尤其片断 2 代表合金组成为 $\text{Zr}84\% - \text{Al}16\%$ 的性能(其特征和制备公开于美国专利 No. 3203901 中),而片断 3 代表合金组成为 $\text{Zr}80.8\% - \text{Co}14.2\% - \text{稀土金属混合物 } 5.0\%$ 的性能(根据美国专利 No. 5961750 是已知的)。片断 2 和 3 是过去通过采用所述已知的合金在与以上针对样品 1 所述的相同条件下进行的许多实验型试验得到的数据取平均而获得的直线的一部分。

[0033] 实施例 4

[0034] 重复实施例 3 的试验,测量在这一情况下在 700°C 下对应于样品 1 和相同的 Zr-Al 和 Zr-Co -稀土金属混合物合金的小丸的氢气平衡压力。图 5 图示了这些试验的结果,曲线 1 在此代表样品 1 的性能,和片断 2 和 3 分别代表 Zr-Al 合金和 Zr-Co -稀土金属混合物合金的性能。

[0035] 实施例 5

[0036] 在样品 1 的小丸上和实施例 3 的相同的 Zr-Al 和 Zr-Co -稀土金属混合物合金的小丸上进行一系列的一氧化碳 (CO) 吸收试验,这些现有技术合金的小丸具有与样品 1 的小丸相同的重量。如实施例 2 所述根据标准 ASTM F798-82,在“动态条件”下进行这些试验。在 500°C 下活化小丸 10 分钟,和在 400°C 下进行试验,且 CO 压力恒定为 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。作为所吸收的 CO 量的函数(以所吸收的 CO 立方厘米乘以试验压力形式进行测量, $\text{cc} \times \text{hPa}$),图 6 以 CO 吸收速度(以 CO 立方厘米/秒, cc/s 形式进行测量)形式图示报告了这些试验的结果。

[0037] 结果讨论

[0038] 图 3 的图表证明本发明的合金具有比在相同条件下活化的纯钪样品更好的氢气吸收性能。

[0039] 图 4 和 5 的图表表明,与本领域中视为就氢气平衡性能这一参数而言具有尤其良好特征的两种现有技术的合金相比,本发明的合金具有更好的氢气平衡性能。

[0040] 最后,图 6 表明与实施例 3 和 4 的比较中所使用的相同的两种现有技术的合金相比,本发明的合金对含氧气体 (CO) 还具有更好的吸收性能。

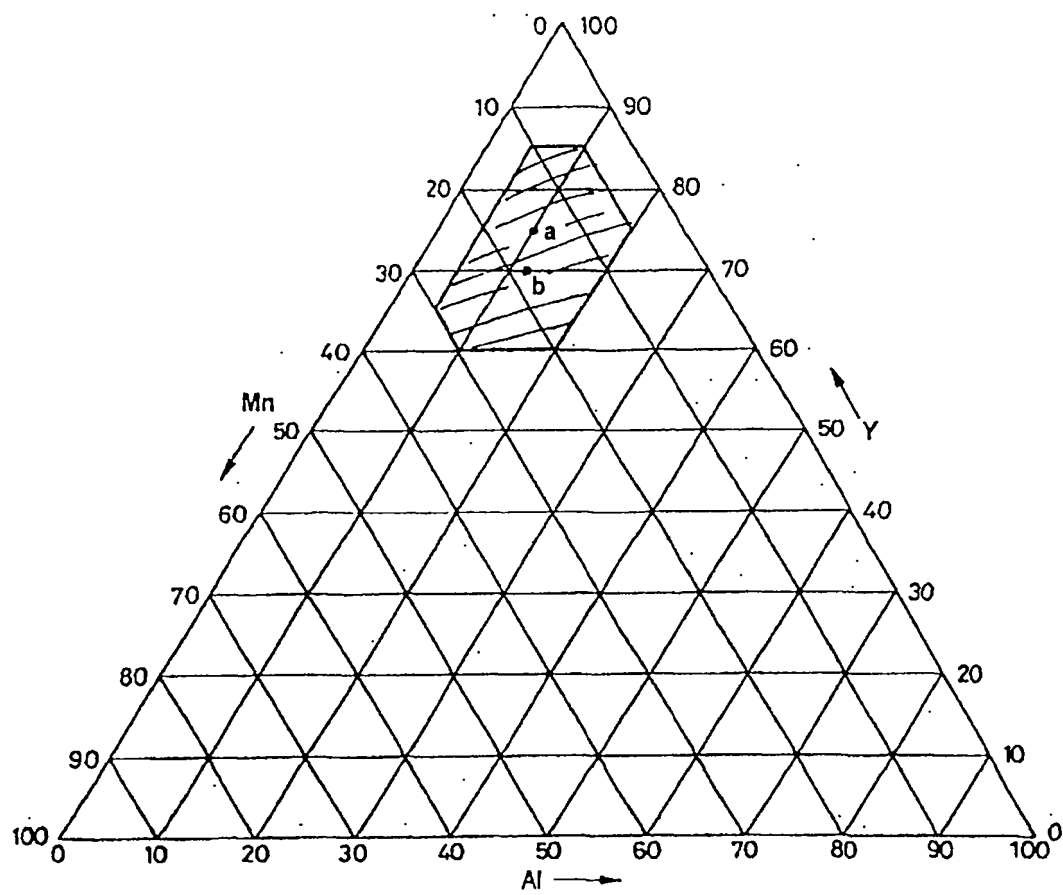


图 1

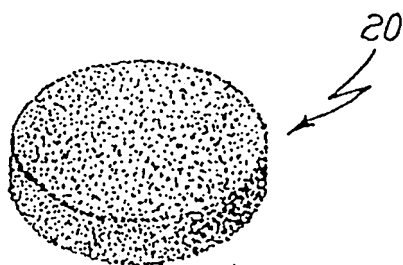


图 2a

图 2b

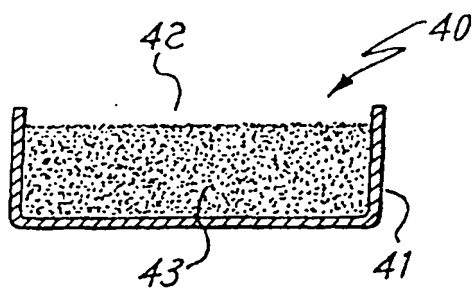
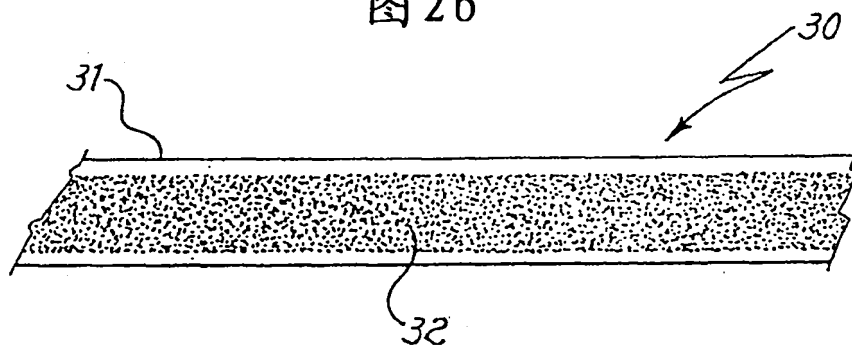


图 2c

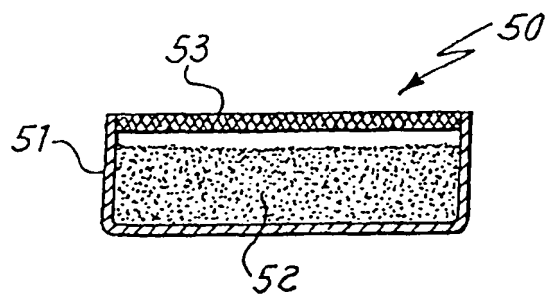


图 2d

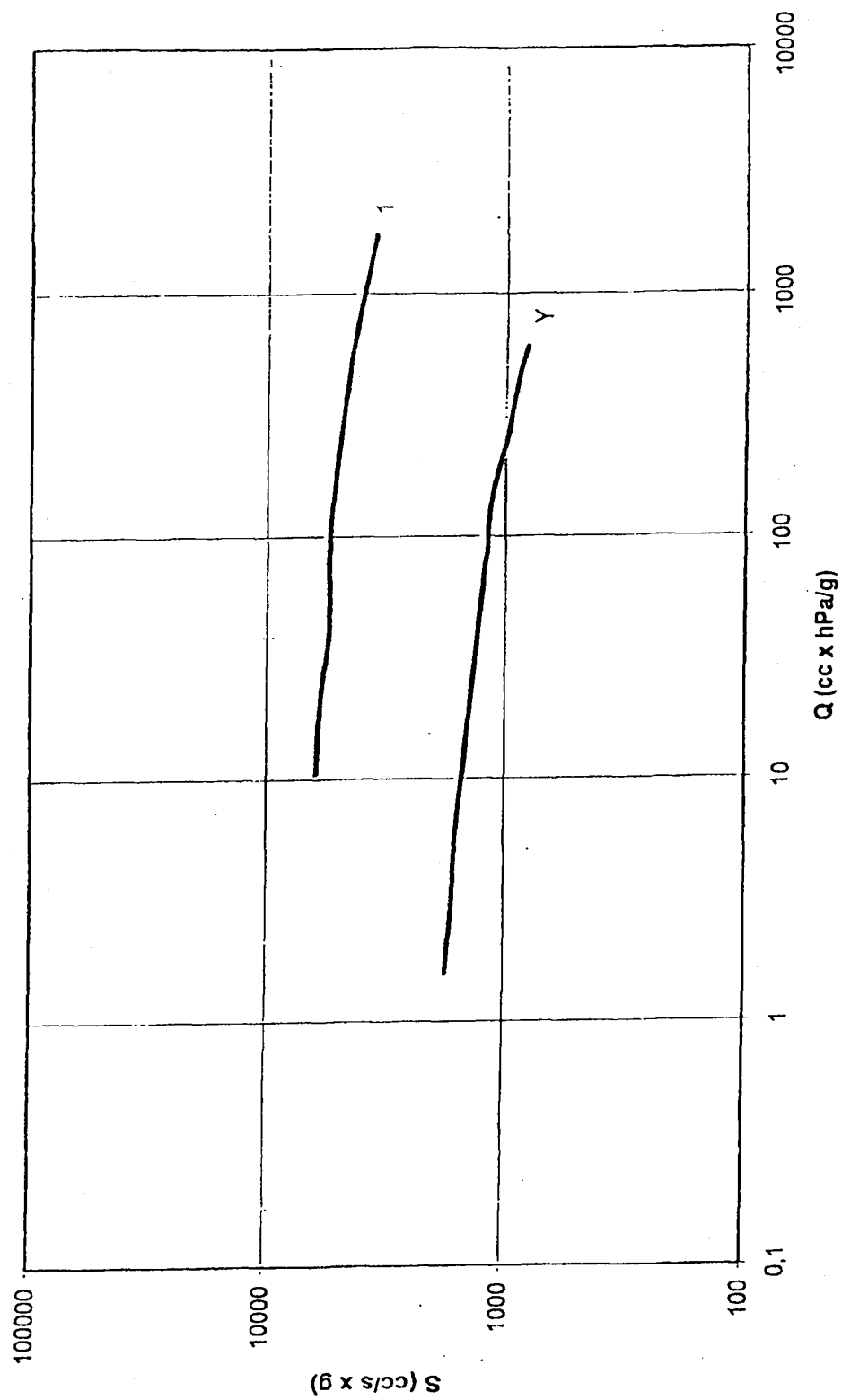


图 3

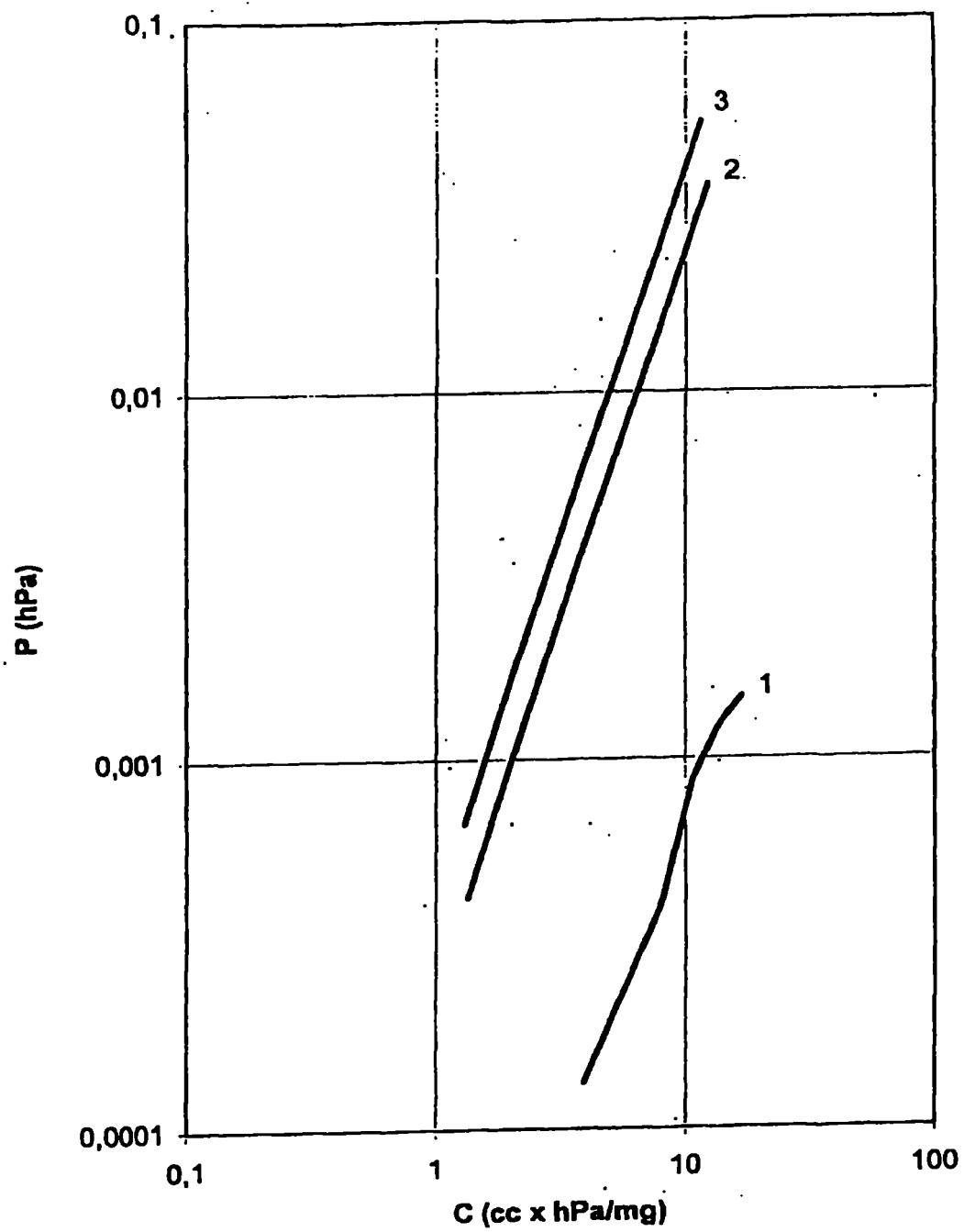


图 4

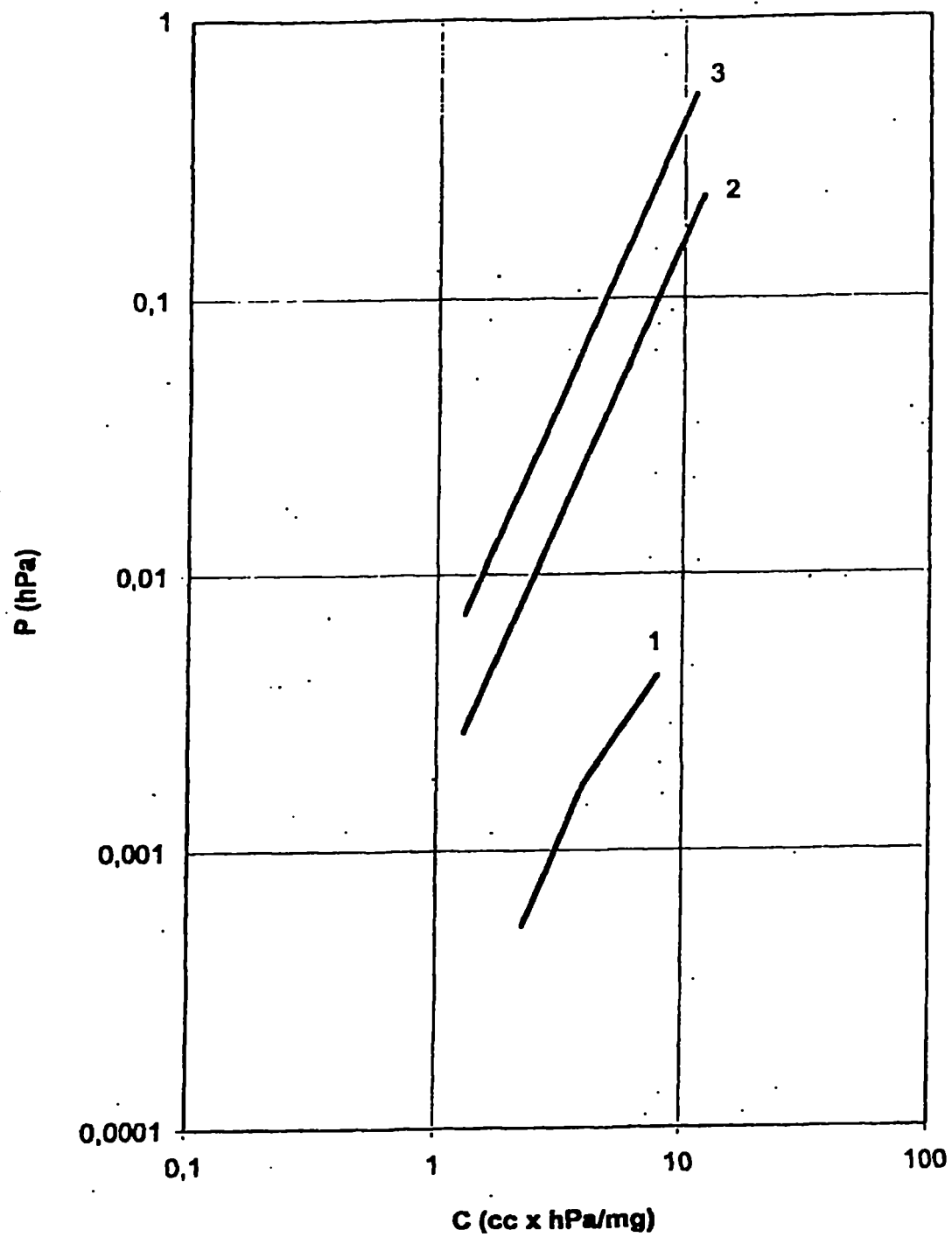


图 5

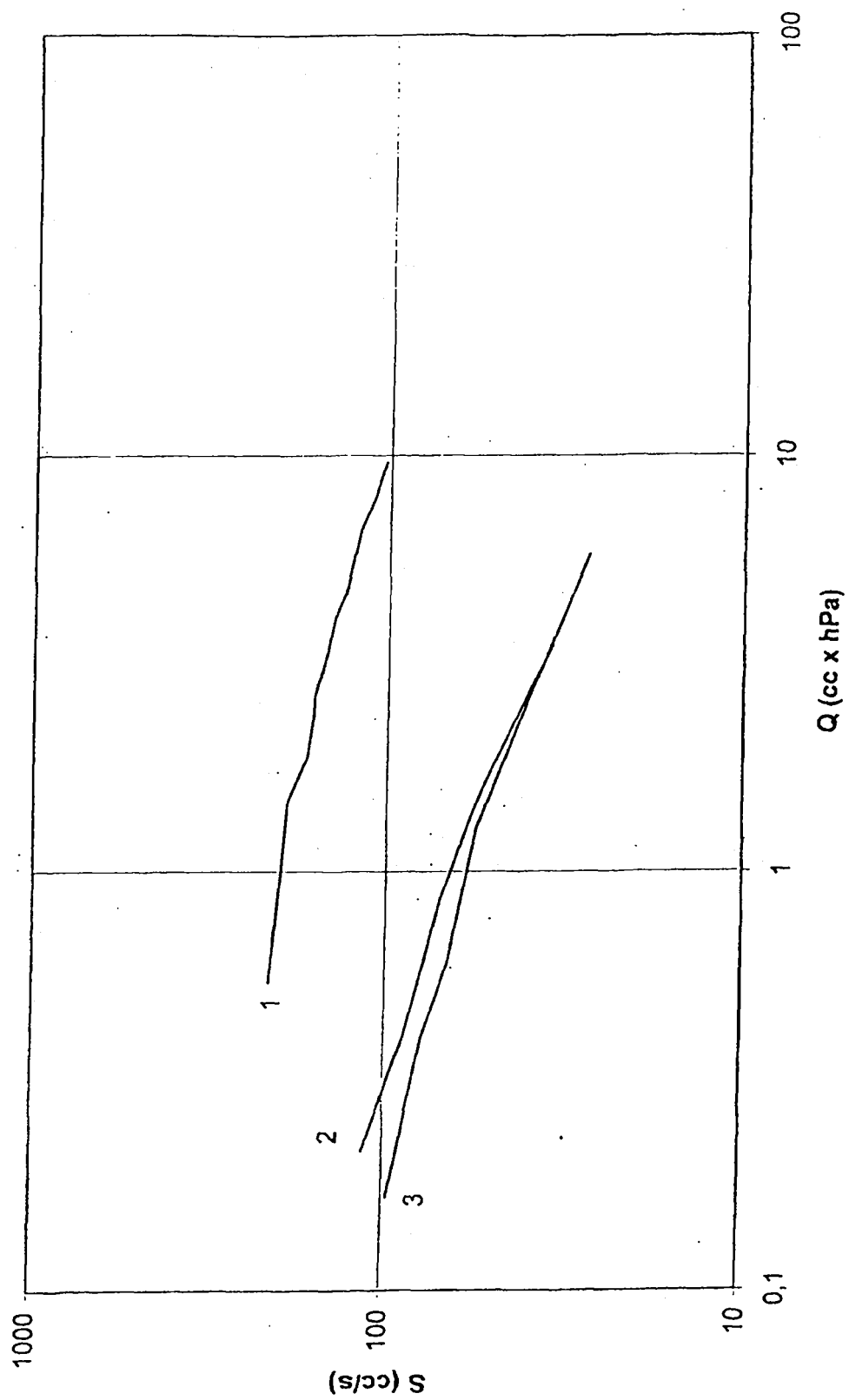


图6