



⁽¹⁰⁾ A **Terinzagelegging** ⁽¹¹⁾ **8002013**

Nederland

⁽¹⁹⁾ NL

- ⁽⁵⁴⁾ **Zr-Fe legeringen als waterstofsorptiestoffen bij lage temperaturen.**
- ⁽⁵¹⁾ Int.Cl³.: H01J17/24, H01J61/26, C01B6/02, C22C16/00, H01M10/52.
- ⁽⁷¹⁾ Aanvrager: S.A.E.S. Getters S.p.A. te Milaan, Italië.
- ⁽⁷⁴⁾ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ⁽²¹⁾ Aanvraag Nr. 8002013.
- ⁽²²⁾ Ingediend 3 april 1980.
- ⁽³²⁾ Voorrang vanaf 6 april 1979.
- ⁽³³⁾ Land van voorrang: Italië (IT).
- ⁽³¹⁾ Nummer van de voorrangsaanvraag: 2165379 .
- ⁽²³⁾ --
- ⁽⁶¹⁾ --
- ⁽⁶²⁾ --

- ⁽⁴³⁾ Ter inzage gelegd 8 oktober 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 0344

Zr-Fe legeringen als waterstofsorptiestoffen bij lage temperaturen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op Zr-Fe legeringen, wanneer deze gebruikt worden voor de sorptie van waterstof, in het bijzonder in ontladingslampen.

5 Het gebruik van verschillende materialen voor de sorptie van gasen is welbekend. Houtskool en zeolieten zijn voorbeelden van niet-metallieke gassorptiestoffen. Metallieke gassorptiestoffen of getters worden ook algemeen gebruikt. In het bijzonder van barium is het welbekend dat dit in staat is om grote hoeveelheden gas zeer snel te sorberen. Vanwege de hoge reactiviteit van bariummetaal wordt
10 het gewoonlijk in de vorm van een legering, bijv. met aluminium in een ongeveer 50% gewichtsverhouding, toegepast.

Wanneer het gewenst is om de sorptie van gasen in bijv. een thermionische buis of een televisiebeeldbuis te doen beginnen, wordt het barium vrijgemaakt door de barium-aluminiumlegering te
15 verhitten, waarna het barium verdampt en neerslaat of condenseert op de wanden van de inrichting, waarin het gebruikt wordt. De verdampde dunne laag barium is dan in staat om gasen te sorberen en handhaaft een hoog vacuum binnen de inrichting.

Onder bepaalde omstandigheden is het ongewenst om een ver-
20 dampde metallieke dunne laag te hebben en in dat geval wordt gebruik gemaakt van een metaal of legering, welke in staat is om zelfs dan gasen te sorberen wanneer het metaal niet verdampt is. Dergelijke gettermaterialen worden niet te verdampen getters genoemd. Een voorbeeld hiervan is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.926.981 en heeft betrekking op het gebruik van zirconium-titaniumlegeringen. Een welbekende niet te verdampen getter-
25 legering van zirconium met aluminium is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.203.901. Gewoonlijk zijn deze getterlegeringen bedekt met een passiveringslaag van oxyden en nitriden welke
30 verwijderd moeten worden door middel van een warmtebehandeling of door een activatieproces voordat de legering in staat is om gas te sorberen. Het activatieproces omvat gewoonlijk het verwarmen van het gettermetaal tot temperaturen van 800-900°C gedurende een periode van enkele tientallen seconden tot een paar minuten. Als het
35 gettermetaal niet geactiveerd is, kan het toch in staat zijn om se-

8002013

lectief gas te sorberen als het metaal eenvoudigweg tot een bepaalde temperatuur verhit wordt. Dit kan een gewenste eigenschap zijn; door A.Barosi en E.Rabusin is in het Japan J.Appl.Phys.Suppl.2, Pt.1, 1974, blz.49-52 het gebruik beschreven van de voornoemde
5 zirconium-aluminiumlegering in hoge intensiteits-ontladingslampen. Deze lampen hebben een stikstofgasvulling binnen de buitenste glas-omhulling. Iedere waterstofverontreiniging is gevaarlijk voor de werking van de lamp en gebleken is, dat het gebruik van een niet-geactiveerde zirconium-aluminiumlegering, wanneer deze verhit werd tot ongeveer $400^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, zonder een voorafgaande activatiestap,
10 in staat was om de ongewenste stikstof te verwijderen zonder voortdurend stikstof te sorberen. Ongelukkigerwijs kan het echter in bepaalde lampen moeilijk zijn om een zodanige plaats te vinden om de getterlegering te bevestigen, dat deze bij het in werking zijn van de lamp een temperatuur van 400°C kan bereiken. Als een dergelijke plaats beschikbaar is, is het mogelijk, dat de temperatuur alleen
15 gehandhaafd kan worden als de lamp in een bepaalde stand is. Dit beperkt de gebruiksmogelijkheden van de lamp.

Intermetallieke legeringen zoals Zr_2Ni zijn ook gebruikt als selectieve getters, zoals beschreven is in het Amerikaanse octrooischrift 4.071.335. Het bijzondere voordeel van Zr_2Ni is echter het vermogen ervan om waterdamp te sorberen zonder waterstof vrij te laten. De snelheid waarmee het waterstof bij lage temperatuur sorbeert, is zeer laag. In een waterstofatmosfeer bij
20 een druk van 133.3 pascal sorbeert niet-geactiveerd Zr_2Ni bij een temperatuur van 250°C slechts $2,9 \times 10^{-4}$ pascal m^3 in een periode van 3 uur.

In Digest nr.1978/29 van IEE Electronics Division beschrijft G.Kuus het gebruik van een niet beter gespecificeerd "Zr-Ni-getter" als een waterstofgetter binnen de buitenste bol van een hoge druk metaaljodidelamp.
30

Onderhavige uitvinding heeft derhalve tot doel om te voorzien in een verbeterde getterinrichting voor het sorberen van waterstof, welke in het bijzonder in staat is om te beginnen met het sorberen van waterstof bij een temperatuur tussen 200 en 250°C .
35

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is te voorzien in een verbeterde getterinrichting, welke in staat is om wa-

terstof te sorberen wanneer er andere gassen aanwezig zijn, in het bijzonder bij het aanwezig zijn van stikstof.

Weer een ander doel van de onderhavige uitvinding is het voorzien in een verbeterde getterinrichting, welke aangepast is voor het gebruik in de buitenmantel van hoge intensiteitontladings-
5 lampen, om het in het bijzonder mogelijk te maken dat deze ontla-
dingslampen bij iedere ruimtelijke orientatie kunnen werken.

Deze en andere doeleinden en voordelen van de uitvinding zullen nader beschreven worden aan de hand van de hierna volgende beschrijving onder verwijzing naar de tekening, hierin toont:
10

figuur 1 een grafiek, welke de waterstofsorptieeigenschap-
pen van de niet-te verdampen intermetallieke getterlegering toont,
welke gebruikt wordt in een getterinrichting volgens onderhavige
uitvinding, vergeleken met de waterstofsorptieeigenschappen van twee
15 bekende gettermaterialen bij 400°C ,

figuur 2 een grafiek, welke de waterstofsorptieeigenschap-
pen toont van de niet-te verdampen intermetalliek getterlegering,
welke gebruikt wordt in een getterinrichting volgens de onderhavige
uitvinding, in vergelijking met de waterstofsorptieeigenschappen
20 van een bekend gettermateriaal bij 300°C ,

figuur 3 een grafiek, welke de waterstofsorptieeigenschap-
pen toont van de niet te verdampen intermetalliek getterlegeringen
welke in een getterinrichting volgens de onderhavige uitvinding
gebruikt worden, bij 250°C .

Overeenkomstig de uitvinding is voorzien in een getter-
25 inrichting voor de sorptie van waterstof bij lage temperaturen,
welke een houder omvat en een verpoederd gettermetaal, dat door die
houder gedragen wordt, waarbij het gettermetaal een legering omvat
van zirconium en ijzer met een gewichtssamenstelling van 15% tot
30 30% ijzer en de rest zirconium. De deeltjesgrootte van de
getterlegering dient zo te zijn, dat voorzien is in een groot op-
pervlak voor de sorptie. De deeltjes kunnen over een groot gebied in
afmetingen variëren, maar zijn in het algemeen tussen 1 en 300 mi-
crometer groot en bij voorkeur tussen 1 en 125 micrometer. De hou-
35 der kan iedere houder zijn, welke in staat is om de getterlegering
te dragen, zoals een substraat, waarin de deeltjes tenminste ge-
deeltelijk ingebed zijn, of een ringvormig kanaal of tablet. Het ver-

poederde gettermetaal van een legering van zirconium en ijzer met een gewichtssamenstelling uit van 15% tot 30% ijzer ^{en nu niet} in evenwicht met zirconium. Bij voorkeur heeft de legering een samenstelling van 23,4 gew.% ijzer en 76,6 gew.% zirconium. Dit komt overeen met
5 een atomaire verhouding van Zr:Fe van 2:1.

De intermetallieke legering Zr_2Fe is door F.A.Shunk in "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement" McGraw-Hill Inc., New York, 1969, blz.354-356 beschreven, maar er is geen indicatie, dat dit in staat is om waterstof te sorberen. Ook experimentele
10 proeven schijnen de aanwezigheid van een dergelijke fase te bevestigen.

Door een juiste interpretatie van het fase-diagram van Shunk wordt gemeend, dat wanneer een smelt met de bovenstaande samenstelling afkoelt, er bij ongeveer $1150^{\circ}C$ kristallen van $ZrFe_2$
15 gevormd zijn, totdat de temperatuur ongeveer $1100^{\circ}C$ wordt. Bij deze temperatuur zou er de vorming moeten zijn van de fase Zr_2Fe door middel van een peritectische reactie tussen de vloeistof en het $ZrFe_2$. Wanneer de reactie voltooid is en de temperatuur weer afneemt, worden kristallen van Zr_2Fe gevormd. Bij het bereiken van
20 een temperatuur van $947^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$, wordt de resterende eutectische vloeistof vast tot Zr_2Fe en beta-Zr.

Het verder afkoelen tot ongeveer $850^{\circ}C$ doet een peritectoïdereactie beginnen tussen beta-Zr en Zr_2Fe met de vorming van een kleine hoeveelheid Zr_4Fe . Deze laatste reactie kan echter al-
25 leen plaatsvinden als de afkoelingssnelheid zeer laag is. Men zal zich realiseren, dat de afkoelingssnelheid het hele stollingsproces beïnvloedt.

Het schijnt, dat de aanwezigheid van Zr_2Fe fase op een of andere wijze behulpzaam is bij het verschaffen aan de 15-30 gew.%
30 Fe legeringen met Zr van hun superieure waterstofsorptieeigenschappen. Verder moet men zich realiseren, dat de intermetallieke legering, die Zr_2Fe genoemd is, waarschijnlijk geen stoichiometrische legering is, maar een samenstellingsgebied bezit van $Zr_{2-x}Fe$.

F;N;Rhines en R;W;Gould hebben ook een metallografische
35 studie uitgevoerd met betrekking tot Zr-Fe legeringen met 5-55 gew.% ijzer, hetgeen beschreven is in het punt X-ray Anal.Vol.6 (1962) blz.62-73.

In het artikel van A. Pebler en A. Gulbransen in "Electrochemical Technology" vol. 4, nr. 5-6, mei-juni 1966, blz. 211-215 zijn de reacties van waterstof met verschillende intermetallieke legeringen van zirconium beschreven. Er is o.a. vermeld: "Intermetallieke systemen zoals ZrFe_2 en ZrCo_2 absorberen slechts kleine hoeveelheden waterstof onder de genoemde experimentele omstandigheden". Deze omstandigheden worden gegeven als zijnde ".... reactie van waterstof in het drukgebied van 10^{-4} torr tot 1 atm. en het temperatuurgebied van 25° tot 900°C " (10^{-4} torr is ongeveer gelijk aan $1,33 \times 10^{-2}$ pascal).

Ditzelfde rapport beschrijft ook het waterstofsorptiegedrag van de intermetallieke legering Zr_2Ni .

Ondanks het feit, dat volgens de stand van de techniek aangegeven is, dat Zr-Fe legeringen (ZrFe_2) slechte waterstofsorptiestoffen zijn, is op onverwachte wijze gebleken, dat in het temperatuurgebied van $200-400^\circ\text{C}$ de waterstofsorptieeigenschappen van Zr-Fe getterlegeringen, met een samenstelling van 15-30 gew.% Fe en de rest Zr, superieur zijn aan die van de bekende waterstofgetters. Verder worden de waterstofsorptieeigenschappen niet beïnvloed door het contact van stikstof met de getterlegering.

In de tekening zijn grafieken getoond met als ordinaat de waterstofsorptiesnelheid en als abscis de hoeveelheid gesorbeerde waterstof. Deze grafieken zijn verkregen uit experimenten, welke uitgevoerd zijn op een getterinrichting onder gebruikmaking van legeringen volgens de onderhavige uitvinding en, terwille van de vergelijking, met bekende legeringen.

De experimenten werden op de hierna volgende wijze uitgevoerd.

Een poedermonster van de getterlegering met een zodanige deeltjesgrootte, dat het door een scherm van 48 mazen per cm heenging, werd met een kracht van 3000 kg in een traditionele U-vormige ringhouder geperst. Om reproduceerbare oppervlakteomstandigheden te verkrijgen, werden de getterinrichtingen onderworpen aan een normaliseringsbehandeling, voor het uitvoeren van de gassorptietest, deze behandeling omvatte (1) het verhitten van de getterinrichtingen in een vacuüm dat beter was dan $1,33 \times 10^{-3}$ pascal bij een temperatuur van $850-900^\circ\text{C}$ gedurende 1 minuut (het activeren van het opper-

8002013

vlak om het oppervlak te reinigen); (2) het af laten koelen in vacuum tot kamertemperatuur; (3) het blootstellen van de getterinrichtingen aan lucht gedurende een nacht om de getterinrichting op een uniforme wijze te deactiveren; (4) het uitvoeren van de waterstofsorptietest.

De waterstofsorptieeigenschappen van de getterinrichtingen werden met behulp van de volgende testen verkregen. De getterinrichting werd in een vacuumkamer geplaatst, welke daarna vacuum gezogen werd tot een vacuum beter dan $1,33 \times 10^{-3}$ pascal. De inrichting werd daarna verhit tot de gewenste testtemperatuur. Daarna werd een bekende hoeveelheid gas in het systeem gebracht bij een druk van 2,67 pascal. Wanneer de druk daalde tot beneden 0,133 pascal werd een nieuwe dosis waterstof binnengevoerd. De druk van de waterstof werd gemeten met vaste tijdsintervallen gedurende de sorptie van het gas, waardoor een berekening van de waterstofsorptiesnelheid mogelijk werd.

In figuur A toont kromme A de sorptiesnelheid uitgezet tegen de gesorbeerde hoeveelheid, welke op de bovenbeschreven wijze verkregen werd bij een getterinrichting, waarin gebruik gemaakt werd van een Zr-Fe legering volgens onderhavige uitvinding, met een atomaire verhouding van Zr:Fe van 2:1 en een sorptietemperatuur van de getterinrichting van 400°C . Kromme B heeft betrekking op de resultaten, welke verkregen werden bij het gebruik maken van een getterinrichting met de bekende intermetallieke getterlegering Zr_2Ni . Kromme C heeft betrekking op de resultaten, welke verkregen werden door gebruik te maken van een getterinrichting met de bekende legering uit zirconium met aluminium met een samenstelling van 16 gew.% aluminium en de rest zircinium.

Figuur 2 toont de resultaten van het herhalen van de testen, welke leidden tot figuur 1, op nieuwe getters, welke op precies dezelfde wijze geprepareerd werden als bovenstaand beschreven is, met uitzondering van het feit, dat men de getterinrichtingen waterstof liet sorberen bij 300°C . Kromme A' toont de sorptieeigenschappen van de Zr-Fe getterinrichting volgens de uitvinding. Kromme B' toont de sorptieeigenschappen van de bekende Zr_2Ni getterinrichting. Er werd geen sorptie vastgesteld bij de Zr-Al getterinrichting.

Figuur 3 toont de resultaten van weer een herhaling van de

testen, welke tot figuur 1 leiden, op nieuwe getters, welke op precies dezelfde wijze geprepareerd werden als bovenstaand beschreven is, met uitzondering van het feit, dat de Zr-Al getterinrichting weggelaten werd, aangezien deze reeds opgehouden had om H_2 te sorberen bij $300^\circ C$ en dat men de getterinrichting waterstof liet sorberen bij $250^\circ C$. Kromme A" toont de sorptiekaracteristieken van de Zr-Fe getterinrichtingen volgens onderhavige uitvinding. Er werd geen sorptie vastgesteld bij de Zr_2Ni getterinrichting. Er werden aanvullende testen uitgevoerd om te tonen, dat de Zr-Fe legeringen volgens de onderhavige uitvinding ook gebruikt kunnen worden in een stikstofomgeving. Een getterinrichting omvattende 150 mg poedervormig Zr-Fe volgens onderhavige uitvinding, werd in omhulsel geplaatst, dat daarna gevuld werd met stikstof tot een druk van 400 pascal. De getterinrichting werd verhit tot een temperatuur van $400^\circ C$. Ieder half uur werd de stikstof verwijderd en werd waterstof toegelaten bij een druk van 2,67 pascal. De testen gaven aan, dat het waterstof gepompt werd alsof het stikstof niet aanwezig was. De test duurde zo lang, dat er een blootstelling aan stikstof gedurende 3 uur was.

De test werd herhaald bij nieuwe getterinrichtingen bij zowel $300^\circ C$ en $250^\circ C$ met dezelfde resultaten.

Uit de grafiek van figuur 1 blijkt, dat bij $400^\circ C$ de getterinrichtingen volgens onderhavige uitvinding waterstofsorptiekaracteristieken bezitten, welke tenminste even goed zijn als de sorptiekaracteristieken van de bekende getterinrichtingen.

De grafieken uit figuur 2 en 3 tonen, dat bij temperaturen onder $400^\circ C$ de Zr-Fe getterinrichtingen volgens onderhavige uitvinding superieure getterkaracteristieken hebben, vergeleken met die van de bekende getterinrichtingen.

Er moet opgemerkt worden, dat de kromme B' in figuur 2 zeer kort is. Dit komt, doordat de pompsnelheid van de Zr_2Ni intermetallieke legering zeer laag is bij $300^\circ C$ en er een volledige dag van experimenten nodig was om de getoonde gegevens te verkrijgen.

De toename in sorptiesnelheid als functie van de gesorbeerde hoeveelheid waterstof wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het afbreken van de passiverende oppervlaktebarrière door het water-

stof, zoals verklaard is door G.Kuus et al. in Vacuum, vol.27, nr.3, 1977, blz.93-95.

De testen met stikstof tonen dat de aanwezigheid van stikstof de sorptie van waterstof door de getterinrichtingen volgens
5 onderhavige uitvinding niet verhindert.

8002013

CONCLUSIES

1. Getterinrichting voor de sorptie van waterstof bij lage temperaturen, omvattende een houder en een poedervormig gettermetaal, gedragen door die houder, met het kenmerk, dat het gettermetaal een legering omvat van zirconium en ijzer met een samenstelling van 15-30 gew.% ijzer en de rest zirconium.

2. Getterinrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de atoomverhouding van zirconium tot ijzer gelijk is aan 2:1 (23,4 gew.% ijzer en de rest zirconium).

3. Getterinrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de zirconium-ijzerlegering de intermetallieke legering Zr_2Fe bevat.

4. Getterinrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gettermetaal waterstof begint te sorberen bij een temperatuur tussen 200 en 250°C.

5. Getterinrichting volgens conclusie 1, waarin het poedervormige metaal door een scherm van 48 mazen per cm gaat.

6. Getterinrichting volgens conclusie 1, waarbij het poedervormige gettermetaal waterstof sorbeert in aanwezigheid van stikstof.

7. Een hoge intensiteitsontladingslamp, omvattende een getterinrichting volgens een der conclusies 1-6 binnen de buitenmantel ervan.

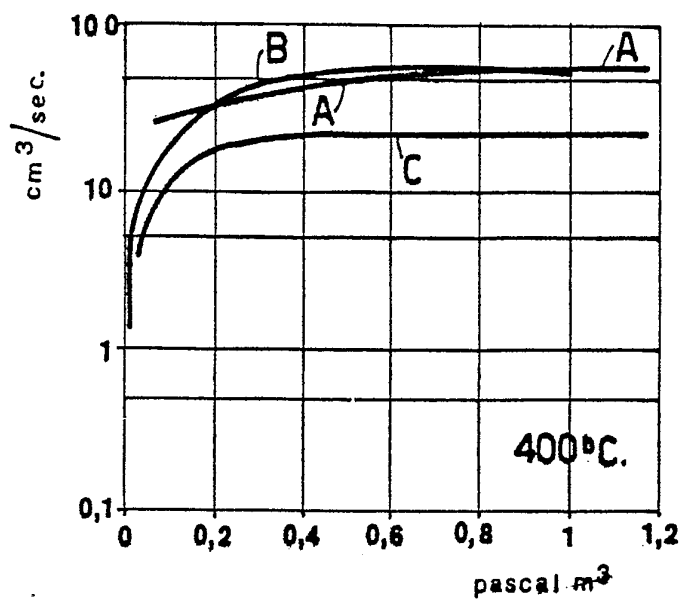


Fig.1

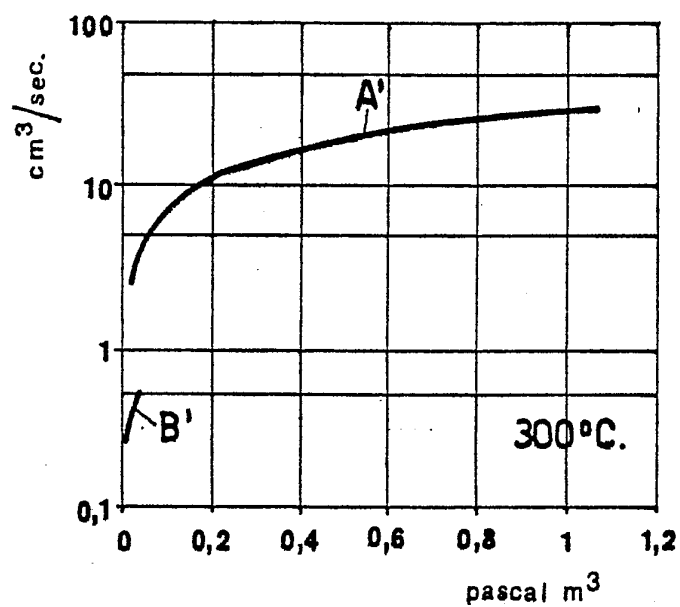


Fig.2

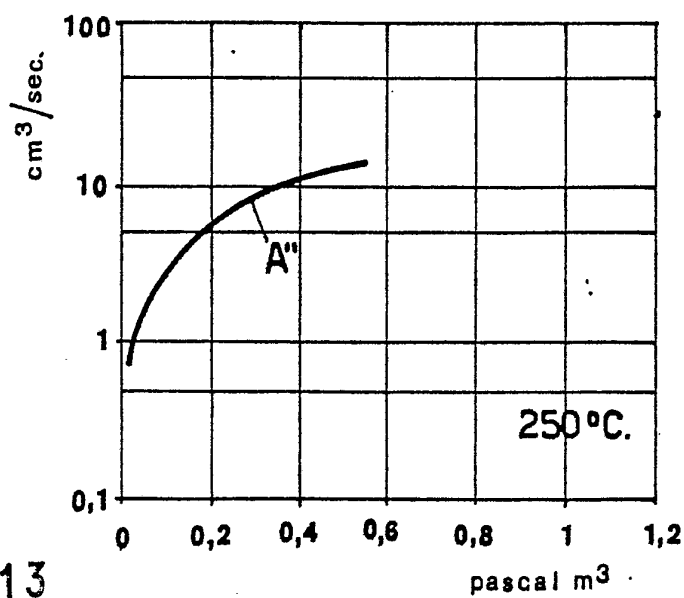


Fig.3

8002013