

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 16/00 (2006.01)

H01L 23/26 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580040079.X

[43] 公开日 2007年11月7日

[11] 公开号 CN 101068942A

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200580040079.X

[30] 优先权

[32] 2004.11.23 [33] IT [31] MI2004A002271

[86] 国际申请 PCT/IT2005/000673 2005.11.18

[87] 国际公布 WO2006/057020 英 2006.6.1

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.23

[71] 申请人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 A·科达 A·加里托努塔

D·卡西亚 P·巴罗尼奥

L·托艾 M·泊罗

[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

代理人 任宗华

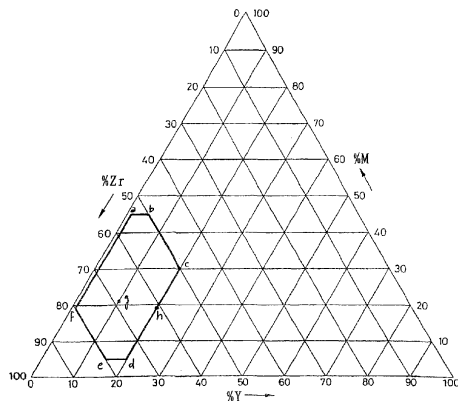
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

[54] 发明名称

用于氢气吸附的非蒸散型吸气剂合金

[57] 摘要

公开了一种非蒸散型吸气剂合金，它可在相对低的温度下活化且能有效地吸附氢气。



1. 非蒸散型吸气剂合金，其组成用重量百分数的三元图表表达落在由下述点定义的多边形内：

- a) Zr 54% - Y 1% - M 45%
- b) Zr 50% - Y 5% - M 45%
- c) Zr 50% - Y 20% - M 30%
- d) Zr 75% - Y 20% - M 5%
- e) Zr 80% - Y 15% - M 5%
- f) Zr 80% - Y 1% - M 19%

其中 M 是选自铝、铁、铬、锰、钒或这些元素的混合物中的元素。

2. 权利要求 1 的合金，其中 M 是铁。

3. 权利要求 2 的合金，其重量组成为 Zr 69% - Y 10% - Fe 21%。

4. 权利要求 2 的合金，其重量组成为 Zr 61% - Y 20% - Fe 19%。

5. 权利要求 2 的合金，其重量组成为 Zr 65% - Y 15% - Fe 20%。

6. 非蒸散型吸气剂器件，它包括粒度小于 $250\ \mu\text{m}$ 的权利要求 1 的合金之一。

7. 权利要求 5 的器件，其中所述粉末的粒度介于 40 至 $125\ \mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 5 的器件 (20)，它由仅仅吸气剂合金的压缩粉末的

粒料组成。

9. 权利要求 5 的器件 (30)，它由吸气剂合金的粉末 (32) 组成，所述吸气剂合金的粉末 (32) 承载在金属长条 (31) 上并通过冷轧或沉积接着烧结而粘附到所述长条上。

10. 权利要求 5 的器件 (40)，它包括具有上部开口 (42) 的容器 (41)，吸气剂合金 (43) 的粉末存在于容器 (41) 内部。

11. 权利要求 5 的器件 (50)，它包括容器 (51)，吸气剂合金 (52) 的粉末存在于容器 (51) 内部且容器 (51) 具有通过多孔隔膜 (53) 密闭的上部开口。

用于氢气吸附的非蒸散型吸气剂合金

本发明涉及用于氢气吸附的非蒸散型吸气剂合金。特别地，本发明涉及在相对低的温度下具有良好氢气吸附性能的非蒸散型吸气剂合金。

在工业和研究领域中的许多应用要求在密闭的容器内正确地操作不含氢气的环境；在该容器内的空间可以保持在高真空条件下或用给定气体(或气体混合物)的氛围填充。其中氢气有害的工业应用的实例是用于绝热的真空夹套(例如，在热水瓶内，也称为“保温瓶”，或太阳能集热器)，这是由于这一气体高的导热率所致；其中在填充气体内存在氢气通常导致操作物理参数的改变(例如发光电压)的一些类型的灯；或 X-射线发生管。制造这些器件的方法包括容器抽真空和可能用所需气体填充的步骤，但当产生高真空或不含氢气的气体的任何时候，存在可引起氢气再进入该体系的历程(mechanism)；这些历程主要是容器壁的脱气和氢气从外部氛围越过这些器壁向容器渗透，于是导致所述器件正确操作的问题。由于相同的历程，因此氢气还代表在超高真空(UHV)体系，例如在研究领域中所使用的颗粒促进剂内残留压力的主要贡献因素。

为了除去这些痕量氢气，已知使用非蒸散型吸气剂材料(在本领域中被称为 NEG)，即能化学固定氢气以及其他气体，例如水、氧气和氧化物的分子的材料。吸气剂材料通常是第 III、IV 和 V 族过渡金属，或其与其他元素，通常过渡金属或铝的合金。最常用的吸气剂材料是钛-，和尤其锆-基合金。这些材料和它从抽真空的空间或从惰性气体中吸附气体的用途是公知的且公开于许多专利，例如 US 3, 203, 901(它公开了锆-铝合金)、US 4, 071, 335(锆-镍合金)，US 4, 306, 887(锆-铁合金)、US 4, 312, 669(锆-钒-铁合金)、US 4, 668, 424(锆-镍-稀土元素合金，并任选地添加一种或更多种其他金属)、US 4, 839, 085(锆-

钒-E合金,其中E是选自Fe、Ni、Mn和Al中的元素)和US 5,961,750(锆-钴-稀土元素合金)。

特别地,关于氢气吸附,还已知使用钇或含有它的固体混合物。US 专利 3,953,755 公开了在放电灯内部使用(通过其他金属的薄层保护的)这一元件。GB 专利 1,248,184 公开了使用钇与其他金属的固体混合物或金属间化合物以供在各种应用中吸附氢气。这一专利要求钇,以便无论如何实现吸气功能的充足用量以单独相的形式存在,以便根据该专利的组合物的吸气剂性能基本上与纯钇的那些性能相同。这一特性也可归因于下述事实:在采用该专利中列出的许多金属(锆、钛、铌、钽、钼、钽、钨和钒)的情况下,钇既没有形成化合物,也没有形成合金,而采用其他金属(铝、铍、钴、铜、铁、镁、镍、锰和锌)的情况下,钇仅仅形成金属间化合物,而没有形成合金(参见,教科书“Constitution of Binary Alloys”, First Supplement, R.P. Elliot, McGraw-Hill 编辑, 1965)。然而,钇的用量表明确保在组合物内这一元素超过可能以金属间化合物形式键合的用量,于是其中的一部分以纯金属形式保留。最后,专利申请 WO 03/029502 公开了富含钇的钇-钒和钇-锡组合物;此外在这一情况下,该材料的氢气吸附性能基本上就是纯钇的那些。在这最后两篇文献中,加入到钇中的金属的功能主要是通过吸气剂提高氢气的吸附。

NEG 材料相对于氢气,显示出不同于其他气体的吸附行为。尽管对于大多数气体来说,通过这些合金化学吸附是不可逆的,但通过 NEG 吸附氢气作为温度的函数,是可逆的平衡过程:氢气在相对低的温度下(根据材料的化学组成,在 200-400℃下)有效地吸附,但它在较高温度下释放。在氢气的吸附中这些材料的平衡特征通常借助曲线用图表示,所述曲线作为 NEG 材料内氢气浓度的函数,在不同温度下在合金上得到氢气的平衡压力。

NEG 的另一特征是,为了实现其功能,取决于材料的组成,它们通常要求在约 300℃到约 900℃的温度范围内数分钟至数小时的初始热活化处理。

氢气吸附所使用的 NEG 材料的有利特征是低的氢气平衡压力和低的活化温度。

在前面所述的 NEG 材料当中,具有最好的氢气吸附特征(低的平衡压力)的那些材料是锆-铝合金、锆-钴-稀土元素合金和钇。在这些材料当中,锆-铝合金具有高的活化温度:为了在非过长的时间内进行这些合金的良好活化,需要在高于 700℃ 的温度下活化它们;这一特征使得它们不适合于任何应用,例如当保持不含氢气的腔室具有玻璃壁时,例如保温瓶或一些灯。GB 专利 1,248,184(如前所述,它在功能上与纯钇相同)中的钇和组合物仅仅在大于约 600℃ 的相对高温下保持时才工作。锆-钴-稀土元素合金要求较低的活化和操作温度,但与钇的那些相比,具有较差的氢气吸附性能(尤其平衡压力)。

本发明的目的是提供用于氢气吸附的非蒸散型吸气剂合金。特别地,本发明的目的是提供显示出兼有氢气平衡压力和活化温度特征的吸气剂合金,所述特征相对于已知的 NEG 材料得到改进。

根据本发明,采用下述非蒸散型吸气剂合金来实现这一目的,所述吸气剂合金包括以重量计 50% - 80% 的锆,1% - 20% 的钇和 5% - 45% 选自铝、铁、铬、锰和钒中的一种或更多种元素。

以下参考附图,描述本发明,其中:

- 图 1 示出了三元图表,其中表示了根据本发明的 NEG 合金的可能组成范围;

- 图 2a - 2d 示出了通过使用本发明的合金制造的非蒸散型吸气剂器件的一些可能的实施方案;

- 图 3 和 4 示出了本发明的两种优选合金的 X-射线光谱图;

- 图 5、6 和 7 是示出本发明的一些合金和一些对比合金的氢气吸附特征的图表。

可用于进行本发明的合金是当在图 1 的重量百分数组成的三元图表中作图时,落在由下述点确定的多边形内的那些合金:

a) Zr 54% - Y 1% - M 45%

b) Zr 50% - Y 5% - M 45%

- c) Zr 50% - Y 20% - M 30%
- d) Zr 75% - Y 20% - M 5%
- e) Zr 80% - Y 15% - M 5%
- f) Zr 80% - Y 1% - M 19%

其中 M 是指选自铝、铁、铬、锰、钒或这些元素的混合物中的元素。

本发明的第一个优选的合金是重量百分组成为下述的合金：Zr 69% - Y 10% - Fe 21% (在图 1 中用 g 点表示)；本发明的第二个优选的合金是重量百分组成为下述的合金：Zr 61% - Y 20% - Fe 19% (在图 1 中用 h 点表示)。

可通过在熔炉内以对应于所需最终组成的相互比例关系熔融各组分金属的小片或粉末，从而制备本发明的合金。优选在惰性气体下，例如采用压力为 3×10^4 帕斯卡 (Pa) 的氩气；或在感应炉内，在真空或惰性气体下的电弧熔化技术。然而，可采用在制备合金的冶金领域中常见的其他技术。熔融要求高于约 1000°C 的温度。

与前面所述其中钇作为独立相存在，仅仅机械地与其他组分混合的 GB 专利 1,248,184 和申请 WO 03/029502 不同的是，本发明的材料实际上是真正的合金，正如以下参考实施例将要讨论的图 3 和 4 的 X-射线衍射光谱所示。

为了使用本发明的合金生产吸气剂器件，其中所述吸气剂合金为单独的吸气剂材料的粒料形式或在载体上或在容器内用所述粒料制造的形式，优选使用粉末形式的合金，其中粒度通常低于 250 微米 (μm) 且优选包括 40 至 $125 \mu\text{m}$ 。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，其结果是特别地在小于约 200°C 的温度下气体吸附性能的下降；尽管在一些应用中，可能且要求使用小于 $40 \mu\text{m}$ 的粒度，但它在吸气剂器件制造步骤中产生问题。

其中可通过使用本发明的合金制备的吸气剂器件的形状是各种各样的，其中包括由单独或在金属载体上的吸气剂合金粉末形成的粒料。在这两种情况下，可通过压缩或烧结来压实粉末。压缩粉末的粒料仅

仅可例如应用于保温瓶的绝热。当粉末被承载时，钢、镍或镍-基合金通常用作承载材料。载体可以仅仅是长条(strip)形式，其中合金粉末在借助各种技术沉积之后，通过冷轧或烧结，粘附在所述长条的表面上；在灯中使用由这样的长条获得的吸气剂器件。载体也可以形成为真实的容器，所述容器具有各种各样的形状，其中通常通过压缩或甚至在没有压缩的情况下，将粉末引入到具有带多孔隔膜的容器的一些器件内，其中所述多孔隔膜可允许气流渗透但能挡住粉末。在图 2a - 2d 中示出了一些可能性：图 2a 示出了由仅仅 NEG 合金的压缩粉末制成的粒料 20；图 2b 示出了由 NEG 合金粉末 32 存在于其上的金属长条 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，其中所述金属容器 41 在其内部具有 NEG 合金的粉末 43；和图 2d 示出了由具有通过多孔隔膜 53 密闭的上部开口的金属容器 51 形成的 NEG 器件 50 的截面，所述金属容器 51 在其内部具有 NEG 合金的粉末 52。

本发明的 NEG 合金可以借助在 500℃ 下几分钟或在约 300℃ 下一或两个小时的处理而活化，这是比锆-铝合金通常所要求的条件（约 800 - 900℃ 的温度）更温和的条件；此外它们在比使用钇或含有该元素的现有技术的组合物所要求的温度更低的温度下显示出良好的氢气吸附性能。

通过下述实施例进一步阐述本发明。这些非限制性实施例描述了一些实施方案，所述实施方案拟教导本领域的技术人员如何实践本发明且代表被视为实施本发明的最佳模式。

实施例 1

这一实施例描述了本发明数种合金的制备。

由粉末形式的组分元素为起始，以下表中给出的所需比值称取粉末，生产一系列合金，其中下表给出了各元素以克为单位的重量和不同样品中元素 M 的性质：

表 1

样品 no.	金属 M	Zr (g)	M (g)	Y (g)
1	Fe	69	21	10
2	Fe	61	19	20
3	Fe	65	20	15
4	Fe	64	26	10
5	Fe	74	16	10
6	Mn	70	20	10
7	Cr	77.5	12.5	10
8	Al	75.5	14.5	10
9	V	63	27	10

混合粉末，并在 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 氩气的氛围下倾倒在电弧炉的水冷铜制坩埚内(所谓的“cold-earth”技术)。混合物在熔融过程中达到的温度为约 2000°C ，维持该温度约 5 分钟。由于在高的热梯度条件下进行制备，为了提高合金的均匀度，重复任何锭料熔融 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，回收粒度介于 40 至 $105 \mu\text{m}$ 的部分。

样品 no. 1 和 no. 2 的组成分别对应于在图 1 的三元图表内的点 g 和 h。对于样品 1 和 2 来说，使用这两种样品的一部分粉末分别获得图 3 和 4 所示的 X-射线衍射光谱。

使用样品 1 和 2 的其余粉末，和其他样品的粉末，制备每一样品的数个粒料，将所述粒料用于随后的试验中：在 2000 kg/cm^2 的压力下压制 120 mg 的每一样品粉末，获得粒料。

实施例 2(对比)

这一实施例涉及制备由锆、钴和混合稀土(混合稀土是镧和稀土元素的商业化混合物)制成的合金样品：在美国专利 5,961,750 中公开了这一合金的特征与制备。

称取 80.8 g 锆、 14.2 g 钴和 5.0 g 大致重量百分组成为 50% 铈、30% 镧、15% 铈和余量 5% 其他稀土元素的混合稀土。在制备一组相同粒料的这一情况下，同样重复实施例 1 的工序。这一样品在下文中

被称为样品 10。

实施例 3(对比)

这一实施例涉及制备具有与实施例 1 的样品 1 相同的总重量百分组成的混合物，但由仅仅含有钇粉末的锆和铁的合金粉末形成。

由 69 g 锆和 21 g 铁(二者均为粉末形式)为起始，使该粉末熔融，允许它们固化，研磨如此获得的锭料，并通过筛分回收粒度介于 40 至 105 μm 的部分，从而类似于实施例 1 获得锆-铁合金。然后，将 10 g 具有相同粒度的粉化钇加入到如此获得的粉末中；并采用这一混合物粉末，如实施例 1 所述制备一系列相同的粒料。这一样品在下文中被称为样品 11。

实施例 4

在每一样品 1、2、10 和 11 的粒料上进行氢气的吸附试验。所有粒料在 500°C 下活化 10 分钟。根据 ASTM F 798-82 标准中所述的工序，在 400°C 的试验温度和 4×10^{-3} Pa 的氢气压力下进行吸附试验；据认为这些试验在“动力学条件下”发生，这是因为试验腔室被供入可变量的氢气，这借助反馈系统来调节，以便在试验中，在粒料上具有恒定的氢气压力。在图 5 中作为吸附的氢气体积 Q (它以 cm^3 的气体乘以吸附压力(单位帕斯卡)并相对于每克合金归一化 ($\text{cc} \times \text{Pa}/\text{g}$) 的形式测量) 的函数，以吸附速度 S (它以每秒和每克合金吸附的氢气的 cm^3 ($\text{cc}/\text{s} \times \text{g}$) 形式测量) 形式图示了这些试验的结果；其中该曲线上的编号对应于样品的编号(粗线用于本发明的样品；细线用于对比样品 10 和 11)。

实施例 5

测量如实施例 1 所述制备的样品 1 的另一粒料的氢气平衡压力。

以玻璃球形物(bulb)形式形成测量体系，通过液氮阱与泵抽装置相连，所述液氮阱辅助保持试验过程中低的背景压力；借助感应线圈，通过射频，在球形物的外部加热样品。对该体系抽真空，直到达到 1×10^{-4} Pa 的残留压力。在泵抽下，通过在 700°C 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°C，并隔离球形物与泵抽装置。将测量的氢气引入到球形物内，并借助电容压力计测量

压力变化；在这些条件下，体系稳定时的压力值提供平衡压力。这一工序重复数次，同时每一次将不同量的氢气引入到体系内。由于已知体系的体积和合金的重量，根据平衡压力的测量结果，将获得在不同测量条件下被合金吸附的氢气浓度。图 6 中作为吸附氢气浓度 C (以 cm^3 的气体乘以吸附压力并相对于每克合金归一化 ($\text{cc} \times \text{hPa}/\text{g}$) 的形式测量) 的函数，图示了平衡压力值 P (以百帕 (hPa) 为单位测量) (曲线 1)。

为了对比，在图 6 中还示出了两条曲线，这两条曲线涉及在尤其适合于吸附氢气的领域内考虑的两种材料，亦即组成对应于样品 10 的锆-钴-混合稀土 (曲线 10) 和 US 专利 3,203,901 的锆-铝合金 (标记为 Zr-Al 的曲线) 的氢气平衡压力；曲线 10 和 Zr-Al 是通过在与以上样品 1 所述的相同条件下使用所述已知合金，由过去进行的许多实验室试验得到的数据取平均获得的线的一部分。

实施例 6

在所有样品 1 和 3-11 上进行一系列氢气吸附试验。在所谓的“静态条件下”进行这一系列的试验，这是因为氢气以随后的剂量供入到测量腔室内，在两次按序，而不是连续的剂量之间使腔室隔离；在 *Journal of Less-Common Metals* (1984), vol. 104, page 149 中公开的 C. Boffito 等人的论文 “The properties of some zirconium-based gettering alloys for hydrogen isotope storage and purification (在氢的同位素储存和纯化中一些锆基吸气剂合金的性能)” 中详细地公开了测量体系和工序。

在下述条件下进行试验：

- 在每一剂量下起始的氢气压力 = 1×10^{-1} hPa;
- 吸气剂温度 = 400°C ;
- 没有吸气剂的活化

这些试验的输出值是图 7 中所示的曲线，从而得到对于每一样品来说作为所吸附的氢气量 Q (以 $\text{cc} \times \text{hPa}$ 为单位表达) 的函数，泵送氢气的速度 S (以 cc/s 为单位表达)；该曲线的编号对应于样品的编号。

以下讨论了以上所述的实验室试验的结果。

图 3 和 4 所示的衍射图是指分别含有 10wt % 和 20wt % 钇的 Zr-Y-Fe 合金；该衍射图示出了作为反射角 (2θ) 的函数峰 (I, 任意单位, a. u.) 的强度；该图谱中在 2θ 角分别为约 28.3° 、 31.2° 、 32.3° 和 42.6° 处所示的垂直线代表纯钇峰的位置和相对强度。在这两个衍射峰中主峰与钇的那些不一致；此外，在含有 10wt % 钇的合金情况下，在对应于纯钇的位置处基本上不存在峰，因此在这一情况下证明钇与锆和铁完全合金化，而在具有 20 % 钇的组合物情况下，观察到与主峰相关连的可归因于钇的“肩峰”。

图 5 的图表证明本发明的合金的氢气吸附性能至少与现有技术的锆-钴-混合稀土合金的那些性能相当；所述锆-钴-混合稀土合金被视为尤其适合于吸附这一气体；此外，本发明的合金在吸附氢气方面显然优于 Zr-Fe 合金和实施例 3 的纯钇之间的混合物 (曲线 11)，且这也证明钇在本发明的组合物中形成真正、实际的合金 (尤其具有意义的是对比样品 1 和 11 的氢气吸附性能，其中这两种样品的组成名义上相同)。

图 7 的图表得到类似的结果：所有本发明的组合物 (曲线 1 和 3-9) 显示出好于实施例 2 的合金 (曲线 10) 以及实施例 3 的混合物 (曲线 11) 的氢气吸附性能，其中实施例 2 的合金广泛用于氢气吸附领域。

最后，图 6 的曲线 1 表明与在氢气吸附领域中广泛使用的已知合金的类似图表相比，样品 1 的粒料的氢气平衡压力的变化趋势。再者，这一图表表明，在相同的活化温度 (700°C) 和试验温度 (600°C) 下，相对于对比合金，本发明的合金显示出纯粹低约 1 个数量级的氢气平衡压力。

本发明的合金的氢气平衡压力以及活化与操作温度低于已知合金；与此同时，本发明的合金的活化和操作温度低于钇；这可能是由于下述事实导致的：与现有技术的材料不同的是，在这一情况下钇实际上与所存在的其他元素形成了真正的合金。

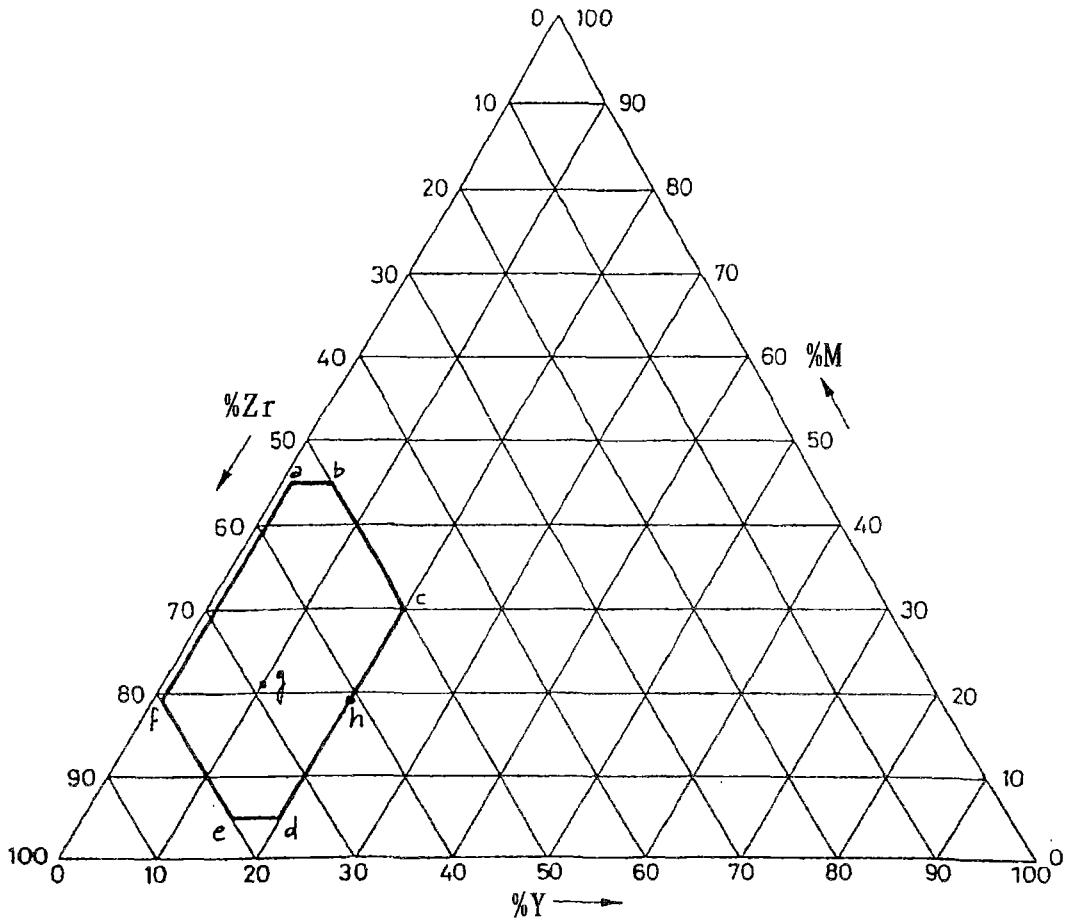


图1

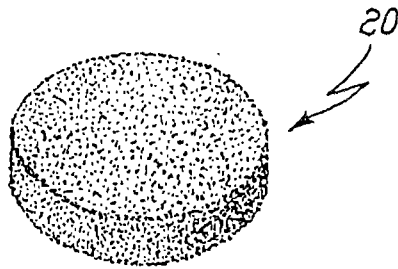


图 2a

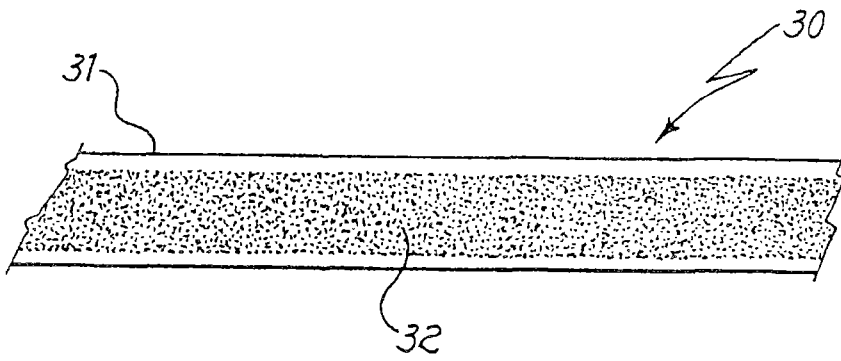


图 2b

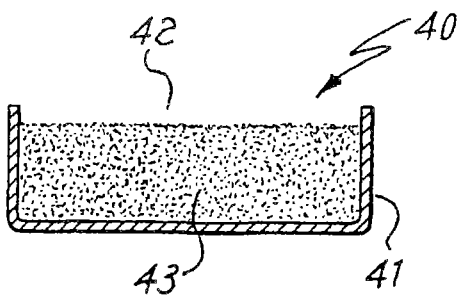


图 2c

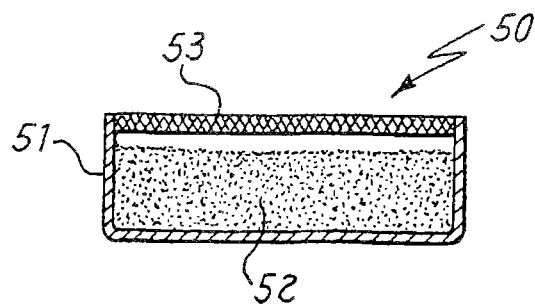


图 2d

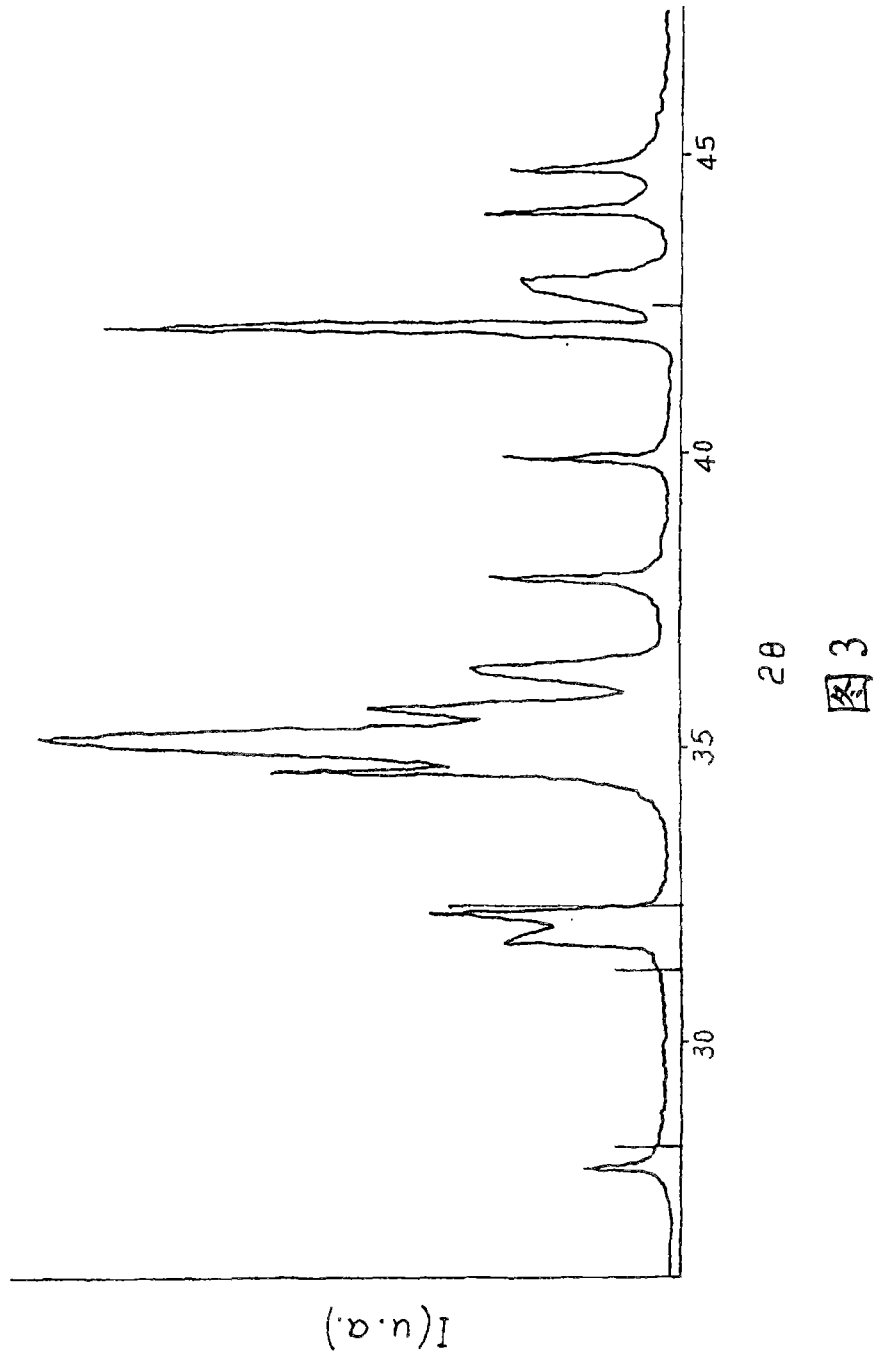


图 3

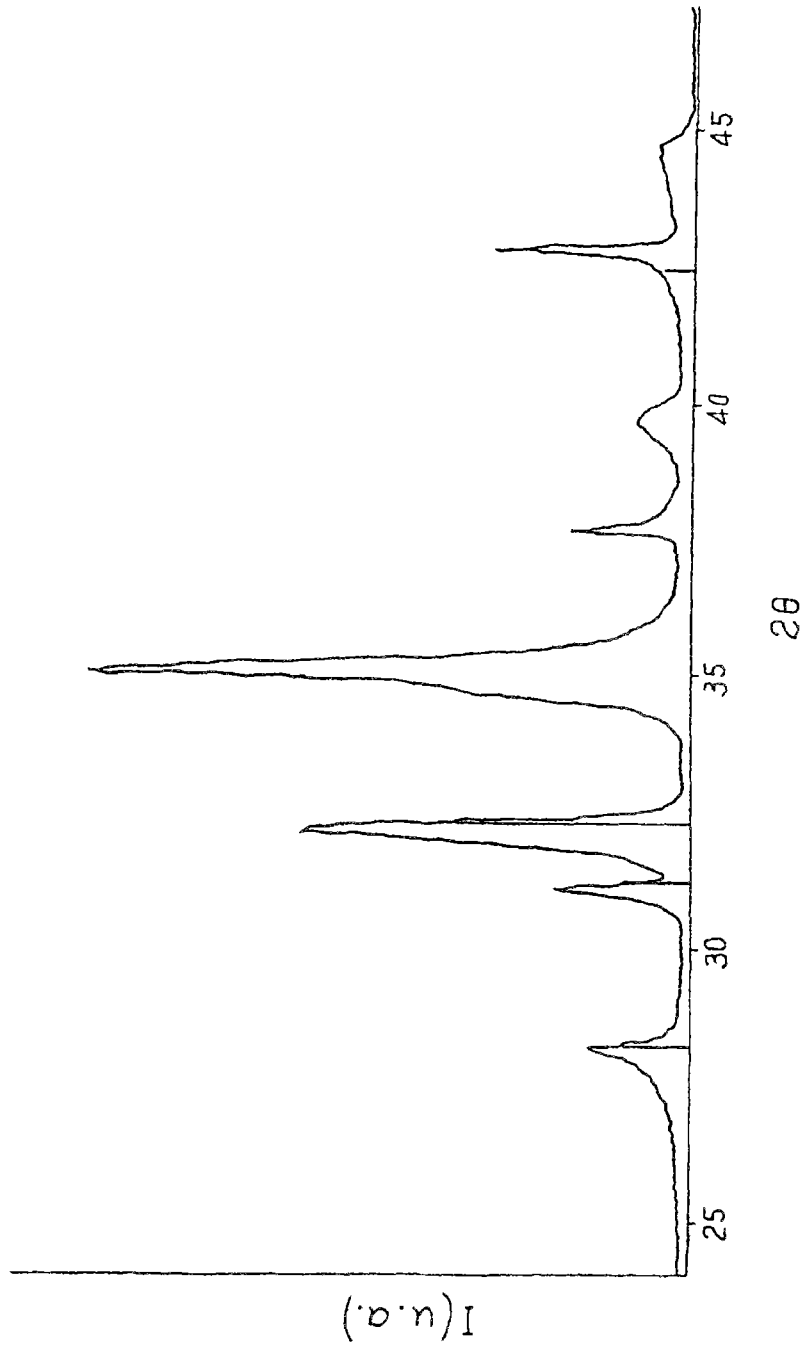


图4

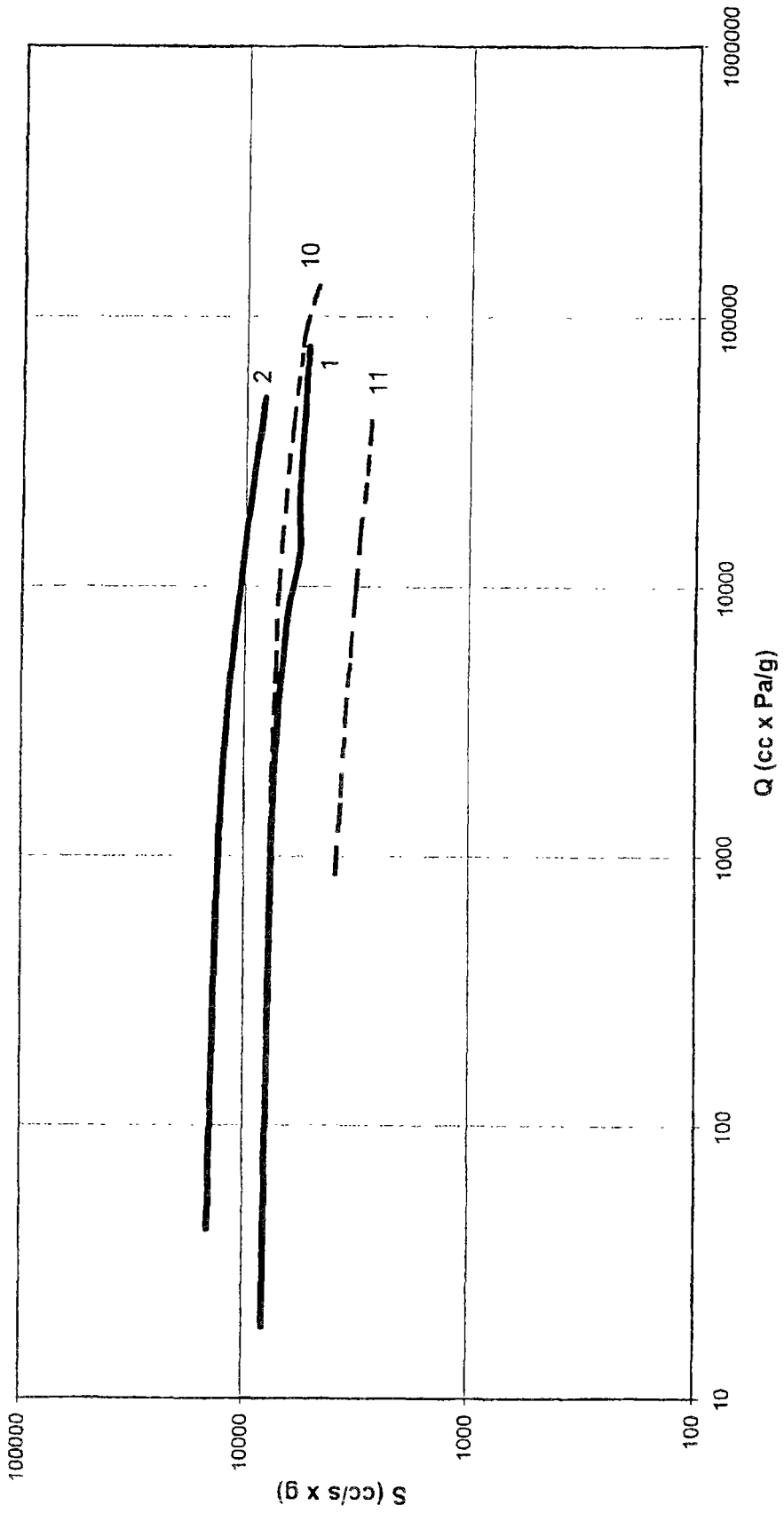


图 5

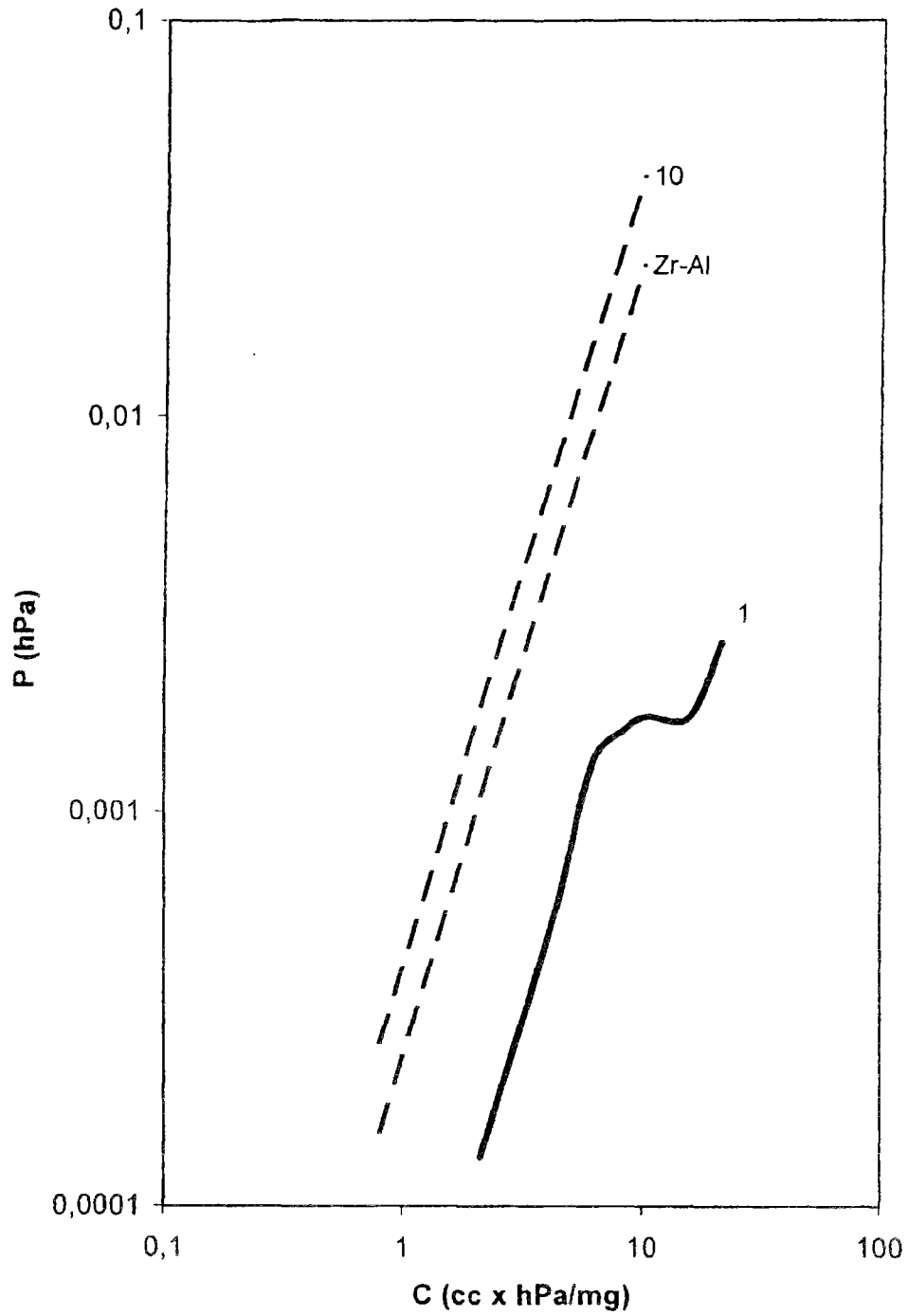


图6

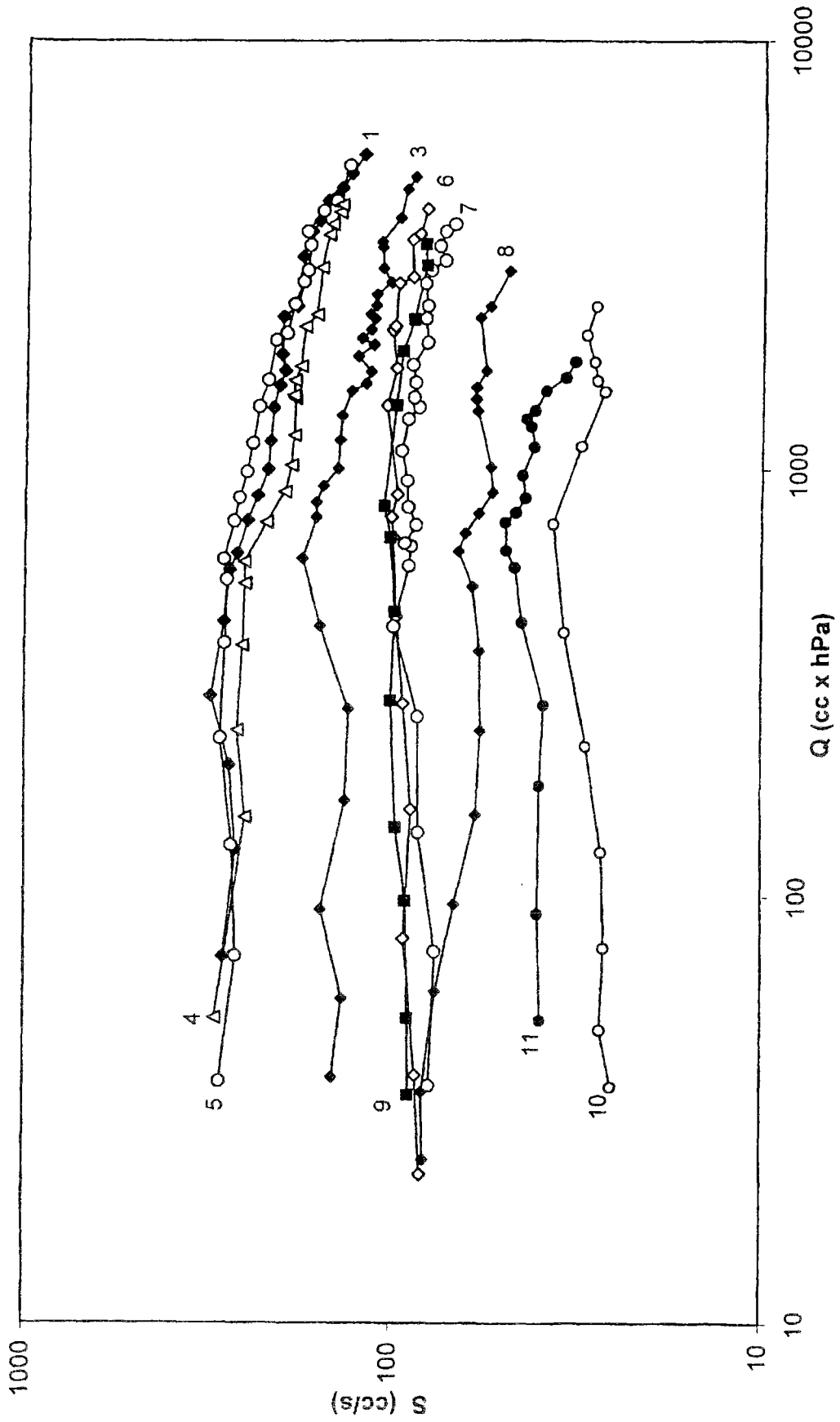


图 7