

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C22C 14/00

B22F 3/11

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95191862.1

[45]授权公告日 2001 年 7 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1068907C

[22]申请日 1995.12.21 [24]颁证日 2001.5.9

[21]申请号 95191862.1

[30]优先权

[32]1994.12.29 [33]RU [31]94045576

[86]国际申请 PCT/RU95/00276 1995.12.21

[87]国际公布 WO96/21958 俄 1996.7.18

[85]进入国家阶段日期 1996.8.29

[73]专利权人 特克诺瓦克有限公司

地址 俄罗斯莫斯科

[72]发明人 R·N·帕瓦洛那 M·S·朱里耶维奇

P·J·米哈洛维奇

S·V·列尼多维奇

[56]参考文献

FR2370101A

1978. 6. 2 _

审查员 王怀东

[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 徐汝巽

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 不可蒸发的真空吸气剂及其制备方法

[57]摘要

含有 20—35% (重量) 钒, 0.1—0.5% (重量) 钙, 余量为钛的不可蒸发的真空吸气剂, 其特征在于所述真空吸气剂的孔隙率为 25—65% (体积)。

一种制备不可蒸发的真空吸气剂的方法, 包括以下工序:

将含有 20—35% (重量) 的钒, 0.1—0.5% (重量) 的钙, 余量为钛的金属粉末供入变形区中, 粉末的堆积密度为 0.7—1.5g/cm³, 其中上述金属粉末通过轧制而成形, 结果制成带状的真空吸气剂坯料, 所述坯料带离开上述变形区后被切成标准片, 并被进一步传送到一个加热区, 在该加热区中产生并维持低于 1Pa 的压力, 并将上述真空吸气剂坯料加热到低于钛—钒合金熔点 0.6 倍的温度, 接着保温, 结果制成了孔隙率在 25—65% (体积) 的真空吸气剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 含有 20 - 35% (重量) 钒, 0.1 - 0.5% (重量) 钙, 余量为钛的不可蒸发的真空吸气剂, 其特征在于所述真空吸气剂的孔隙率为 25 - 65% (体积)。

2. 一种制备不可蒸发的真空吸气剂的方法, 包括以下工序:

将含有 20 - 35% (重量) 的钒, 0.1 - 0.5% (重量) 的钙, 余量为钛的金属粉末供入变形区中, 其中上述金属粉末通过轧制而成形, 结果制成带状的真空吸气剂坯料, 所述坯料带离开上述变形区后被切成标准片, 并被进一步传送到一个加热区, 在该加热区中产生并维持低于 1Pa 的压力, 并将上述真空吸气剂坯料加热到低于钛 - 钒合金熔点 0.6 倍的温度, 接着保温, 结果制成了孔隙率在 25 - 65% (体积) 的真空吸气剂, 其特征在于, 供入变形区中上述金属粉末的堆积密度为 $0.7 - 1.5\text{g/cm}^3$, 并且供入上述变形区中的金属粉末中低于 70% (重量) 比例的颗粒的粒径小于 $50\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于所述真空吸气剂坯料加热到 $750 - 950^\circ\text{C}$ 的温度。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于所述真空吸气剂坯料的孔隙率低于 45%, 所述的标准片发生卷曲。

说明书

不可蒸发的真空吸气剂及其制备方法

本发明涉及真空技术，尤其涉及不可蒸发的真空吸气剂及其制备方法。

本发明可用作在电子真空元件 - 如阴极射线管，光学变换器，陀螺仪等，在基本粒子源及加速器，如 TOKAMAK T - 15 型的热核设备，中产生并维持高真空的吸附系。

本发明优选用在降低从环境中向恒温媒介的传热的装置中产生真空，这种装置包括例如真空烧瓶，液化气贮存桶，从油井输送天然气和原油用的管路 - 该管路为热绝缘的，以便使环境的冷冻不影响管路内物质的输送。

本发明还可用于惰性气体的纯化。

目前，在半导体生产和应用等技术领域的高度发展，已对 p-n 结中 p 型和 n 型传导的稳定性设立了严格的限制，而这种传导会被存在于半导体处理区中的有害气体杂质（如 CO_2 ， CO ， O_2 ， H_2O ， N_2 等）。

通过利用基于不可蒸发的真空吸气剂的吸附系，可将上述有害杂质从处理区中泵出，上述处理区中有害杂质浓度水平的降低取决于真空吸气剂的吸附速率。因此，开发高吸附速率的真空吸气剂就显得非常重要。已经有人尝试来生产高吸附速度的真空吸气剂（USSR 发明人证书 No.1715496）。该已知真空吸气剂分三层，一层支撑层，它由选自例如 Fe, Ni 或其合金的塑性材料制成，其它的两层表面真空吸气剂分别都是由锆基材料制成，它含有例如 16 % 重量的铝，余量的锆；或 30 %（重量）的钒，20 %（重量）的钛，余量的锆。

制备基于锆的真空吸气剂的方法包括以下工序：

- 将形成支撑层且选自例如 Fe, Ni 或其合金的粉末材料，和形成真空吸气剂层的包括 16 %（重量）的铝（Al）和余量的锆（Zr），或 30 %（重量）的钒（V）、20 %（重量）的钛（Ti）和余量的锆（Zr）

的铝基粉末材料同时供入变形区中，使铝基材料供入到形成支撑层的材料的两侧。在所述变形区中，上述粉末材料通过轧制在而成形，结果，制成了三层带状的真空吸气剂坯料。当上述真空吸气剂坯料离开变形区后，它被切割成标准片，例如 200mm。上述真空吸气剂坯料的标准片被放入维持真空的加热区，加热到 950 - 1000 °C，结果该坯料被烧结并制成了具有改进机械性能的产品，即将吸气材料的抗拉强度由例如 6.3kg/mm² 增加到 6.8kg/mm²，并增加了吸附速率，例如在真空吸气剂于 900 °C 下活化后，当吸附的氢气体量为 1.3m³ · Pa/kg 时，室温下的吸附速率达到 1.9 米³/米² · 秒。

尽管抗拉强度有所增加，但已知的吸气材料的真空吸气剂层表现出低的机械强度，因为真空吸气剂层是由基于 Zr-Al 或 Zr-V-Ti 合金的材料制成，这种材料中有大量的金属间化合物，因此增加了其硬度和脆性。当这种真空吸气剂在交替负载下使用时，它们将失效，大多是因为碎裂而引起。此外，含 16 %（重量）铝的铝基合金增大了能源的消耗，因为活化这类真空吸气剂要求较高的温度（约 900 °C）。

另外，已知的真空吸气剂对于诸如 H₂，O₂，CO₂，CO，N₂ 等气体的吸附容量是低的，因为由 Fe, Ni 或其合金制成的真空吸气剂对气体吸附是中性的，还因为真空吸气剂层的孔隙率低，只有 20 % 左右。上述制备不可蒸发的真空吸气剂的方法在操作上存在许多困难，因为要在支撑层厚度和真空吸气剂层厚度之间达到最佳配合也是很难的，还有就是粉末材料的高损耗会导致真空吸气剂成本上升。

此外还已知一种具有改进机械强度和改进的吸附速率的不可蒸发的真空吸气剂（RF 专利号 No.1750256）。该已知的真空吸气剂含 20 - 35 %（重量）的钒（V），0.1-0.5%（重量）的钙，和余量的钛。

这种真空吸气剂在交替负载下使用时，表现出增加的机械强度，这是由于钒在钛中固溶的材料具有高塑性。吸气材料中存在的元素钙有助于吸气速率的提高，因为钙对氧有高度的化学活性、以形成氧化钙（CaO），并且氧化钙颗粒均匀分散在金属颗粒之间，起到抗烧结剂的作用，从而提高了真空吸气剂的孔隙率。

上述真空吸气剂是由下面方法制成的。

将含有 20 - 35 % (重量) 钒, 0.1-0.5% (重量) 的钙, 余量为钛的金属粉末供入变形区中, 其中上述粉末材料通过轧制形成带状的真空吸气剂坯料。当该坯料带离开变形区后, 被切割成标准片, 该片再被传送到加热区。

在上述加热区中, 产生并维持低于 1Pa 的压力, 然后将坯料加热到低于钒-钛合金熔点的 0.6 倍, 例如到 850 °C, 然后保温。这样制成的真空吸气剂是孔隙率为 22 % 的板, 当氢吸附量为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时, 它在室温下的吸附速率为 $1.8 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$ 。该真空吸气剂在 300 - 350 °C 活化。

上述组成的真空吸气剂可称为低活化温度的真空吸气剂, 该特征使吸附泵只要较低的能源消耗。但是, 由于吸附速率较低, 这种真空吸气剂的应用受到限制, 例如, 它不能在半导体生产中使用的多级泵装置中用作一个级。

本发明的目的是提供一种不可蒸发的真空吸气剂, 当氢吸附量为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时, 它在室温下的氢吸附速率为高于 $2 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$, 这是因为它与待泵出的气体有大的接触表面的原因。

本发明的目的通过一种不可蒸发的真空吸气剂而实现, 它含有 20 - 35 % (重量) 的钒, 0.1-0.5% (重量) 的钙, 余量的钛, 它的孔隙率为 25 - 65 % (体积)。

上述真空吸气剂在其表面有大量的开口气孔。结果使它与待泵出气体有大的接触表面, 从而增加了气体吸附速率, 即当氢吸附量为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时, 它在室温下的氢吸附速率大于 $2 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$ 。孔隙率小于 25 % 的真空吸气剂的氢吸附速度小于 $2 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$, 这限制了其应用范围。孔隙率小于 25 % 的真空吸气剂不能用作, 例如在半导体生产中使用的多级泵中的一个级。

孔隙率高于 65 % 的真空吸气剂具有较低的机械强度, 当在交替负载下使用时, 这将导致其碎裂和失效。这种真空吸气剂不能用于例如夜视仪, 陀螺仪等。

因此, 由于本发明的真空吸气剂的总孔隙率较高, 导致其开口气孔率也高, 从而使其在 300 - 350 °C 活化后具有较高的吸附速率 (1.5-3

倍)。

本发明的另一个目的是提供一种制造上述不可蒸发的真空吸气剂的方法，包括使用具有枝状颗粒的粉末原料来在该材料中形成 25 - 65 % 的孔隙率。

该目标是通过下面所述的不可蒸发的吸气材料的制备方法而实现的，该方法包括：将含有 20 - 35 % (重量) 的钒，0.1-0.5% (重量) 的钙，余量为钛的金属粉末供入变形区，其中上述粉末通过轧制形成带状的真空吸气剂坯料，该坯料带在离开变形区后，被切割成标准片，该片又被传送到一个加热区，在该加热区中产生并维持低于 1Pa 的压力，该坯料被加热到低于钛-钒合金熔点的 0.6 倍的温度，再保温，制成了孔隙率为 22 - 65 % (体积) 的真空吸气剂，本发明的金属粉末的堆积密度约 $0.7-1.5\text{g/cm}^3$ 。

金属粉末的堆积密度决定了成形坯料中的孔隙数量和尺寸。一般都知道，堆积密度数值较小，则最终产品孔隙率越大，反之亦然。

实验表明，当含 20 - 35 % (重量) 的钒，0.1-0.5% (重量) 的钙，余量为钛的金属粉末的堆积密度接近 0.7g/cm^3 时，得到的真空吸气剂的孔隙率为约 65 %，而当上述粉末的堆积密度约为 1.5g/cm^3 时，得到真空吸气剂的孔隙率约为 25 %。

供入变形区的金属粉末中少于 70 % (重量) 颗粒的粒径小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时，这样金属粉末的堆积密度约为 1.5g/cm^3 。当上述金属粉末中少于 20 % (重量) 颗粒的粒径小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时，上述粉末的堆积密度将约为 0.7g/cm^3 。

优选地，真空吸气剂坯料应加热到约 750 - 约 950 °C 之间。该温度范围是由可允许的最大收缩量决定的，而所得真空吸气剂的机械强度及其孔隙率 (25 - 65 %) 可以借此而维持。当上述坯料在加热区中加热到不足 750 °C 的情况下，则由于金属原子的扩散迁移较低，颗粒间结合较弱，导致真空吸气剂机械强度较低。当上述坯料加热到高于 950 °C 时，发生很大收缩，导致真空吸气剂的孔隙率减少，从而降低了吸附速率。

当真空吸气剂坯料的孔隙率低于 45 % 时，上述坯料的标准片可能会卷曲。

已知带状坯料机械强度低，当孔隙率增加时，其机械强度下降。实验表明，当真空吸气剂坯料的孔隙率大于 45 % 时 发生卷曲，导致坯料失效。

通过下面特定实施方案之实例，将对本发明的其它目的和优点更加明了。

根据本发明的不可蒸发真空吸气剂含有 20 - 35 % (重量) 的钒，0.1-0.5% (重量) 的钙，余量为钛，其孔隙率为约 25 - 65 % (体积)。

本发明的真空吸气剂，在氢吸附量为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时，于室温下的氢吸附速率大于 $2\text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$ ，该真空吸气剂在 300 - 350 °C 下被活化。

该性质允许该真空吸气剂用于基本粒子源及加速器，比如需在限定空间内提供高泵送速率的热核设备中使用的吸附泵。

为制备有上述性质的真空吸气剂，本发明提供了一种方法，它包括以下工序：

将含有 20 - 35 % (重量) 钒，0.1-0.5% (重量) 钙，余量为钛，堆积密度在约 $0.7\text{-}1.5\text{g/cm}^3$ 的金属粉末供入变形区，所述金属粉末中 70 % (重量) 以下的颗粒的粒径小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，对该变形区施以超过上述金属粉末抗压强度的力，例如 1吨/厘米^2 ，使金属颗粒发生塑性形变。

然后，将金属粉末轧制形成密度均匀，孔隙率大于最终产品孔隙率的带状坯料。坯料带的长度远大于其宽度，具有小的厚度，其强度足以保证将它传送到加热区中。轧制的结果是制成宽度为 15 - 80mm，厚度是例如 0.4-0.8mm 的坯料带。轧制中上述金属粉末经历连续成形，粉末的体积因为该粉末中颗粒的排布密度增加而降低，尽管重量仍保持一定。

当坯料带离开变形区后，被切成标准片，长度例如为 200，70mm 等的片被传送到加热区中。使该加热区产生并维持低于 1Pa 的压力，其中该加热区中的化学活性气体分压（氢除外）应低于 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，并使真空吸气剂坯料加热到低于钛 - 钒合金熔点 0.6 倍的温度，然后保温。保持加热温度在 750 - 950 °C 范围内。该温度范围是由维持所得真空吸气剂的机械强度，即抗拉强度为 $1 - 6\text{kg/mm}^2$ 和所需 25 - 65 % 的孔隙

率所允许的最大收缩量来决定的。

本发明特定实施方案的一个变化实例，假如真空吸气剂的孔隙率低于 45 %，则该真空吸气剂坯料的标准片会卷曲。已知带状坯料会显示低的机械强度，当孔隙率增加时，机械强度降低。实验表明当孔隙率大于 45 % 的坯料发生卷曲时，导致该坯料失效。

实施例 1

将含有 28.45%（重量）的钒，0.31%（重量）的钙，71.24%（重量）的钛，堆积密度 $\gamma = 1.17\text{g/cm}^3$ 的金属粉末供入变形区中，所述金属粉末中 57 %（重量）比例（ q ）的颗粒的粒径小于 $50\ \mu\text{m}$ 。在变形区中使用直径为 100mm 的辊，在轧制速度（ V ）为 1.5m/min 下，成形金属粉末。结果制得了厚度（ h ）为 0.5mm，宽度为 30mm 的密度均匀的带状真空吸气剂坯料，其孔隙率大于最终产品的孔隙率。轧制时上述金属粉末是连续成形的。离开上述变形区之后，所述带状真空吸气剂坯料被切成长度 200mm 的标准片，然后，将上述坯料片传送到加热区中，在加热区中产生并维持 0.025Pa 的压力，再将坯料加热到 850 °C 的温度（ T ），并保温 1 小时。冷却后，取出坯料。最终产品孔隙率（ P ）为 43 %，抗拉强度为 2.1kg/cm^2 。

当氢吸附量（ Q ）为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时，本发明制成的真空吸气剂于 350 °C（ T_{akT} ）下活化 15 分钟后，在 20 °C 时的氢吸附速率（ S ）为 $4.0\ \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$ 。

实施例 2

将含有 27.20%（重量）的钒，0.21%（重量）的钙，72.61%（重量）的钛，堆积密度 $\gamma = 0.98\text{g/cm}^3$ 的金属粉末供入变形区中，所述金属粉末中 48 %（重量）比例（ q ）的颗粒的粒径小于 $50\ \mu\text{m}$ 。在变形区中使用与实施例 1 中相同的辊进行轧制，成形金属粉末。结果制成了厚度（ h ）为 0.5mm，宽度为 30mm 的密度均匀的带状真空吸气剂坯料，其孔隙率大于最终产品的孔隙率。离开上述变形区之后，上述带状真空吸气剂坯料被切成标准片，孔隙率（ P ）低于 45 % 的上述真空吸气剂坯料的标准片发生卷曲成为内径 80mm 的卷，上述标准片的长度为 2.96m。然后将卷曲的真空吸气剂坯料传送到加热区中，加热区内产生并维持

0.025Pa 的压力，再将坯料加热至 850℃，保温 1 小时。冷却后，拿出卷曲的坯料，所得真空吸气剂有大的吸附表面，它比实施例 1 真空吸气剂的表面还大。卷曲真空吸气剂的孔隙率 (P) 为 38.5%，当在 350℃ 下活化 15 分钟后，当氢吸附量 (Q) 为 $1.3\text{m}^3 \cdot \text{Pa/kg}$ 时，它在 20℃ 下对氢的吸附速率为 $3.3 \text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$ 。

使用不同堆积密度的金属粉末并施加不同烧结温度后，进行实验所得结果列于表中。

表

编号	元素含量 (重量%)			γ (g/cm^3)	q (%)	T (℃)	p (%)	h mm	S($\text{米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{秒}$), 20℃, $Q=1.3\text{m}^3\text{Pa/kg}$, $T_{\text{akt}}=350^\circ\text{C}$, 15 分钟
	V	Ca	Ti						
1	28.45	0.31	余量	1.17	57	850	43	0.5	4.0
2	27.20	0.21	- " -	0.98	48	850	38.5	0.5	3.3
3	27.20	0.21	- " -	1.46	68	780	32	0.65	2.9
4	27.20	0.21	- " -	0.8	26	900	52	0.71	5.2
5	32.2	0.18	- " -	0.77	18	860	54	0.68	7.3

其中 γ 是金属粉末的堆积密度

q 是粒径小于 $50 \mu\text{m}$ 颗粒的比例

T 是加热温度

P 是真空吸气剂孔隙率

h 是真空吸气剂厚度

s 是氢吸附速率

t 是吸附温度

Q 是氢吸附量

T_{akt} 为真空吸气剂活化温度

当根据本发明的孔隙率为 30% 的真空吸气剂，以 40 片尺寸为 $180 \times 30 \times 0.8\text{mm}$ 的片组成多级磁力泵的第一级，它对氢的吸附速率为 $0.3\text{--}2\text{m}^3/\text{s}$ ，该泵装在用于半导体生产中的加速器中。