

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 379

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.05.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.05.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/MI001200**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.01.2003**
(Věstník č. 1/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/IT01/00269**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/092590**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 16/00

C 22 C 1/04

(71) Přihlašovatel:

SAES GETTERS S. P. A., Lainate, IT;

(72) Původce:

Toia Luca, Carnago, IT;

Boffito Claudio, Rho, IT;

(74) Zástupce:

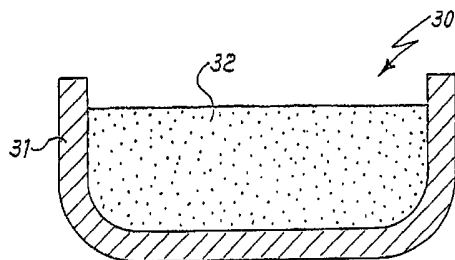
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Neodpařitelné getrové slitiny, getrové jednotky
obsahující tyto slitiny a výrobky**

(57) Anotace:

Neodpařitelné getrové slitiny obsahující zirkonium, vanad, železo, mangan a přinejmenším jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan a prvky vzácných zemin. Tyto slitiny mají lepší vlastnosti pokud se týče sorpce plynů, zejména dusíku v porovnání s dosud známými getrovými slitinami. Do rozsahu řešení rovněž náleží getrové jednotky obsahující tyto slitiny a výrobky, ve kterých se používají tyto slitiny, například výrobky pro tepelnou izolaci, čističe plynu, lampy, atd.



Dr. Ing. Milan Václavík
advokát
Vězeňská 2, Praha 1

Neodpařitelné getrové slitiny, getrové jednotky obsahující tyto slitiny a výrobky

Oblast techniky

Vynález se týká ne-odpařitelných getrových slitin, getrových jednotek obsahujících tyto slitiny, a výrobků, jako jsou čističe plynů, lampy, komory, atd. využívající těchto slitin.

Zejména se předmětný vynález týká ne-odpařitelných getrových slitin, který poskytují vysokou účinnost sorpce plynů, zejména dusíku.

Dosavadní stav techniky

Ne-odpařitelné getrové slitiny, které jsou označovány jako NEG slitiny, mají schopnost sorbovat vodík reverzibilním způsobem a dále plyny, jako je například kyslík, vodní páru, oxidy uhlíku a v případě určitých slitin, dusík, a sice ireverzibilně.

Prvotní použití těchto slitin je pro udržování vakua. Udržování vakua je vyžadováno ve většině aplikací týkajících se například urychlovačů částic, generátorových trubic rentgenového záření, plochých displejů, oblast prostředků emisního typu a v oboru tepelně izolačních evakuovaných meziprostorů, jako jsou například tepelné láhve (termosky), obor Dewarových nádob nebo potrubních systémů pro čerpání a transport oleje.

Tyto NEG slitiny je možno rovněž použít pro

odstraňování výše uvedených plynů v případech, kdy jsou tyto plyny přítomny ve stopových množstvích v jiných plynech, obecně ve vzácných plynech. Jako příklad tohoto použití je možno uvést lampy, zejména fluorescenční lampy, které jsou plněny vzácnými plyny o tlaku několika desetín milibarů, přičemž v těchto případech tyto NEG slitiny mají úkol odstraňovat stopová množství kyslíku, vodních par, vodíku a jiných plynů, a tímto udržovat vhodnou atmosféru pro fungování této lampy. Jiným příkladem odstraňování stopových množství uvedených plynů z jiných plynů je čištění inertních plynů, zejména použití v mikroelektronickém průmyslu.

Obecně je možno uvést, že tyto slitiny obsahují jako hlavní složky zirkonium a/nebo titan, přičemž dále obsahují jeden nebo více kovů vybraných ze skupiny přechodných kovů nebo hliník.

NEG slitiny jsou předmětem několika patentů. Například v patentu Spojených států amerických č. 3,203,901 se popisují Zr-Al slitiny, a zejména slitina, která má složení 84% hmotnostních zirkonia Zr a 16% hmotnostních hliníku Al, vyrobená a prodávána přihlašovatelem předmětného patentu pod označením St 101. V patentu Spojených států amerických č. 4,071,335 se popisují Zr-Ni slitiny, a zejména slitina, která má složení 75,7% hmotnostních zirkonia Zr a 24,3% hmotnostních niklu Ni, vyrobená a prodávána přihlašovatelem předmětného patentu pod označením St 199. V patentu Spojených států amerických č. 4,306,887 se popisují Zr-Fe slitiny, a zejména slitina, která má složení 76,6% hmotnostních zirkonia Zr a 23,4% hmotnostních železa Fe, vyrobená a prodávána přihlašovatelem předmětného patentu pod označením St 198. V patentu Spojených států amerických č. 4,312,669 se popisují Zr-V-Fe slitiny, a zejména slitina,

která má složení 70% hmotnostních zirkonia Zr, 24,6% hmotnostních vanadu V a 5,4% hmotnostních železa Fe, vyrobená a prodávaná přihlašovatelem předmětného patentu pod označením St 707. V patentu Spojených států amerických č. 4,668,424 se popisuje slitina zirkonium-nikl-mischmetal s případným přídatkem jednoho nebo více přechodných kovů. V patentu Spojených států amerických č. 4,839,085 se popisují slitiny Zr-V-E, kde E znamená prvek vybraný ze skupiny zahrnující železo, nikl, mangan a hliník nebo jejich směsi, přičemž dále v patentu Spojených států amerických č. 5,180,568 se popisují intermetalické sloučeniny $Zr_1M'_1M''_1$, ve kterých M' a M'' , buďto stejné nebo rozdílné, jsou vybrány ze skupiny zahrnující chrom Cr, mangan Mn, železo Fe, kobalt Co a nikl Ni, přičemž zejména je zde popisována sloučenina $Zr_1Mn_1Fe_1$, vyrobená a prodávaná přihlašovatelem předmětného vynálezu pod označením St 909. V patentu Spojených států amerických č. 5,961,750 se popisují Zr-Co-A slitiny, ve kterých A znamená prvek vybraný ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, vzácné prvky nebo jejich směsi, a zejména slitina, která má složení 80,8% hmotnostních zirkonia Zr, 14,2% hmotnostních kobaltu Co a 5% hmotnostních A, vyrobená a prodávaná přihlašovatelem předmětného patentu pod označením St 787. V neposlední řadě jsou getrové slitiny na bázi zirkonia Zr a vanadu V, které jsou použitelné v čističích plynu, popisovány v různých publikovaných patentových přihláškách firmy Japan Pionics, přičemž je možno v této souvislosti citovat například Kokai 5-4809, 6-135707 a 7-242401.

Tyto NEG slitiny mají různé odlišné vlastnosti, což závisí na jejich složení. Například slitina St 101 je z výše uvedených slitin nejlepší pokud se týče sorpce vodíku, ovšem při její výrobě je zapotřebí aktivačního zpracování při

relativně vysokých teplotách, přinejmenším 700 °C. Slitina St 198 má horší vlastnosti pokud se týče sorpce dusíku, takže z tohoto důvodu se používá pro čištění tohoto plynu. Sloučeniny popisované v patentu Spojených států amerických č. 5,180,568 nesorbují vodík. Z důvodů těchto různých chování je třeba výběr požadované NEG slitiny, potřebné pro daný typ použití, zvolit v závislosti na uvažované aplikaci. Zejména je možno uvést, že z těchto výše uvedených produktů nejširší použití zaznamenala slitina označovaná St 707, která je popisovaná v patentu Spojených států amerických č. 4,312,669, a sice vzhledem k tomu, že projevuje dobré sorpční vlastnosti, zejména pokud se týče vodíku, a kromě toho tato NEG slitina vyžaduje relativně nízkou teplotu aktivace.

Při některých aplikacích se vyžaduje odstraňování atmosférických plynů. Tyto případy nastávají například v případě nutnosti tepelné izolace, kdy je třeba odstranit plyny, které zůstávají během výroby v evakuovaném meziprostoru. Ve skutečnosti je tomu tak proto, že za účelem udržení produkčních nákladů v přijatelných hranicích se odčerpávání plynu z meziprostoru, které je prováděno před utěsněním, obvykle přerušuje po daný předem stanovený časový interval, což znamená, že v meziprostoru zůstává určitý zbytkový tlak, i když omezený. Sorpce atmosférických plynů je rovněž vyžadována v případě v současné době prováděných studií použití akumulátorů setrvačné energie, které jsou obecně známy pod označením "fly wheels" (setrvačnick), a které pracují na principu rotujícího objektu o vysoké hmotnosti vysokou rychlostí v evakuované komoře, přičemž v těchto případech je vytvoření vakua nezbytné z toho důvodu, aby se zabránilo ztrátě energie této rotující hmoty v důsledku tření s okolními plyny přítomnými v komoře. Při

těchto aplikacích je zejména důležitý výběr NEG slitin z hlediska jejich chování vůči dusíku, a to jak z toho důvodu, že tento plyn tvoří asi 80% směsi plynů přítomných v atmosféře, tak i z toho důvodu, že tento plyn je z atmosférických plynů (s výjimkou vzácných plynů) odstraňován za pomoci NEG slitin nejobtížněji.

V současné době je největší využití těchto látek v polovodičovém průmyslu, kde se vyžaduje největší účinnost odstraňování nežádoucích plynů. Všeobecně známou skutečností je to, že znečišťující látky přítomné ve zpracovávacích plynech se mohou převést do vrstev, které tvoří jednotky v pevném stavu, což v nich způsobuje elektronické defekty a tím vznikají zmetky. Stupeň čistoty, který je v současné době požadován v polovodičovém průmyslu, se pohybuje řádově v ppt (10^{-12} v atomech nebo molekulách). Z tohoto důvodu je nezbytné použití NEG slitin, které mají velmi vysokou účinnost sorpce, přičemž jak již bylo uvedeno výše, dusík představující z výše uvedených plynů běžnou znečišťující složku ve zpracovávacích plynech je plynem, který se odstraňuje pomocí těchto NEG slitiny nejobtížněji.

Podstata vynálezu

Cílem předmětného vynálezu je proto nalézt ne-odpařitelné getrové slitiny, které mají vysokou účinnost sorpce plynů, zejména dusíku.

Tento cíl byl podle předmětného vynálezu splněn nalezením ne-odpařitelných getrových slitin obsahujících zirkonium, vanad, železo, mangan a přinejmenším jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan a prvky vzácných zemin, přičemž procentuální složení jednotlivých

proměnlivě přítomných prvků se pohybuje v dále uvedených hranicích (ve zbývajícím textu budou všechna procenta a poměry uváděny jako procenta a poměry hmotnostní, pokud nebude výslovně uvedeno jinak):

- zirkonium od 60 do 85%,
- vanad od 2 do 20%,
- železo od 0,5 do 10%,
- mangan od 2,5 do 30%,
- ytrium, lanthan, prvky vzácných zemin nebo jejich směsi v rozmezí od 1 do 6%.

Popis přiložených obrázků

Předmětný vynález bude v dalším popsán s pomocí přiložených obrázků, na kterých je znázorněno:

- na obrázcích 1 až 5 jsou zobrazeny různé varianty getrových jednotek s použitím slitin podle vynálezu,
- na obrázcích 6 až 11 jsou zobrazeny výsledky testů na sorpci provedených za různých podmínek slitinami podle vynálezu a referenčními slitinami,

Slitiny podle předmětného vynálezu se odlišují od slitin známých z patentu Spojených států amerických č. 4,312,669 z toho důvodu, že mají nízký obsah vanadu a železa, přičemž tento podíl je nahražen manganem a jedním prvkem vybraným ze skupiny zahrnující ytrium, lanthan a vzácné prvky. Dále se liší od slitin podle patentu Spojených států amerických č. 4,668,424 v tom, že tyto slitiny neobsahují vanad a mangan, přičemž ale vyžadují místo nich přítomnost niklu v množství pohybujícímu se v rozmezí od 20 do 45% hmotnostních. Dále se liší od slitin podle patentu Spojených států amerických č. 4,838,085 v tom, že tyto slitiny nevyžadují použití yttria, lanthanu nebo

vzácných prvků, přičemž ale obsahují s porovnání se slitinami podle předmětného vynálezu obecně vyšší množství vanadu a menší množství železa a manganu. Dále se liší od sloučeniny podle patentu Spojených států amerických č. 5,180,568 v tom, že tyto sloučeniny představují ternární intermetalické sloučeniny $Zr_1M'_1M''_1$, které neobsahují vanad nebo yttrium, lanthan a vzácné prvky. A nakonec se tyto slitiny podle vynálezu liší od slitin podle patentu Spojených států amerických č. 5,961,750 v tom, že tyto slitiny vyžadují přítomnost kobaltu a nevyžadují přítomnost vanadu, železa a manganu. Jak bylo výše uvedeno, a jak ještě bude diskutováno v dalším textu, tyto odlišnosti ve složení se projeví v tom, že je dosaženo významně jiné sorpce plynu, zejména pokud se týče dusíku.

Při obsahu zirkonia nižším než 60% hmotnostních účinnost sorpce těchto slitin podle předmětného vynálezu klesá, přičemž obsah tohoto prvku vyšší než 85% hmotnostních způsobuje přílišnou plastifičnost slitiny a tím obtíže při navrhování getrových jednotek. Obsah dalších komponent této slitiny, který je mimo výše uvedená procentická rozmezí, obvykle znamená snížení schopnosti sorpce plynu, zejména dusíku v případě vysokého obsahu vanadu a vodíku v případě vysokého obsahu železa nebo manganu. Dále bylo podle předmětného vynálezu zjištěno, že slitiny obsahující vanad v množství menším než 2% hmotnostní jsou příliš pyroforické a tím i nebezpečné z hlediska jejich výroby a manipulace s nimi. Nakonec je třeba uvést, že procentický podíl vyšší než 6% hmotnostních yttria, lanthanu, vzácných prvků nebo jejich směsí nijak nezlepšuje sorpční vlastnosti těchto slitin, ale způsobuje, že jsou tyto slitiny nestabilní na vzduchu, což znamená, že nastávají problémy s jejich skladováním před samotným použitím. Zejména je typické pro předmětný vynález

použití mischmetalových směsí (v dalším budou zjednodušeně označovány zkratkou MM) místo výše uvedených prvků. Pod tímto označením jsou známe různé běžně komerčně dostupné směsi obsahující kromě jiného cer, lanthan a neodym, a malá množství ostatních vzácných prvků, které jsou lacinější než čisté prvky. Přesné složení tohoto mischmetalů není důležité, neboť výše uvedené prvky mají podobnou reaktivitu, takže chemické chování těchto různých odlišných mischmetalových produktů, které jsou k dispozici, je v podstatě konstantní i v případech, kdy se obsah jednotlivých prvků mění, takže přesné složení této komponenty nemá žádný vliv na funkční schopnosti slitin podle předmětného vynálezu.

Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu obsahují slitiny v rozsahu výše uvedených podílů následující množství jednotlivých složek:

- zirkonium v rozmezí od asi 67% do asi 70% a podle ještě výhodnějšího provedení 67% až asi 70%,
- vanad v rozmezí od 2,5% do 15%,
- mangan v rozmezí od 5 do 25%,
- poměr železo/vanad v rozmezí od 1 : 4 do 1 : 5.

Zejména výhodnými slitinami podle předmětného vynálezu je slitina, která obsahuje zirkonium v množství 70% hmotnostních, vanad v množství 15% hmotnostních, železo v množství 3,3% hmotnostní, mangan v množství 8,7% hmotnostní a MM v množství 3% hmotnostní, a slitina, která obsahuje zirkonium v množství 69% hmotnostních, vanad v množství 2,6% hmotnostního, železo v množství 0,6% hmotnostního, mangan v množství 24,8% hmotnostního a MM v množství 3% hmotnostní.

Slitiny podle předmětného vynálezu je možno připravit roztavením v peci, přičemž se vychází z částic nebo z prášků jednotlivých kovů jako komponent této slitiny a množství těchto prášků nebo částic se bere v množství odpovídajícímu konečné požadované směsi. Ve výhodném provedení se používá metoda tavení v obloukové peci pod atmosférou inertního plynu, například při tlaku 300 milibarů argonu (30 kPa), nebo metoda tavení v indukční peci ve vakuu nebo pod atmosférou inertního plynu. V každém případě je ovšem možné použít i jiné techniky pro přípravu slitin, které jsou běžně známé a používané v metalurgii.

Při praktické aplikaci se slitiny podle vynálezu používají ve formě pelet getrových materiálů jako samotné nebo na nosičovém materiálu nebo uvnitř zásobníku. V každém případě je ale výhodné použití slitin ve formě prášků, které mají velikost částic obecně menší než 250 μm a výhodně v rozmezí od 125 do 40 μm . Při větší velikosti částic nastává nadměrné snížení specifického povrchu tohoto materiálu (povrchová plocha na hmotnostní jednotku), přičemž hodnoty velikostí částic menší než 40 μm , i kdy je možno je použít a v určitých případech jsou vhodné a žádoucí, způsobují určité problémy ve výrobním stupni těchto getrových jednotek (řídke prášky se obtížněji transportují automatizovanými jednotkami a jsou více pyroforické v porovnání s prášky o větší velikosti částic).

Tyto NEG slitiny podle předmětného vynálezu je možno aktivovat při teplotách pohybujících se v rozmezí od 300 do 500 °C po dobu v rozmezí od 10 minut do 2 hodin. Účinek teploty dominuje nad účinkem doby zpracovávání, přičemž aktivace při teplotě 400 °C prováděná po dobu 10 minut umožňuje dosažení téměř úplné aktivace.

Poté co se provede aktivace jsou tyto slitiny schopné fungovat jako sorpční materiály pro sorpci plynů jako je například vodík, oxid uhlíku a zejména dusík, což je možno provádět již při teplotě místnosti, přičemž účinek těchto slitin je podobný běžně známým slitinám pokud se týče sorpce vodíku a je lepší pokud se týče oxidu uhlíku a dusíku. Obecně je maximální teplota pro používání těchto materiálů asi 500 °C bez ohrožení stability a funkčnosti jednotky, do které jsou vloženy. Optimální pracovní teplota těchto slitin závisí na specifické aplikaci, například v případě použití těchto materiálů v meziprostoru pro tepelnou izolaci je teplota určována nejteplejším místem tohoto meziprostoru, v případě "fly wheels" teplota odpovídá teplotě místnosti a v případě čištění plynů je teplota obecně v rozmezí od asi 300 do asi 400 °C.

V případě vodíku, stejně jako v případě všech známých NEG materiálů, je sorpce reverzibilní, takže schopnost sorpce se vyhodnocuje pomocí rovnovážného tlaku na slitině jako funkce teploty a množství sorbovaného vodíku. Z tohoto hlediska je sorpce vodíku dosahovaná s pomocí slitin podle vynálezu velmi dobrá a podobná sorpci výše zmiňované slitiny St 707, která je nejrozšířenějším produktem používaným jako getrová slitina. Slitina podle předmětného vynálezu má ale při teplotě místnosti, v porovnání s touto slitinou St 707, při stejných podmínkách sorpční kapacitu až patnáctkrát větší pokud se týče dusíku a až desetkrát větší pokud se týče CO.

Jak již bylo výše uvedeno, formy getrových jednotek, které je možno připravit za použití slitin podle předmětného vynálezu, je velice variabilní, přičemž tyto jednotky

obsahují například pelety zformované pouze z prášků těchto getrových slitin, nebo se jedná o pelety na nosiči, obvykle na kovovém nosiči. V obou těchto případech je možno zhutnění těchto prášků provést komprimováním nebo komprimováním, po kterém následuje sintrování. Pelety, které jsou vyrobeny pouze komprimováním prášků naleznou použití například v oboru tepelného izolování a při čištění plynů.

V případech, kdy jsou prášky na nosiči je možno použít ocel, nikl nebo niklové slitiny jako nosičové materiály. Tento nosičový materiál může být jednoduše ve formě pásu, na jehož povrchu jsou adhezně poutány prášky slitin podle vynálezu, nanesené válcováním za studena nebo sintrováním po uložení, provedeném různými metodami. Getrové jednotky získané na podobných páscích je možno použít v lampách. Nosičový materiál může být rovněž tvarován jako vhodný zásobník nebo komora různých tvarů, přičemž prášky jsou uloženy obecně komprimováním nebo v případě některých jednotek dokonce bez komprimování, kdy tento zásobník nebo komora je opatřena porézní přepážkou, permeabilní pokud se týče průchodu plynů, ale nepropustná pokud se týče prášků, které zachycuje. Tato konstrukce je zejména vhodná pro použití v jednotkách typu "fly wheels", ve kterých je možno k těmto getrovým slitinám dodatečně přidat prášky, které absorbují vlhkost, jako je například oxid vápenatý. Některá z těchto řešení jsou zobrazena na obrázcích 1 až 5, kde na obr. 1 je znázorněna peleta 10, vyrobená pouze z komprimovaného prášku NEG slitiny podle předmětného vynálezu. Na obr. 2 je znázorněna NEG jednotka 20, která má tvar zejména vhodný pro použití v lampách, přičemž tato jednotka se získá rozřezáním pásu 21 vyrobeného z kovového nosiče 22, na kterém je uchycen prášek 23 slitiny podle předmětného vynálezu, přičemž toto rozřezání se provede kolmo k podélnému směru paralelního nasměrování těchto částí. Další jednotka 20 stejného typu se

získá odříznutím pásku podél čárkované čáry A-A'. Na obr. 3 je zobrazena v řezu jednotka 30 vytvořená jako nahoře otevřený kovový zásobník 31, ve kterém je obsažen prášek 32 NEG slitiny. Na obrázku 4 je zobrazena v řezu jednotka 40 vytvořená jako kovový zásobník 41, ve kterém je obsažena NEG slitina, přičemž tento zásobník má horní otvor uzavřený porézní přepážkou 43. Konečně na obrázku 5 je znázorněna jednotka 50 podobná jednotkám na předchozích obrázcích, která je zejména vhodná pro použití v zařízeních typu "fly wheels", přičemž v této jednotce je obsažen prášek NEG slitiny 51 podle předmětného vynálezu a prášek materiálu 52 pro sorbování vlhkosti.

Příklady provedení vynálezu

Předmětný vynález bude v dalším blíže vysvětlen s pomocí následujících konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu. Tyto příklady znázorňují některá provedení, která odborníkům pracujícím v daném oboru naznačují jakým způsobem prakticky uplatnit tento vynález v praxi, přičemž účelem uvedení těchto příkladů je poskytnutí návodu jak nejlépe použít řešení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Tento příklad se týká postupu přípravy slitiny podle vynálezu. Podle tohoto postupu bylo použito 100 gramů slitiny, která měla následující složení: 70% zirkonium Zr, 15% vanad V, 3,3% železo Fe, 8,7% manganu Mn a 3% MM, přičemž tato slitina byla připravena roztavením jednotlivých složek Zr, Mn MM a běžně komerčně dostupné slitiny V-Fe, obsahující asi 81,5% hmotnostních vanadu, v podílech

odpovídajících požadované kompozici v indukční peci. Použitá mischmetalová směs obsahovala 50% hmotnostních ceru, 30% hmotnostních lanthanu, 15% hmotnostních neodymu a zbývající podíl 5% hmotnostních kovů vzácných zemin, vztaženo na hmotnost této směsi. Slitinový ingot byl potom rozdrcen pod atmosférou argonu v mlecím zařízení, načež byl získaný prášek proset s cílem vydělit frakci částic o velikosti 40 až 128 μm .

P ř í k l a d 2

Tento příklad se týká postupu přípravy druhé slitiny podle vynálezu. Test podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že byly použity jiné podíly Zr, Mn, MM a slitiny V-Fe, přičemž tímto způsobem byla získána slitina o složení: 69% hmotnostních zirkonia Zr, 2,6% hmotnostního vanadu V, 0,6% hmotnostního železa Fe, 24,8% hmotnostního manganu a 3% hmotnostní MM.

P ř í k l a d 3 (porovnávací příklad)

Tento příklad je zaměřen na postup přípravy slitiny podle běžně známé metody podle dosavadního stavu techniky, která byla pro názornost použita v následujících příkladech. Tuto slitinu je třeba považovat za referenční, přičemž se jedná o NEG materiál, který je nejobvykleji používán v případech tepelné izolace a při čištění plynů. Podle tohoto postupu bylo připraveno 100 gramů slitiny St 707 postupem popsáním v příkladu 1, přičemž bylo použito zirkonia Zr a V-Fe slitiny v podílech odpovídajících požadované kompozici.

P ř í k l a d 4

Tento příklad je zaměřen na zjišťování sorpčních vlastností slitiny podle předmětného vynálezu, konkrétně na sorpce dusíku. Podle tohoto postupu bylo použito 0,2 gramu prášku připraveného postupem podle příkladu 1 a aktivovaného při teplotě 500 °C po dobu 10 minut, přičemž tento materiál byl potom převeden do měřicí komory. Test na sorpci dusíku byl prováděn stejným způsobem jako je popsáno ve standardním postupu ASTM F 798-82, přičemž se pracovalo při teplotě místnosti a při tlaku dusíku 4×10^{-6} mbarů (400×10^{-6} Pa). Výsledky těchto testů jsou graficky znázorněny na obr. 6 pomocí křivky 1, která vyjadřuje rychlost sorpce (sorpce je značena S a měřena v cm^3 sorbovaného plynu za sekundu, vztaženo na gram slitiny) jako funkce množství sorbovaného plynu (toto množství je značeno Q a měřeno v mbarech, vztaženo na gram slitiny).

P ř í k l a d 5

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 2. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 6 jako křivka 2.

P ř í k l a d 6 (Porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 3. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 6 jako křivka 3.

P ř í k l a d 7

Podle tohoto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4, ovšem s tím rozdílem, že byl použit oxid uhelnatý CO jako testovaný plyn. Tento oxid uhelnatý byl jako testovaný plyn použit z toho důvodu, že představuje jeden z plynů, které se nejčastěji nachází v evakuovaných prostorách, jako například v meziprostorech tepelných izolací. Výsledky testu jsou uvedeny na obrázku 7 jako křivka 4.

P ř í k l a d 8

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 7 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 2. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 7 jako křivka 5.

P ř í k l a d 9 (porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 7 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 3. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 7 jako křivka 6.

P ř í k l a d 10

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4 s tím rozdílem, přičemž byl ovšem jako testovaný plyn použit vodík. Vodík společně s oxidem uhelnatým CO představuje jeden z plynů vyskytujících se v největším podíle v evakuovaných prostorech. Získané

výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 8 jako křivka 7.

P ř í k l a d 11

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 10 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 2. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 8 jako křivka 8.

P ř í k l a d 12 (porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 10 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 3. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 8 jako křivka 9.

P ř í k l a d 13

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4 s tím rozdílem, že v tomto případě byl vzorek udržován při teplotě 300 °C během provádění testu. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 9 jako křivka 10.

P ř í k l a d 14 (porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 13 s tím rozdílem, že bylo použito 0,2 gramu prášku podle příkladu 3. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 9 jako křivka 11.

P ř í k l a d 15

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 4 s tím rozdílem, že v tomto případě bylo místo volného prášku použito pelety o výšce 2 milimetry, průměru 4 milimetry a o hmotnosti přibližně 125 miligramů, přičemž tato peleta byla vyrobena z prášku připraveného stejným způsobem jako je popsáno v příkladu 1. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 10 jako křivka 12.

P ř í k l a d 16
(porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 15 s tím rozdílem, že bylo použito pelety získané z prášku vyrobeného postupem podle příkladu 3, která měla stejné rozměry jako peleta podle příkladu 15. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 10 jako křivka 13.

P ř í k l a d 17

V tomto příkladu byl opakován test provedený v příkladu 17 s tím rozdílem, že bylo použito v tomto případě jako testovaného plynu oxidu uhelnatého CO. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 11 jako křivka 14.

P ř í k l a d 18
(porovnávací příklad)

V tomto příkladu byl opakován test provedený

v příkladu 17 s tím rozdílem, že bylo použito pelety získané z prášku vyrobeného postupem podle příkladu 3, která měla stejné rozměry jako peleta podle příkladu 17. Získané výsledky tohoto testu jsou uvedeny v grafu na obr. 11 jako křivka 15.

Zejména důležitým aspektem při hodnocení NEG slitiny podle vynálezu při praktických aplikacích, kromě toho, že se předpokládá možnost pracovat při teplotě okolí, je sorpční kapacita při určitých rychlostech sorpce. Ve skutečnosti, při běžných aplikacích není možno teoretickou sorpční kapacitu NEG slitin, která je určena jako stechiometrické dokončení reakce mezi kovovými složkami a sorbovanými plyny, vůbec dosáhnout, přičemž obecně platí, že čím je nižší pracovní teplota tím je menší stupeň urychlení této reakce. Z tohoto důvodu, z praktického hlediska se uvažuje jako kapacita getrové slitiny taková kapacita, při které se rychlost sorpce snižuje z počáteční hodnoty na minimální přijatelnou hodnotu pro danou aplikaci, a dále se uvažuje, že tato minimální hodnota odpovídá rychlosti, kterou tyto plyny pronikají dovnitř evakuovaného prostoru jako výsledek uvolňování těchto plynů ze stěn nebo pronikání těmito stěnami. V případě použití těchto slitin pro účely čištění plynů musí být tato minimální hodnota alespoň odpovídající rychlosti toku znečištěnin zachycovaných na slitině. Tyto praktické podmínky zajišťují to, že je uvažovaná getrová slitina schopná úplně absorbovat množství plynných znečištěnin, se kterými je v kontaktu. Analyzováním výsledků z provedených testů je možno uvést, že slitiny podle předmětného vynálezu mají schopnost sorpce plynů lepší než slitina St 707, zejména je třeba uvést, že kapacita pro dusík při teplotě místnosti je asi pětkrát až patnáctkrát větší než v případě slitiny St 707 v případě volných prášků

(viz. obr. 6) a asi třikrát až pětkrát větší v případě pelet (viz obr. 10), přičemž kapacita pro oxid uhelnatý při teplotě místnosti je asi třikrát až pětkrát větší než je tomu v případě St 707 v případě volného prášku (obr. 7) a asi šestkrát až desetkrát větší než je tomu v případě pelet (obr. 11), dále kapacita pro vodík v případě slitiny podle předmětného vynálezu ve formě prášku je lepší než v případě slitiny St 707 při teplotě místnosti (obr. 8), a nakonec i při teplotě 300 °C vykazuje slitina podle předmětného vynálezu ve formě prášku vyšší hodnoty kapacity na dusík než prášek slitiny St 707 (obr. 9).

Průmyslový úřad
Česká republika
V Praze

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ne-odpařitelné getrové slitiny, které mají vysokou účinnost sorpce plynu, zejména dusíku, vyznačující se tím, že obsahují zirkonium, vanad, železo, mangan a přinejmenším jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan a prvky vzácných zemin, přičemž hmotnostní procento jednotlivých prvků v této směsi se pohybuje v následujících rozmezích:

- zirkonium od 60 do 85%,
- vanad od 2 do 20%,
- železo od 0,5 do 10%,
- mangan od 2,5 do 30%,
- yttrium, lanthan, prvky vzácných zemin nebo jejich směsi v rozmezí od 1 do 6%.

2. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní procento zirkonia se pohybuje v rozmezí od asi 65 do asi 75%.

3. Slitina podle nároku 2, vyznačující se tím, že hmotnostní procento zirkonia se pohybuje v rozmezí od asi 67 do asi 70%.

4. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní procento vanadu se pohybuje v rozmezí od asi 2,5 do asi 15%.

5. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní procento manganu se pohybuje v rozmezí od asi 5 do asi 25%.

6. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr mezi železem a vanadem se pohybuje v rozmezí od 1 : 4 do 1 : 5.

7. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že má složení 70% zirkonia Zr, 15% vanadu V, 3,3% železa, 8% manganu a 3% mischmetalů.

8. Slitina podle nároku 1, vyznačující se tím, že má složení 69% zirkonia Zr, 2,6% vanadu V, 0,6% železa, 24,8% manganu a 3% mischmetalů.

9. Getrová jednotka, vyznačující se tím, že obsahuje slitinu podle nároku 1 v práškové formě.

10. Getrová jednotka podle nároku 9, vyznačující se tím, že tato slitina má velikost částic menší než 250 μm .

11. Getrová jednotka podle nároku 9, vyznačující se tím, že tento prášek má velikost částic v rozmezí od 125 do 40 μm .

12. Getrová jednotka (10) podle nároku 9, vyznačující se tím, že je ve formě pelet vyrobených pouze z prášků getrové slitiny.

13. Getrová jednotka (20) podle nároku 9, vyznačující se tím, že je získána odříznutím pásku (21) ve formě kovového nosiče (22), na kterém jsou umístěny prášky (23) getrové slitiny, podél paralelních čar v podélném směru.

14. Getrová jednotka (30) podle nároku 9, vyznačující se tím, že je ve formě prášků getrové slitiny (32)

umístěných uvnitř shora otevřeného kovového zásobníku (31).

15. Getrová jednotka (40) podle nároku 9, vyznačující se tím, že je ve formě prášků getrové slitiny (42) umístěných uvnitř kovového zásobníku (41) s horním otvorem uzavřeným porézní přepážkou (43).

16. Getrová jednotka (50) podle nároku 15, vyznačující se tím, že obsahuje kromě prášků getrové slitiny (51) i prášky materiálu (52) pro sorbování vlhkosti.

17. Výrobky zhotovené pro tepelnou izolaci, vyznačující se tím, že obsahují evakuovaný meziprostor, kde tento meziprostor obsahuje slitinu podle nároku 1.

18. Výrobky podle nároku 17, vyznačující se tím, že tento meziprostor obsahuje getrové jednotky podle nároku 11.

19. Čistič plynu vyznačující se tím, že obsahuje slitinu podle nároku 1.

20. Čistič plynu podle nároku 19, vyznačující se tím, že obsahuje getrovou jednotku podle nároku 12.

21. Lampa vyznačující se tím, že obsahuje slitinu podle nároku 1.

22. Lampa podle nároku 21, vyznačující se tím, že obsahuje getrovou jednotku podle nároku 13.

23. Evakuovaná komora akumulátorů setrvačné energie, vyznačující se tím, že obsahuje slitinu podle nároku 1.

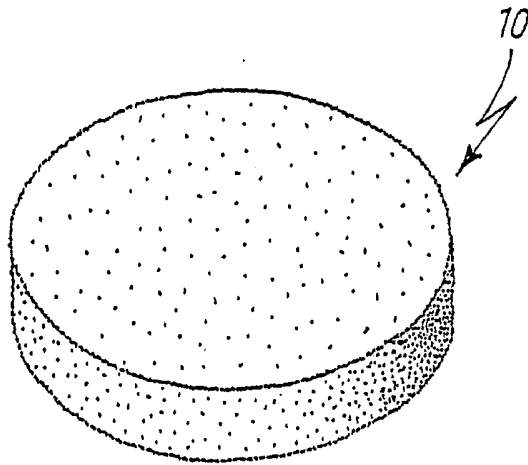
24. Evakuovaná komora podle nároku 23, vyznačující se tím, že obsahuje jednotku podle nároku 15.

25. Evakuovaná komora podle nároku 23, vyznačující se tím, že obsahuje jednotku podle nároku 16.

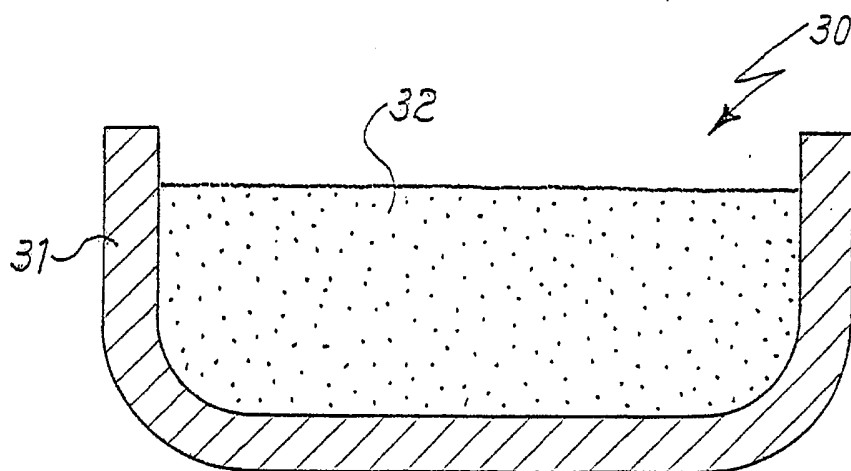
Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka

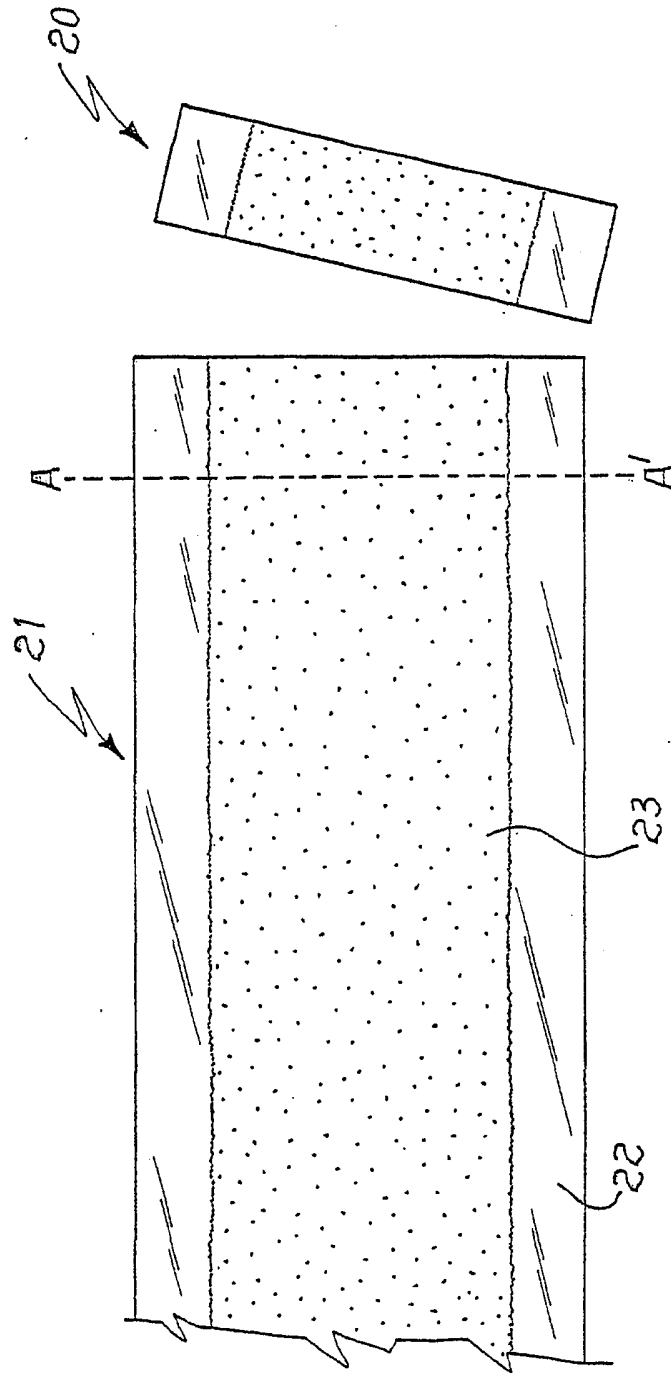
obr. 1



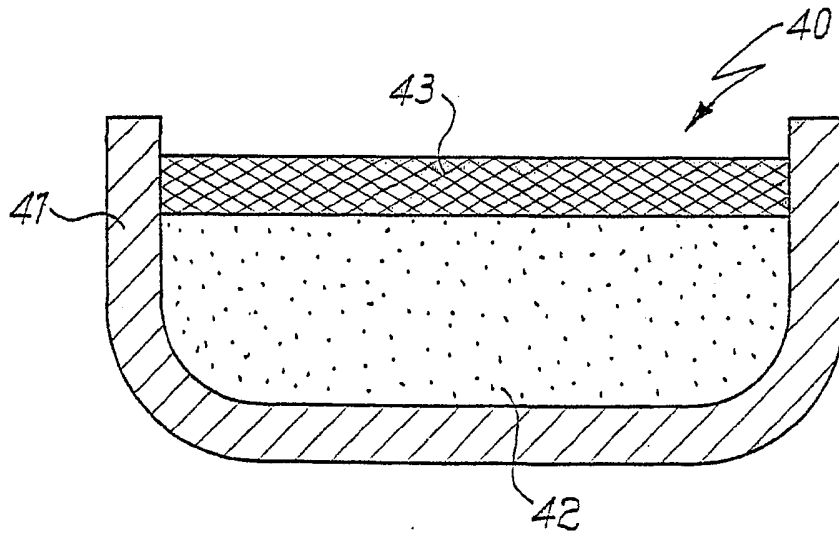
obr. 3



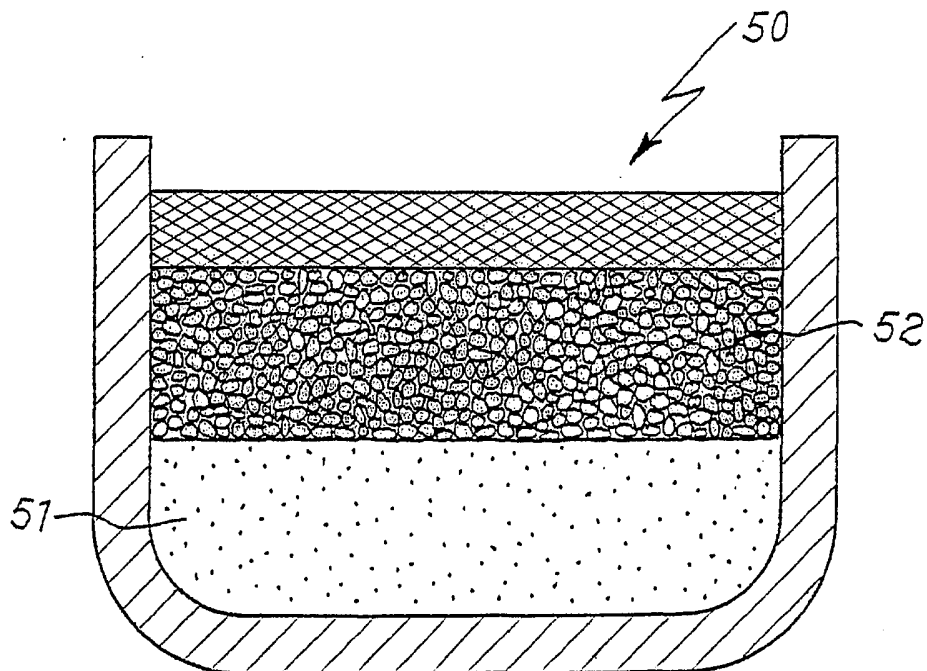
obr. 2



obr. 4



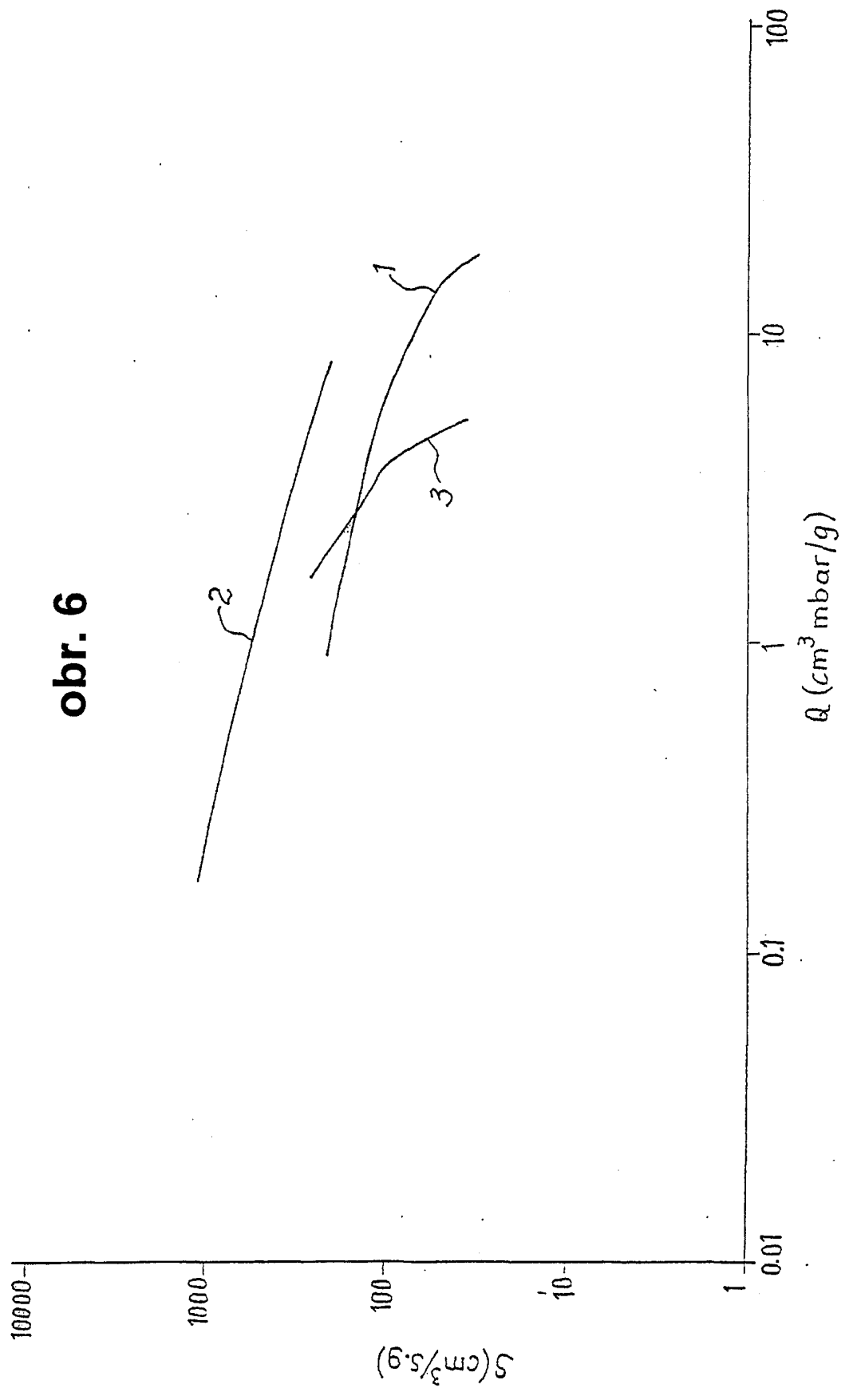
obr. 5



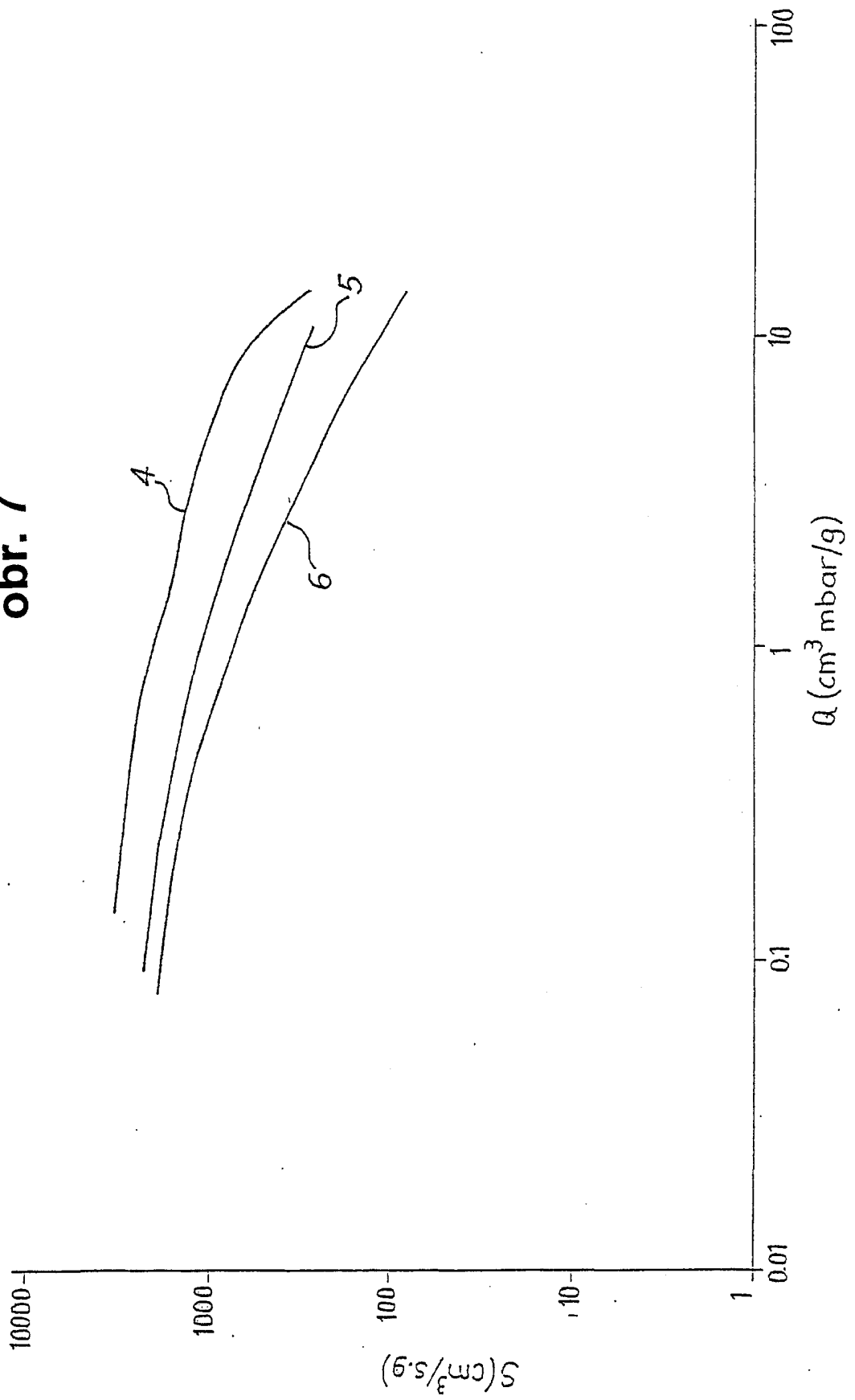
30.01.02
PV 2002-349

4/9

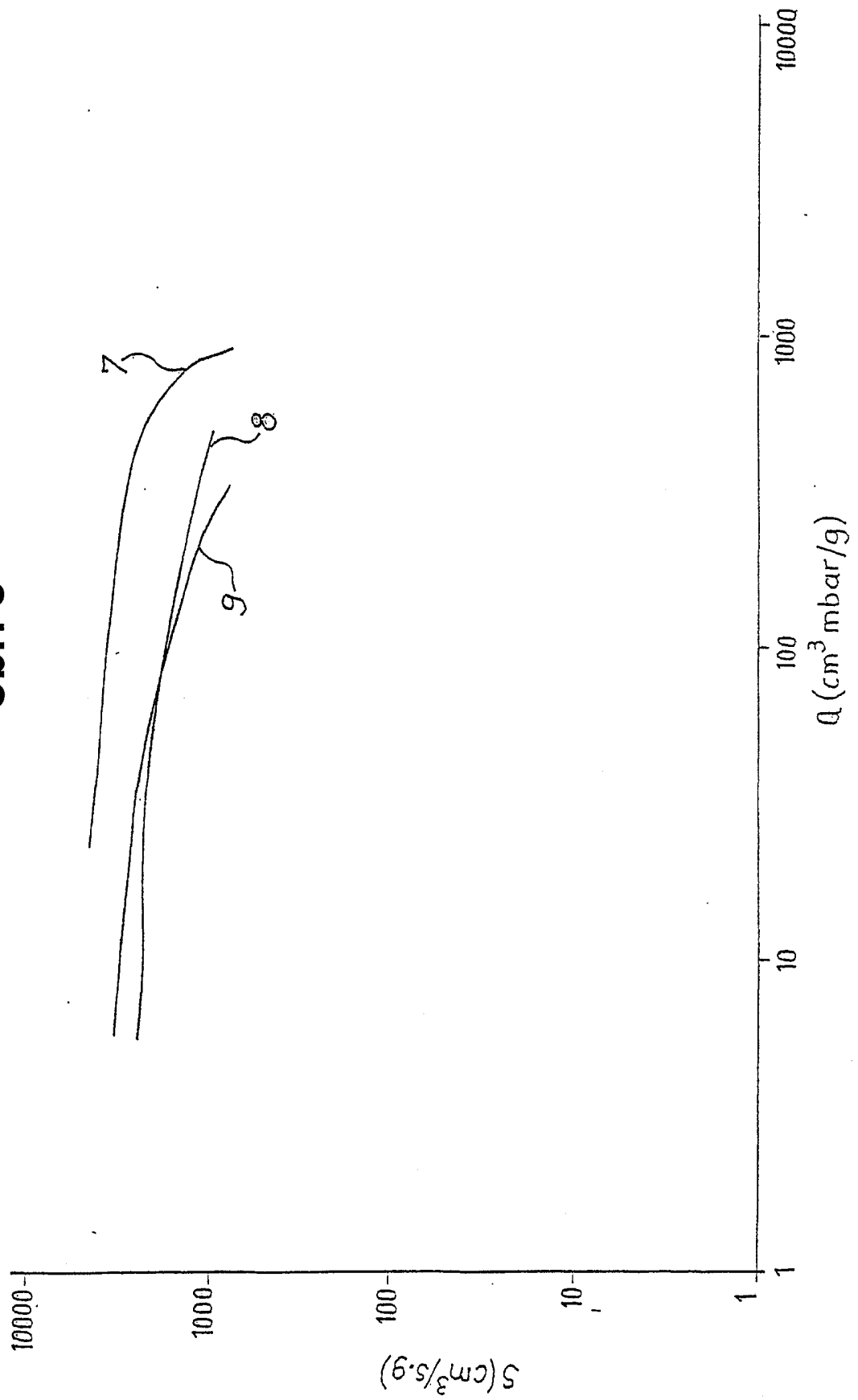
obr. 6



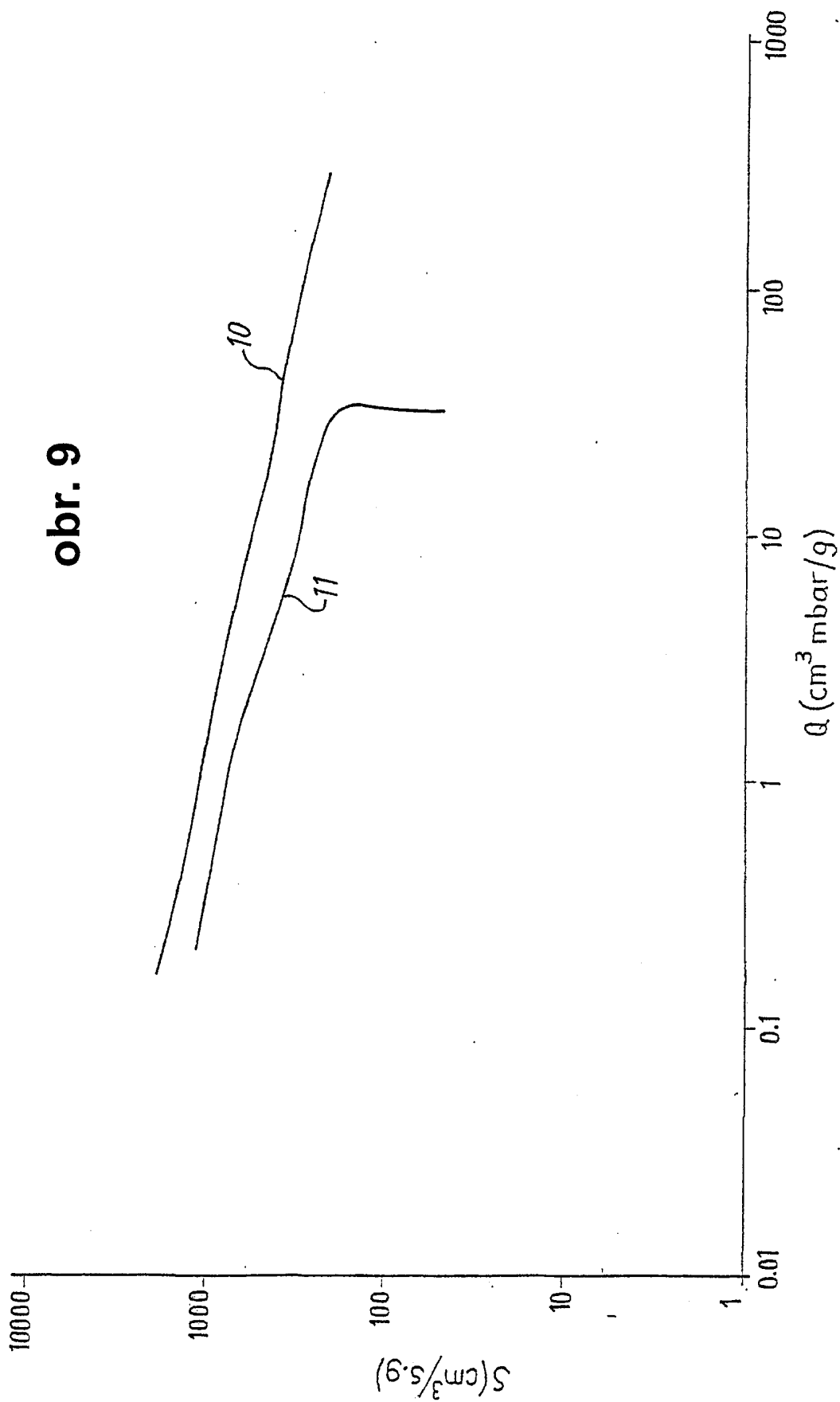
obr. 7



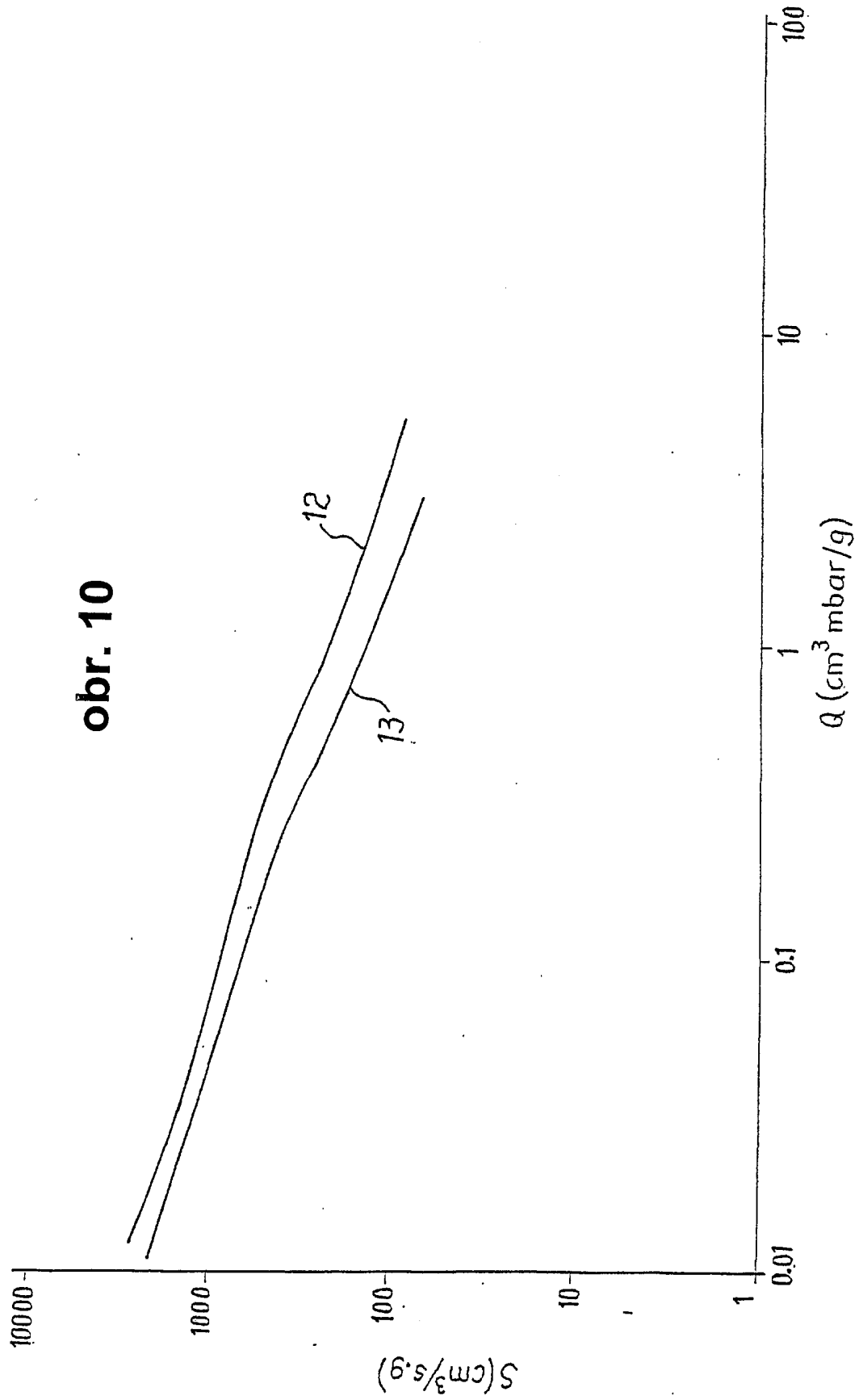
obr. 8



obr. 9



obr. 10



obr. 11

