

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3616136号

(P3616136)

(45) 発行日 平成17年2月2日(2005.2.2)

(24) 登録日 平成16年11月12日(2004.11.12)

(51) Int.Cl.⁷

F O 4 B 37/02

F I

F O 4 B 37/02

A

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-179725	(73) 特許権者	500275854
(22) 出願日	平成6年7月8日(1994.7.8)		サエス ゲッターズ ソチエタ ペル ア
(65) 公開番号	特開平7-145778		ツィオニ
(43) 公開日	平成7年6月6日(1995.6.6)		イタリア国、イー20020 ライナテ、
審査請求日	平成13年7月6日(2001.7.6)		ピアレ イタリア、77
(31) 優先権主張番号	MI93A001481	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成5年7月8日(1993.7.8)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆真空断熱ジャケット及び断熱された装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内壁と、外壁と、両者間の内部空間であって使用前に水素で充填された可逆式非蒸発型水素ゲッタを収納する外側ハウジングと流通する内部空間とを具備する、可逆真空下で使用する断熱ジャケットであり、

a) 前記可逆式水素ゲッタは該ゲッタにおける水素濃度が0.1重量%であるとき、500において1000mba r未満の水素平衡圧力 P_{x1} を有し、そして前記ジャケットの高温側の壁の温度(T_c)とは実質上異なった可変乃至一定温度(T_i)に維持され、そして

b) 前記内部空間は非蒸発型促進体ゲッタを有し、該促進体ゲッタは該促進体ゲッタにおける水素濃度が0.1重量%であるとき500において1000mba rを超える水素平衡圧力 P_{x2} を有しそして前記温度 T_c に実質上曝露されていることを特徴とする可逆真空断熱ジャケット。

【請求項2】

促進体ゲッタがi) Zr-Mn-Fe合金、ii) HM合金(高いマンガン含有量を有するTi-V合金)、iii) LM合金(低いマンガン含有量を有するTi-V合金)、iv) AB₅タイプのチタン-ニッケル合金及び/或いはランタン-ニッケル合金並びにv) その混合物から選択される請求項1のジャケット。

【請求項3】

可逆式水素ゲッタがi) Zr及びVを含有する合金、ii) Zr-Al合金、iii) Z

10

20

r 及び / 或いは T i 合金並びに i v) その混合物から選択される請求項 1 のジャケット。

【請求項 4】

内壁と、外壁と、両者間の内部空間であって使用前に水素で充填された可逆式非蒸発型水素ゲッタを収納する外側ハウジングと流通する内部空間とを具備する、可逆真空下で使用される断熱ジャケットであり、

a) 前記可逆式水素ゲッタは該ゲッタにおける水素濃度が 0 . 1 重量 % であるとき、500 において 100 m b a r 未満の水素平衡圧力 P_{x_1} を有し、そして前記ジャケットの高温側の壁の温度 (T c) とは実質上異なった可変乃至一定温度 (T i) に維持され、そして

b) 前記内部空間は非蒸発型促進体ゲッタを有し、該促進体ゲッタは該促進体ゲッタにおける水素濃度が 0 . 1 重量 % であるとき 500 において 100 m b a r を超える水素平衡圧力 P_{x_2} を有しそして前記温度 T c に実質上曝露されている

10

ことを特徴とする可逆真空断熱ジャケットを装備する、蓄熱器、蓄電器、冷媒容器 (ジュワー) 及び冷媒パイプ、車両の触媒消音器並びに太陽パネルから選択される断熱された装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、可逆的な真空下で使用される断熱ジャケットに関するものであり、特に使用時として相当の断熱をまた逆に時として急速な熱放散を必要とする起こりうるさまざまに異なった状況に依存して変化する熱伝達係数を有する可逆真空断熱ジャケットに関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

この種のジャケットはすでに例えば蓄熱器の断熱のために提唱されている。米国特許第 3 , 8 2 3 , 3 0 5 号を参照されたい。こうしたジャケットは、内壁と、外壁と、両壁間の内部空間とからなり、断熱ジャケットの壁の一方 (この場合は内壁) は他方より高温とされ、そして内部空間は代表的に、(I) 可逆的な水素ゲッタ、即ちゲッタを加熱するため或いは冷却するため使用される温度に依存してそれぞれ少量の或いは大量の水素を放出或いは可逆的に再吸収することのできるゲッタ、(I I) ゲッタ温度に依存してゲッタにより固体状態で丁度化学的に吸着された、第 1 量の水素、及び (I I I) ジャケット内部の有効容積全体を占めそしてやはりゲッタ温度に依存する第 2 量の (遊離) 気体状水素を含んでいる。ゲッタが高温であるほど、吸着状態から遊離気体状態への水素放出量は多くなる。ゲッタが低温であるほど、遊離水素量は少なくなり、従ってその圧力は低くなる。水素圧力が高いほど、或る限界内で、ジャケット内部の熱伝達は高くなる。

30

【0003】

これら水素依存ジャケットの特定の利用分野は、半実験段階にあるにせよ、試験段階にあるにせよ、電池駆動自動車に据え付けられる電気的なアキュムレータである。こうした電池は、知られているように、高温で動作し (300 ~ 425) そして一般に対極としてリチウム / 硫化物 (425) 、ナトリウム / 硫黄 (325) 或いはナトリウム / ニッケル (300) から構成される。これら電池は、電池の種類に応じて、ナトリウム / 硫黄電池の場合におけるような放電期間中或いはリチウム / 硫化物電池の場合における再充電期間中起こりうる過熱の場合には熱を急速に放散しなければならない。

40

【0004】

電池の通常的な使用の場合に周期的な態様で反復的に起こるこれら状況とは別に、電池要素の突然の過熱につながりうる例えば急速充電その他の場合におけるような緊急状態もまた見られることがある。こうした状況においても、ジャケットの内部空間を通して放熱量を急速に増大するための有効な手段乃至対策を備えることが等しく重要である。

【0005】

知られているように、過熱はジャケット内の内部空間内の水素圧力を非常に急速に高める

50

ことにより水素の高い熱伝導率の故に回避することができる。それとは逆に、過熱を起こしている条件が解消すると、要素温度の最適効率水準（300～425）以下への低下を回避するために熱放散を回避することが必要である。

【0006】

これはすべて、水素を可逆式のゲッタに再吸収させることによりジャケット内の内部空間に低圧を回復することにより実現されうる。他方、こうして得られた真空は経時的に劣化する傾向があり、従って満足すべき真空度を急速に創出しそしてなるべく長くこの真空度を維持することが不可欠である。

【0007】

これら2つの要件（水素圧力の急速な増大と急速な減少）は、おおよそ、ジャケットの外側の断熱ハウジング内にジャケット内部空間と流通状態で非蒸発型の可逆式水素ゲッタを置くことによりかなえられうる。

【0008】

既知技術に従うゲッタの位置付けの一例が図1に例示される。温度制御されねばならない空間1、例えば電池駆動自動車に据え付けられるべき高温で動作する電池が、円筒状内壁2により取り囲まれ、円筒状内壁は円筒状外壁3と協同して断熱ジャケットを形成している。ジャケットには、その内部空間4内に所定の真空度が確立される。ハウジング6内には、内部空間4と流通状態で可逆式水素ゲッタ7が存在する。可逆式水素ゲッタ7は、サーモスタット15に接続される加熱要素8により急速加熱或いは冷却される。断熱を最大限にすることが必要な場合、ゲッタは室温に冷却されそしてその結果として水素圧力が水素駆動自動車の場合例えば1～0.1Pa未満の水準まで低下され、それにより熱放散が制限される。他方、熱放散を促進することが必要なとき、ゲッタ材料の温度を上昇せしめる外側或いは内側電気加熱装置を使用することが必要であり、かなりの量の水素が放出せしめられて、水素駆動自動車の場合1000Paまでにも水素圧力を上昇せしめる。

【0009】

ここで、水素駆動自動車の場合、「可逆的な真空」とは、真空を5Pa以下、好ましくは1Paそして一層好ましくは0.1Pa以下の最小動作圧力値から50Pa以上そして好ましくは1000Paに至るまでの最大動作圧力値まで変化させうることを定義する。

【0010】

これまで試験された非蒸発型可逆式水素ゲッタは、原子%で表して、Zr = 33%、V = 33%、Fe = 残部を含むZr - V - Fe合金からなるもののみであった。しかしながら、この可逆式水素ゲッタ合金は、例えば水素駆動自動車の製造に関して十分に満足しうる結果をまだ与えず、少なくとも次のような欠点が事実上認識された：

- a) 水素放出及び/或いは再吸着（特に後者の場合）が実際の工業水準において遅過ぎる。
- b) 前記水素放出及び/或いは再吸着が真空質中に通常存在する水素以外のかなりの量の一酸化炭素或いはその他の種類の気体（CO₂、H₂O、O₂、N₂、CH₄その他）が存在する場合に一層遅くなる。
- c) 水素放出速度及び水素再吸着速度自体最初からそう速くはない上に、時間と共に急速に減少する。水素に対する可逆的ゲッタ作用の活性度の経時劣化が観察されうる。

【0011】

その他のゲッタが米国特許第4,455,998号に提唱されているが、この場合には結果は工業的観点から満足するにはほど遠い。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上述した断熱ジャケットの内部空間において良好な水準の真空度の創出と維持とを可能ならしめることである。本発明の第2の課題は、可逆式水素ゲッタにおける水素放出速度及び水素再吸収速度をそれぞれ促進することである。本発明の第3の課題は、可逆式水素ゲッタの動作時間を延長し、真空度並びに水素放出速度及び再吸着速度を高い水準で長期間そして安定して持続ならしめることである。本発明のまた別の課題は、

10

20

30

40

50

真空中に通常存在する一酸化炭素や他の種残留気体がかなりの量で存在した場合でも水素放出速度及び再吸着速度を高い水準で維持することを可能ならしめることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

広い様相において、上記の課題を実現することのできる本発明は、内壁と、外壁と、両者間の内部空間であって、使用前に水素で充填された可逆式非蒸発型水素ゲッタを収納する外側ハウジングと流通する内部空間とを具備する、可逆真空下で使用される断熱ジャケットであり、

a) 前記可逆式水素ゲッタは該ゲッタにおける水素濃度が0.1重量%であるとき、500において100mbar未満の水素平衡圧力 P_{x_1} を有し、そして前記ジャケットの高温側の壁の温度(T_c)とは実質上異なった可変乃至一定温度(T_i)に維持され、そして

10

b) 前記内部空間は非蒸発型促進体ゲッタを有し、該促進体ゲッタは該促進体ゲッタにおける水素濃度が0.1重量%であるとき500において100mbarを超える水素平衡圧力 P_{x_2} を有しそして前記温度 T_c に実質上曝露されていることを特徴とする可逆真空断熱ジャケットにある。

【0014】

断熱ジャケットにおいて、壁の一方は常に他方より高温であるが、高温側の壁が必ずしも内壁とは限らない。促進体ゲッタは高温側の壁と丁度接触状態にあることが好ましい。

【0015】

20

使用前の可逆式水素ゲッタにおける水素の量は、電池駆動自動車の場合、ジャケット内部の動作圧力に相当し、温度が室温水準にあるときの5Pa(好ましくは1Paそして一層好ましくは0.1Pa)から温度が500にあるときの50Paまで(そして1000Paに至るまでの)の範囲にある。

【0016】

換言すれば、本出願人は、断熱ジャケットの高温側の壁の温度 T_c に維持された促進体ゲッタの存在は、實際上驚くべきそして予想外の態様で、可逆式水素ゲッタの水素放出及び再吸着それぞれの可逆動作を時間において増進することを認識した。同時に、前記促進体ゲッタは可逆真空の下で断熱ジャケットの内部空間において優れた真空度、例えば電池駆動自動車の場合1~0.1Pa、の創出と長時間の維持を可能ならしめ、にもかかわらず水素の大量放出を必要とする緊急事態の場合において可逆式水素ゲッタの動作の連続性を保証する。

30

【0017】

本発明に従うジャケットにおいて、一次回復時間、即ち前記温度 T_i が500であるときの100Paの圧力から前記温度 T_i が室温水準である時の1Paまでの経過に要する時間は、一酸化炭素が存在する場合でも存在しない場合でも10分未満でありうる。DRT(Deep Return Time、より低い真空度までへの二次回復時間)、即ち前記温度 T_i が500であるときの100Paの圧力から前記温度 T_i が室温水準である時の0.1Paまでの経過に要する時間は、一酸化炭素が存在する場合でも存在しない場合でも15分未満、好ましくは12分未満でありうる。

40

【0018】

こうした知見や現象は、可逆真空に対して実際に有効な水素ゲッタを選択するための幾つかの試みがあったにもかかわらず、これまで見出されまた起こったことがなかった。前記一次及び二次回復時間は、可逆式水素ゲッタを収納するハウジングに熱放散用羽根やフィンが設けられるとき特に非常に低い。

【0019】

前記促進体ゲッタの一つの代表例はZr-Mn-Fe合金からなり、より一般的にはZr-M₂合金(MはCr、Mn、Fe、Co、Ni及びその混合物から選択される遷移元素である。)からなる。これら合金は、本件出願人により「ST909」の商品名で販売されておりそして例えば本件出願人に係る米国特許第5,180,568号に記載されて

50

いる。この目的のために適当な他のゲッタ合金はチタン及びニッケル (Ti/Ni) を基とする合金並びに EP-A-O, 538, 622 号に記載された AB₅ タイプのランタン-ニッケル合金並びに本件出願人によるイタリア特許出願 MI-93-A-000851 号に挙げられた HM 及び LM 合金 (多量のマンガン及び少量のマンガンをそれぞれ含有する Ti-V 合金) である。

【0020】

前記非蒸発型可逆式水素ゲッタはの一つの代表例は、ジルコニウム及び/或いはチタン、Zr-Al 合金 (米国特許第 3, 780, 501 号参照) 並びに例えば米国特許第 4, 312, 669 号及び 4, 839, 085 号に記載されるジルコニウム及びバナジウムを含む合金、特に Zr-V-Fe 合金からなる。実際に優れた結果は、重量%で、Zr = 70 %、V = 24.6 %、Fe = 残部の組成を有する「St 707」の商品名で本件出願人から販売されている合金から得られる。

10

【0021】

もっと一般的には、該可逆式水素ゲッタは、3元組成図において重量%で表すとき

- a) 78% Zr - 20% V - 2% Fe
- b) 45% Zr - 20% V - 35% Fe
- c) 48% Zr - 50% V - 2% Fe

として定義される頂点を有する三角形内部にある%組成を有する非蒸発型3元合金 Zr-V-Fe でありうる。

【0022】

20

更により好ましくは、該可逆式水素ゲッタは、3元組成図において重量%で表すとき

- d) 70% Zr - 35% V - 5% Fe
- e) 70% Zr - 24% V - 6% Fe
- f) 66% Zr - 24% V - 10% Fe
- g) 47% Zr - 43% V - 10% Fe
- h) 47% Zr - 45% V - 8% Fe
- i) 50% Zr - 45% V - 5% Fe

として定義される頂点を有する多角形内部にある%組成を有する非蒸発型3元合金 Zr-V-Fe でありうる。

【0023】

30

前記複数の可逆式の水素ゲッタの混合物及び前記複数の促進体ゲッタの混合物を各々それぞれの作用のために使用することが最終的に可能である。

【0024】

2種のゲッタ材料 (可逆式及び促進体) は別個に取付けられる。しかし、本出願人は、可逆式水素ゲッタがそれと同じ温度 Ti に実質上維持された促進体ゲッタの薄い保護層により被覆されたときには、可逆式水素ゲッタの高い放出及び再吸収速度の一定性は一層長く延長されることを見出した。この促進体ゲッタの保護層上には、次いで、金属、セラミック、ガラスその他の均等材料からなる多孔質角膜が載置されることが有益である。この保護層はまた、温度 Ti の代わりに一定温度 Tc に維持された別の促進体ゲッタとは別の第2の促進体ゲッタから構成されうる。一般に、前記保護層の質量と前記可逆式水素ゲッタの質量及び前記温度 Tc に曝露された促進体ゲッタの質量の合計の比率は、0.001 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは 0.01 : 1 から 0.5 : 1 の範囲にある。

40

【0025】

可逆式水素ゲッタには、断熱ジャケットの内部空間において、当然に真空条件を変化することが必要とされる場合、高温段階において所定の水素圧力に達することを可能ならしめる調量された量の水素が使用前に吸着せしめられる。

【0026】

可逆式水素ゲッタ及び促進体ゲッタは両方とも、随意的に少なくとも一つの多孔質壁を有するハウジング内に置かれた、粉末の形態で使用されうる。粉末は一般に 0.1 ~ 500 ミクロン、好ましくは 0.1 ~ 250 ミクロン、一層好ましくは 0.1 ~ 125 ミクロン

50

の範囲の平均粒寸を有する。非常に満足すべき結果は、粒子の少なくとも 85 容積%が 10 ミクロン未満の平均粒寸を有するならそして 15 ミクロン未満の平均粒寸を有する粒子の平均%が 10 % 以下であるなら得ることができる。

【0027】

しかし、前記粉末は、使用前に、ペレット、グラニュール、タブレット、リング、サドル、被覆ストリップその他の類似物のような成形体に変換されうる。

【0028】

成形体の成形は、圧縮及び焼結により実施されうる。この場合、焼結は英国特許 A - 2 , 077 , 487 号に記載されるように、単なる加熱により或いは加熱と第 2 粉末の存在に両方を利用して実施されえ、かくしてどちらかという高い多孔度を実現することができる。この成形体の平均粒寸は数 mm、一般に 0.5 ~ 5 mm である。

10

【0029】

良好な結果は、別個の促進体ゲッタ (温度 = T_c) が、ジャケット壁の表面に載るトロイダルベルト或いはストリップ或いは簡単な層乃至薄い板の形態で高温側の壁と接触状態にあるとき得られる。

【0030】

ジャケットの内部空間は、空としても良いし、別様には非常に低い密度を有する発泡ポリマ (ポリスチレン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリアセタール樹脂等) といった固体断熱材料により部分的に或いは完全に充満されうる。

【0031】

20

本発明に従うジャケットの形態は、例えば、円筒形状、半円筒形状、2つの半円筒形体からなり、その第 1 は可逆真空下にありそしてその第 2 は安定な真空もしくは可逆真空下にある形態をとることができる。

【0032】

本発明に従う可逆真空ジャケットは、多くの様々の種類の装置に有益に適用されうる。その例を示せば、蓄熱器、太陽パネル、蓄電器、広い寸法を有する冷媒容器 (ジュワー) を挙げることができ、特にそれらが高い温度勾配でもって急速に負荷をかけられまた負荷を除かれねばならない場合に有用である。また、乗用車やトラックの触媒消音器をも挙げることができ、これらは運転状態に応じて変動される態様で取付けられうる。

【0033】

30

【作用】

可逆式水素ゲッタと非蒸発型促進体ゲッタとを併用する。可逆式水素ゲッタは該ゲッタにおける水素濃度が 0.1 重量%であるとき、500 において 100 mbar 未満の水素平衡圧力 P_{x_1} を有し、そして前記ジャケットの高温側の壁の温度 (T_c) とは実質上異なった可変乃至一定温度 (T_i) に維持される。非蒸発型促進体ゲッタは該促進体ゲッタにおける水素濃度が 0.1 重量%であるとき 500 において 100 mbar を超える水素平衡圧力 P_{x_2} を有しそして前記温度 T_c に実質上曝露されている。断熱ジャケットの高温側の壁の温度 T_c に維持された促進体ゲッタの存在は、實際上驚くべきそして予想外の態様で、可逆式水素ゲッタの水素放出及び再吸着それぞれの可逆動作を増進する。同時に、前記促進体ゲッタは可逆性真空の下で断熱ジャケットの内部空間において優れた真空度の創出と長時間の維持、例えば電池駆動自動車の場合 1 ~ 0.1 Pa を可能ならしめ、にもかかわらず水素の大量放出を必要とする緊急事態の場合において可逆式水素ゲッタの動作の連続性を保証する。

40

【0034】

【発明の具体的な説明】

ここで図 2 及び 3 を参照すると、温度制御されねばならない空間 1、例えば電池駆動自動車に据え付けられるべき高温で動作する電池が、円筒状内壁 2 により取り囲まれ、円筒状内壁は円筒状外壁 3 と協同して断熱ジャケットを形成している。ジャケットには、その内部空間 4 内に所定の真空度が確立される。熱電対 5 が、温度制御装置 TC により、断熱ジャケットの外側にありそして段熱ジャケットの温度とは異なった温度に維持されている小

50

さなハウジング 6 に接続される。前記ハウジング 6 内には、内部空間 4 と流通状態で、例えば Zr - V - Fe 合金であり、粉末、ペレット、タブレットその他の形態をした可逆式水素ゲッタ 7 が存在する。可逆式水素ゲッタ 7 は、結局は温度制御装置 TC により動作せしめられるサーモスタット 15 に接続される加熱要素 8 により急速加熱或いは冷却される。

【0035】

再度、図 2 及び 3 を参照すると、内部空間 4 はまた温度 Tc に曝露される別個の促進体ゲッタ 9 或いは 9' を収蔵している。促進体ゲッタ 9 或いは 9' は、可逆式水素ゲッタ 7 の水素放出速度或いは水素再吸着速度いずれをも實際上驚くべき態様で加速しそして経時的に安定化する。

10

【0036】

図 4 (a) 及び (b) を参照すると、可逆式水素ゲッタ 7' は円筒状ハウジング 6' 内に充填され、そして円筒状ハウジング 6' はそれと同軸の電氣的加熱要素 8' を装備している。加熱要素 8 乃至 8' はゲッタ材料中に直接埋設してもよいし或いはハウジング 6' の壁の凹入部内で外側に配列してもよい。多孔質の隔膜 11 で可逆式水素ゲッタ 7' を取り囲むこともできる。

【0037】

図 5 は、可逆式水素ゲッタ 7' を促進体ゲッタ 10 の薄い保護層で覆いそしてその上に多孔質隔膜 11 を載置してなる改善例を示す。これは、可逆式水素ゲッタの高い水素放出速度及び水素再吸着速度を高い水準で顕著に延長する。

20

【0038】

図 6 は図 5 の VI - VI 線に沿う断面図であり、可逆式水素ゲッタの加熱中或いは特にその冷却中いずれかにおいて熱伝達を改善するために熱伝導性材料から作製される、平面もしくは湾曲した一群の羽根 12 をゲッタ材料対中に挿入しうることを示す。図 7 は、ハウジングの部分断面図であり、ここでは図 6 におけるように羽根を備えるに加えてフィン 13 についた外壁を有し、熱放散を一層促進する。当然に、図 7 のハウジングはいかなる他の型式をとることができそして羽根を必ずしも備える必要はない。

【0039】

図 8 ~ 12 は以下の実施例と関連して詳しく記載する。

【0040】

30

図 13 は、内側促進体ゲッタ 9'' と随意的に促進体ゲッタの薄い層で被覆された可逆式水素ゲッタを収納する外側ハウジング 6'' を有する半円筒形態の可逆真空断熱ジャケットを示す。

【0041】

別法として、2つの半円筒状ジャケットが、共に可逆式真空下にあるか、或いは一方(図 13 の例えば 16)が安定真空にありそして他方が可逆真空下にあり単一のジャケットを模擬するように一方が他方に近い状態で使用されうる。ジャケットとハウジング 6'' とを流通状態に置くノズルは図 13 に示される位置にあってもよいし或いは他の適当な位置いずこでもよい。

【0042】

40

【実施例】

次の例は例示目的で提示されるものであって、本発明を制限することを意図するものではない。実験は空の内部空間を使用して行われたが、固体断熱材で部分充填若しくは完全充填された内部空間を使用しても大きな利益を得ることが可能である。

【0043】

(例 1)

図 8 に示した設備は、互いに弁 v1 により連結されるそれぞれ 0.5 l 及び 2 l の 2 つの容積部 V1 及び V2 から構成された。容積部 V1 は弁 v4 によりターボ分子ポンプ X 及びブレードを装備する回転ポンプ Y から成る超高真空(UHV)用のポンプ系統と流通状態にある。容積部 V1 において、調量弁 v2 及び v3 により 2 つのびんからの既知量の水素

50

及び一酸化炭素が導入される。容積部V1内の気体圧力は、それぞれ広範囲の圧力範囲をカバーするために最大記録圧力133,000Pa及び100Paを有する2つの容量性マノメータにより記録された。容量性マノメータの最近の例は国際特許出願WO93/11415に記載される。容積部V2は、ゲッタ金属粉末を収納しそして加熱するための、図9及び10に詳しく例示される2つの装置（以下、Housing Heating Device HHDという）を含んでいる。これらは実質上、ゲッタ材料を充填した硬化鋼製の円筒状ハウジングKを取り巻く抵抗加熱コイルRから成る。

【0044】

図9に表される第1のHHD(A+B)は、「St707」として出願人により販売されるZr-V-Fe合金(70重量%Zr-24.6重量%V-残部Fe)から成る可逆式水素ゲッタ500mgを含有している。この合金の、500におけるそして合金中0.1重量% H_2 濃度に対する平衡圧力 P_{x_1} は、約0.05 torr(6.67Pa、0.0667mbar)である。前記合金上には、「St909」として出願人により販売されるZr-Mn-Fe合金(45.4重量%Zr-27.3重量%Mn-残部Fe)から成る促進体ゲッタの保護層(300mg)が載置される。AB₂型式の金属間化合物Zr-Mn-Feに相当するこの第2の合金は、D.Shaltielらによる文献(J.of the Less Common Metals, 5381977)117-131、特に125頁の表3参照)に従えば、500におけるそして合金中0.1重量% H_2 濃度に対して、1bar(100,000Pa)を超える平衡圧力 P_{x_2} を示す。

【0045】

図10に示される第2のHHD(C)は、前記促進体ゲッタ(St909)を500mg含有している。

【0046】

両方とも、ゲッタ上には粉末を保持する高多孔質フィルターが載置される。

【0047】

粒度分析値は、St707に対しては0.1~125 μ mそしてSt909に対しても同じく0.1~125 μ mである。

【0048】

始動に当たって、2種の材料は賦活処理を受けそしてポンプ系統により 10^{-4} Pa未満の残留圧力に達せしめられた。2つのHHDの抵抗に適当な電圧を投入することにより、ゲッタ粉末は600の温度に達するまで加熱された。2つのHHDは真空ポンプを連続運転しながらその温度に1時間維持された。

【0049】

ひとたび賦活処理が終わると、HHD(A+B)は室温に戻され、他方HHD(C)は温度制御装置(TC2)により350で安定化された。その後、系は弁v4を閉じることにより真空ポンプから隔離されそして順次弁v1を閉じそして調量弁v2を適当に調節しながら、容積部V1(0.51容積)に8000Paの圧力に達するに十分な量の水素を導入した。弁v1を開くことにより、水素は容積部V2に流入せしめられ、ここで2種類のHHDにより吸着せしめられた。水素が實際上完全な態様で吸着された時(真空室内部の残留圧力0.01Pa未満)、HHD(A+B)は、温度制御装置とプログラム式タイマーにより室温から500へそして後室温へと周期的な態様で持ちきたされた。HHD(C)の温度Tcは一定水準(350)に維持された。同時的に、系内の水素圧力の連続変化が2種のHHDの温度と共に記録された。HHD(A+B)が室温にある時水素圧力は0.1Pa未満に低下した。温度を500まで上昇しそして室温水準まで戻す時1Pa未満の圧力まで減じるに要する一次回復時間は10分以下でありそして0.1Pa未満に減じるに要する二次回復時間は15分以内であった(可逆式ゲッタとしてZrV₂合金を使用した場合は12分であった)。500への温度上昇の場合、時間ははるかに短く約3分であった。

【0050】

不規則的に、加熱-冷却サイクル中、系内に増大する量の一酸化炭素(CO)を1.3P

10

20

30

40

50

$a \cdot m^3$ に達するまで漸時導入した。これは、500 における圧力値またその圧力に達するに要する時間いずれにも認めうるほどの影響を与えなかった。一酸化炭素の1回注入量が $0.6 Pa \cdot m^3$ を超えた時のみ、冷却期間中圧力減少度のわずかの低下が認められたが、これは最初の2～3サイクルのみであった。サイクルを増やして、最初の3回サイクル後は圧力増減は再度好ましいものになり始めた。

【0051】

これらサイクルの傾向を図11として記録した。

【0052】

(例2：比較例)

例1をゲッタ保護層(温度 T_i)及び別個の促進体ゲッタ(温度 T_c)両方の909合金を等量の可逆式水素ゲッタ($St707$ 合金)の水素平衡圧 P_{x_1} より高い水素平衡圧を有する水素化ジルコニウムにより交換して繰り返した。結果は、水素のみの存在の場合でも一酸化炭素添加後も例1より明らかに悪かった。事実上、40分後でさえも圧力は決して1Pa未満に低下しなかった。この比較サイクルの傾向を500 から25 までの冷却期間のみと関連して図12に記録した。

【0053】

【発明の効果】

可逆式水素ゲッタの動作時間を延長し、真空度並びに水素放出速度及び再吸着速度を高い水準で長期間そして安定して持続ならしめ、また真空中に通常存在する一酸化炭素や他の種残留気体かなりの量で存在した場合でも水素放出速度及び再吸着速度を高い水準で維持することを可能ならしめる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術に従う可逆真空断熱ジャケットの断面図である。

【図2】本発明に従う可逆真空断熱ジャケットの断面図である。

【図3】第2図の変更例であり、促進体ゲッタがトロイダルストリップとして内側円筒壁を接触状態で取り巻いている状況を示す。

【図4】可逆式水素ゲッタを図2及び3とは別の態様で取付ける様相を示し、(a)は同軸の加熱要素により加熱される状態をそして(b)は更にゲッタ材料が包被皮膜の形態の多孔質隔膜内に完全に収蔵されている状態を示す。

【図5】図4(a)に示した型式の装置において、可逆式水素ゲッタを促進体ゲッタからなる保護層で被覆しそして更に多孔質隔膜で覆った状態を示す断面図である。

【図6】図5のVI-VI線に沿う断面図である。

【図7】可逆式水素ゲッタを充填しそして熱放散フィンを備えるハウジングの部分断面図である。

【図8】本発明の実用例を実施するための研究室規模の設備の説明図である。

【図9】実施例で使用した可逆式水素ゲッタと促進体ゲッタを収容するハウジングの断面図である。

【図10】実施例で使用した促進体ゲッタを収容するハウジングの断面図である。

【図11】例1の結果を示すグラフである。

【図12】例2の結果を示すグラフである。

【図13】触媒式消音器に適した特定の形態(半円筒状)を有する断熱ジャケットの分解斜視図である。

【符号の説明】

1 温度制御される空間

2 内壁

3 外壁

4 内部空間

5 熱電対

T_C 温度制御装置

6、6'、6'' ハウジング

10

20

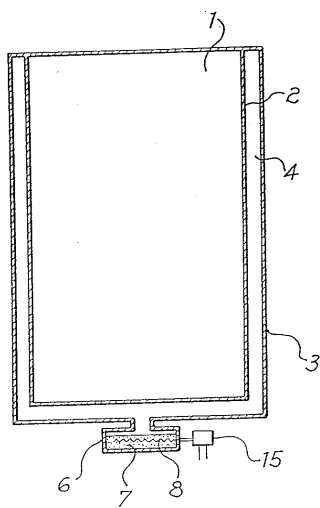
30

40

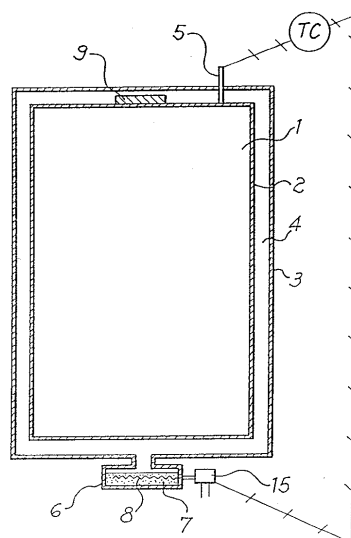
50

- 7、7' 可逆式水素ゲッタ
8、8' 加熱要素
15 サーモスタット
9、9'、9'' 促進体ゲッタ
12 羽根
13 フィン

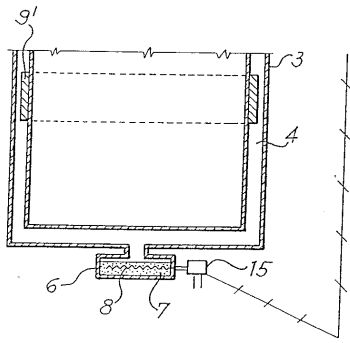
【図1】



【図2】

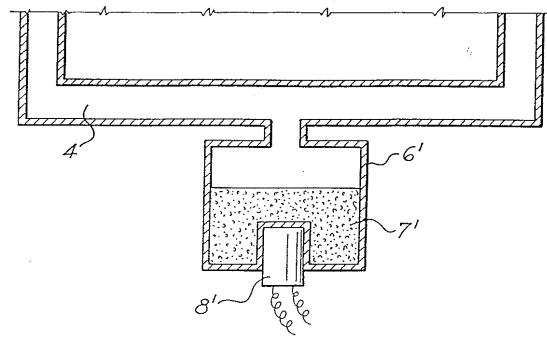


【図 3】

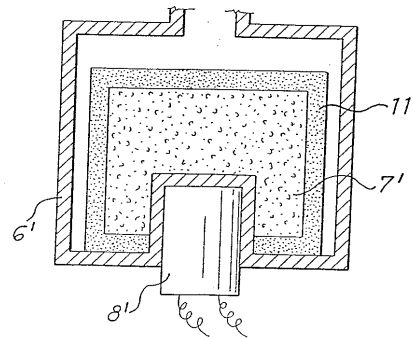


【図 4】

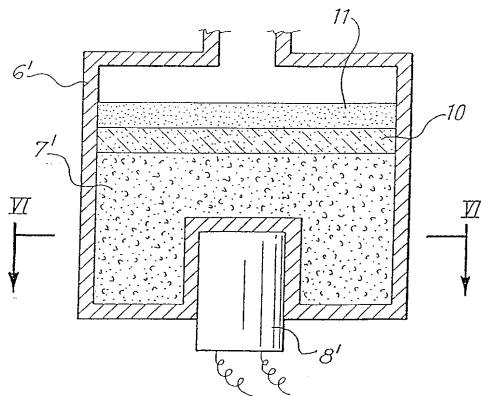
(a)



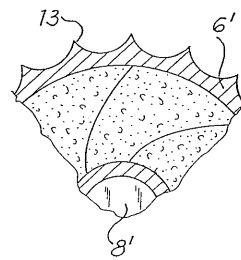
(b)



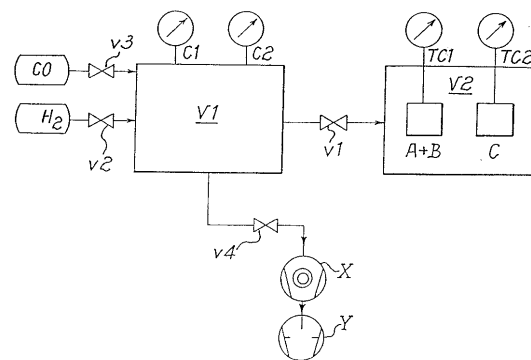
【図 5】



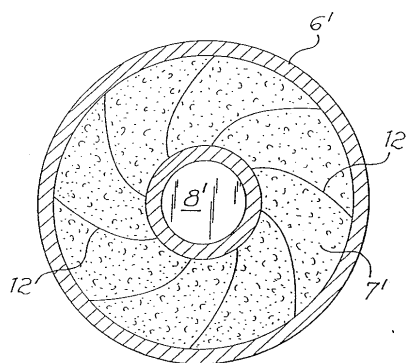
【図 7】



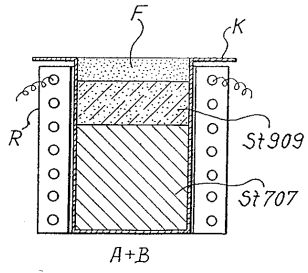
【図 8】



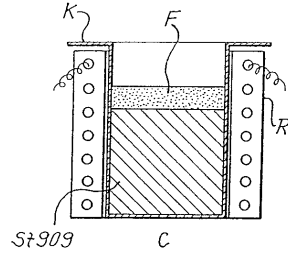
【図 6】



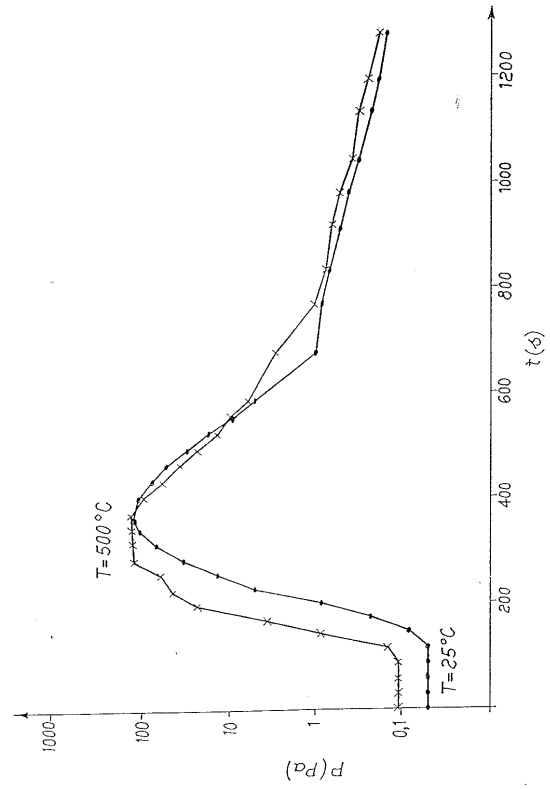
【図 9】



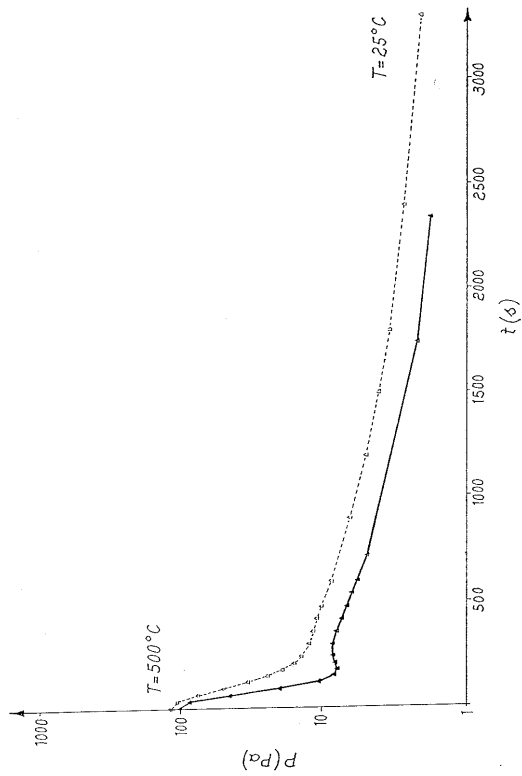
【図 10】



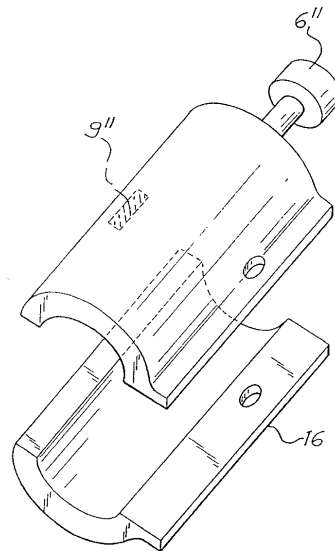
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

- (72)発明者 クラウディオ・ボッフィトー
イタリア国エルレアカオー、ピア・ジョバンニ・ベンティトレ、 2
- (72)発明者 アンドレア・コンテ
イタリア国ミラノ、ピアッツァ・フジーナ、 1
- (72)発明者 ブルノ・フェラリオ
イタリア国レスカルディナ、ピア・メルツィ、 1 5 2
- (72)発明者 パオロ・デラ・ポルタ
イタリア国カリマテ、ストラダ・デレ・アカチエ、 1 3

審査官 尾崎 和寛

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
F04B 37/02