

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89730135.4**

51 Int. Cl.⁴: **F 04 B 37/02**
F 16 L 59/06, C 01 B 3/00

22 Anmeldetag: **01.06.89**

30 Priorität: **16.06.88 DE 3820951**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51

84 Benannte Vertragsstaaten: **DE ES FR GB IT**

71 Anmelder: **HWT GESELLSCHAFT FÜR HYDRID- UND WASSERSTOFFTECHNIK MBH**
Wiesenstrasse 36
D-4330 Mülheim/Ruhr (DE)

72 Erfinder: **Bernauer, Otto, Dr., Dipl.-Phys.**
Zillestrasse 20
D-4130 Moers (DE)

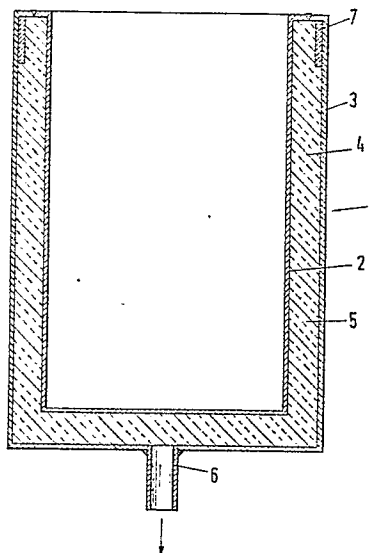
Keller, Manfred Dr., Dipl.-Ing.
Peter-Esser-Dyk 6
D-4150 Krefeld (DE)

Halene, Clemens Dipl.-Ing.
Pigageallee 23
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

74 Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
Meissner & Meissner Patentanwälte Herbertstrasse 22
D-1000 Berlin 33 Grunewald (DE)

54 **Verfahren zur Erzeugung eines Vakuums.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Vakuums in Hohlräumen vorzugsweise aus metallischen Werkstoffen, insbesondere aus Stahl und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß in den Hohlkörper mit Wasserstoff beladenes Metallhydrid eingebracht wird und beim Erwärmen des Hohlkörpers verdrängtes Wasserstoffgas freigesetzt wird.



Beschreibung

Verfahren zur Erzeugung eines Vakuums

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Vakuums in Hohlkörpern gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Für viele technische Anwendungen ist die Evakuierung von Hohlräumen erforderlich, beispielsweise bei elektrischen Röhren, in Flüssiggasrohrleitungen und bei sogenannten Vakuum-Isolationen. Die in dem zu evakuierenden Hohlraum vorhandene Gasatmosphäre wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe, die je nach geforderter Höhe des anzulegenden Vakuums nach unterschiedlichen Funktionsprinzipien arbeitet, (z.B. Flüssigkeitsstrahlpumpe, Kolbenpumpe, Kreiselpumpe) abgesaugt. Die erforderliche Pumpzeit hängt nicht nur von der Leistungsfähigkeit und dem Volumen des Evakuierungsraums ab, sondern wird auch stark durch die Geometrie des Evakuierungsraumes beeinflusst und nimmt überproportional zu, je niedriger die Druckstufe des zu erreichenden Vakuums liegt. Um während der Evakuierung auf die an den Innenwandungen oder an Feststoffen, die in den Evakuierungsraum eingefüllt wurden (z.B. Wärmeisolationstoffe), anhaftenden molekularen Wasserschichten oder Gasschichten mit zu entfernen, ist es üblich, den jeweiligen Hohlkörper während der Evakuierung auf Temperaturen von z.B. 300°C aufzuheizen.

Es ist weiterhin bekannt, zur längerfristigen sicheren Aufrechterhaltung eines Hochvakuums (über mehrere Jahre) sogenannte Gettermaterialien in den evakuierten Hohlraum einzubringen. Diese Gettermaterialien sind Feststoffe und haben die Eigenschaft, Gase, die nachträglich in dem Evakuierungsraum freigesetzt werden oder von außen in diesen eindringen, zu absorbieren. Ein bekanntes Mittel für diesen Zweck ist Aktivkohle. Aus der DE-PS 34 36 754 ist es darüberhinaus bekannt, Metallhydride auf der Basis Ti-V-Fe-Al-Cr-Mn als Gettermaterial zur Aufrechterhaltung eines Vakuums im Vakuummantel von thermischen Isolierbehältern zu verwenden.

Die Erzeugung des Vakuums erfolgt dabei durch Abpumpen. Die in den Evakuierungsraum eingebrachte Menge an Metallhydrid beträgt 2 - 4 g/dm³ Vakuumraum.

Um die hervorragenden Wärmeisolationseigenschaften einer Vakuumisolierung zu erhalten, ist die Gewährleistung eines Hochvakuums in der Größenordnung von mindestens 10⁻³ bis 10⁻⁴ mbar erforderlich. Die Wände eines entsprechenden Isoliermantels sind in der Regel aus metallischen Werkstoffen, insbesondere aus Edelstahl gefertigt. Um eine gegenseitige Abstützung der inneren und der äußeren Wand des Isoliermantels aufeinander zu ermöglichen und um die Wärmeverluste durch Strahlung zu minimieren, wird der Hohlraum vielfach mit porösen (z.B. Kieselgur) oder fasrigen Isolationsstoffen (z.B. Glasfasern) ausgefüllt. Damit wird zwar das Volumen des aus dem Hohlraum bei der Evakuierung zu entfernenden Gase vermindert, die Pumpzeiten zur Erzielung eines gleich guten Vakuums erhöhen sich jedoch gegenüber der Zeit für

einen entsprechenden leeren Vakuumraum wegen der Vielzahl der durch das Wärmeisulationsmaterial gebildeten kleinsten Hohlräume (z.B. Poren) außerordentlich. Während z.B. für einen "leeren" Vakuumraum eine Pumpzeit von 30 - 60 min für ein Vakuum von 10⁻³ mbar benötigt wurde, belief sich die Pumpzeit für den entsprechenden "verfüllten" Vakuumraum auf etwa 12 Std. Damit sind jedoch Größenordnungen erreicht, die einer Fertigung entsprechender Wärmeisolier-elemente in großen Serien und erst recht einer Massenfertigung hindernd im Wege stehen.

Aus der DE-OS 15 39 126 ist ein Verfahren zum Evakuieren von elektrischen Vakuum-Entladungsgeräten bekannt, bei dem die Entfernung der Gasatmosphäre aus dem Evakuierungsraum ohne ein Abpumpen stattfindet. Hierzu wird das Gehäuse des zu evakuierenden Gerätes in einen Wasserstoffofen eingesetzt und bei 450 - 500 °C ausgeheizt unter ständiger Durchspülung mit Wasserstoff, so daß sämtliche Fremdgase und anhaftenden Verunreinigungen, die infolge der Temperatureinwirkung in Gase zerfallen, entfernt werden.

In das Gehäuse wird vor Beginn der Ausheizung eine evakuierte Kapsel eingesetzt, die weitgehend mit Titan-Pulver gefüllt ist. Nach ausreichender Wasserstoffspülung werden die im Gehäuse vorhandenen Spülöffnungen gasdicht verschlossen, und das Gehäuse wird abgekühlt. Danach wird durch eine von außen zu betätigende Vorrichtung die Kapsel mit dem Titan angestochen, so daß der im Gehäuse enthaltene Wasserstoff Zutritt zum Titan-Pulver erhält. Wegen seiner hydridbildenden Eigenschaft nimmt das Titan den gasförmigen Wasserstoff begierig auf, so daß im Inneren des Gehäuses ein Vakuum entsteht. Dieses Verfahren ist wegen der Verwendung einer Kapsel für den hermetischen Einschluß des Hydridbildners Titan und wegen des erforderlichen Anstechmechanismus sowie wegen der Notwendigkeit eines Spezialofens mit Wasserstoffatmosphäre sehr umständlich und auch gefährlich (Explosionsgefahr) und daher für eine Großserienfertigung wenig geeignet.

Für die Vorbereitung der Kapsel wird in der DE-OS 15 39 126 ein ähnliches Verfahren beschrieben, bei dem ebenfalls ein Wasserstoffofen zum Einsatz kommt. In die mit einer Reihe von Öffnungen für den Gasdurchtritt versehene Kapsel wird auf einem siebartigen Zwischenboden eine Menge pulverförmigen Titanhydrids eingebracht, die das Volumen der Kapsel etwa zur Hälfte ausfüllt. Die Kapsel wird dann in den wasserstoffdurchspülten Ofen eingesetzt und bis auf über 700 °C erwärmt, so daß der im Titanhydrid gebundene Wasserstoff praktisch vollständig freigesetzt wird. Zusammen mit dem Wasserstoff der Ofenatmosphäre bewirkt der freigesetzte Wasserstoff eine gründliche Durchspülung des Inneren der Kapsel und die Verdrängung sämtlicher Fremdgasbestandteile. Eine weitere Temperaturerhöhung bis auf etwa 1000 °C führt dazu, daß in unmittelbarer Nähe der Spülöffnungen angebrachte

Hartlotscheiben aufschmelzen, so daß nach Abkühlung der Kapsel sämtliche Spülöffnungen gasdicht verschlossen sind.

Die eingeschlossene Wasserstoffatmosphäre wird von dem Titanpulver begierig aufgenommen, so daß ein Vakuum entsteht. Dieses Vakuum hat jedoch im Hinblick auf die spätere Verwendung der Kapsel zur Evakuierung elektrischer Geräte keine unmittelbare Funktion, sondern dient lediglich zur Konservierung der Sorptionskapazität des Titanpulvers. Es handelt sich dabei also lediglich um ein "Hilfsvakuum" und nicht um das eigentlich zu erzeugende "Nutzvakuum" in einem vergleichsweise sehr viel voluminöseren Hohlkörper. Wegen der erforderlichen hohen Ausheiztemperaturen kommt auch dieses Verfahren für die meisten Anwendungsfälle zur Evakuierung größerer Hohlräume nicht in Betracht, da die Werkstoffe der Hohlraumwände bei derartigen Temperaturen ihre Eigenschaften vielfach in unzulässiger Weise verändern würden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem auf möglichst einfache und kostengünstige Weise eine schnelle Evakuierung von Hohlräumen ermöglicht wird; insbesondere soll das Verfahren zur schnellen Erzeugung eines Hochvakuums auch in "verfüllten" Evakuierungsräumen geeignet sein und nicht zu Beeinträchtigungen von Werkstoffeigenschaften infolge zu hoher Erwärmung führen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 - 7 angegeben.

Der Grundgedanke der Erfindung ist darin zu sehen, daß das als Gettermaterial bereits bekannte Metallhydrid über seine Funktion der Aufrechterhaltung eines Vakuums hinaus auch bereits zur Erzeugung dieses Vakuums benutzt wird. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, das Metallhydrid in vergleichsweise größerer Menge in den Evakuierungsraum einzubringen.

Die Menge ist aber so begrenzt, daß max. 5 %, vorzugsweise weniger als 3 %, des ursprünglichen Evakuierungsvolumens davon ausgefüllt werden. Das mit Wasserstoff beladene Metallhydrid setzt während der Ausheizung des Evakuierungsraumes Wasserstoffgas in solchen Mengen (bei Normaldruck mindestens das 3 bis 10-Fache des Evakuierungsvolumens) frei, daß eine Spülung des Evakuierungsraumes bewirkt wird, d.h. die ursprünglich vorhandene Gasatmosphäre wird durch das freigesetzte Wasserstoffgas vollständig verdrängt. Je besser die Vorbehandlung des Evakuierungsraumes und der ggf. in diesen eingebrachten Füllstoffe (z.B. Wärmeisolator) im Hinblick auf die Entfernung von Verunreinigungen ist, um so geringere Hydridmaterialmengen sind erforderlich. Bei der Spülung wirken sich mehrere Eigenschaften des Wasserstoffgases sehr positiv aus:

- Aufgrund seiner Molekülgröße kann das Wasserstoffgas sehr schnell in die vorhandenen kleinsten Hohlräume eines Wärmeisolationsstoffes eindringen und andere Gase verdrängen.

- Aufgrund seines geringen spezifischen Gewichtes ergibt sich ein gezielter Verdrängungseffekt bei

unten angelegten Auslaßöffnungen, weil die vorhandenen anderen Gase spezifisch schwerer sind und nach unten ausströmen können.

- Aufgrund seiner reduzierenden Wirkung ergibt sich eine leichtere Entfernung von Oberflächenadsorptions- und auch bestimmter Absorptionsschichten im Evakuierungsraum.

Die Ausheizung des Evakuierungsraumes wird erfindungsgemäß auf 400 bis max. 500 °C beschränkt, so daß keine Werkstoffbeeinträchtigungen zu befürchten sind. Sie wird dabei vorteilhaft so geführt, daß zumindest das Metallhydrid (ggf. durch eine separate Beheizung) in der Schlußphase besonders stark erwärmt wird. In jedem Fall sollte das gespeicherte Wasserstoffgas aus dem Metallhydrid weitgehend freigesetzt werden.

Dadurch wird nach dem Verschließen des Evakuierungsraumes ein besonders gutes Absorptionsvermögen erreicht. Das Vakuum stellt sich in dem Evakuierungsraum dadurch ein, daß bei Abkühlung des dehydrierten Hydridbildners die noch vorhandene Wasserstoffgasatmosphäre vollständig wieder aufgenommen wird. Damit sein Entladedruck bei den maximalen Betriebstemperaturen, denen der Evakuierungsraum später ausgesetzt wird, auf jeden Fall unter der Druckstufe des geforderten Vakuums liegt, muß das eingesetzte Metallhydrid eine entsprechende Speichercharakteristik (Druck-Temperatur-Verlauf) aufweisen und wird in der Ausheizphase auf eine entsprechend vorgegebene hohe Temperatur gebracht. Zweckmäßiger Weise sollte die Legierung für das Metallhydrid so ausgewählt werden, daß es erst bei einer Temperatur, die mindestens etwa 200 - 300 K oberhalb der normalen späteren Betriebstemperatur des Hohlkörpers liegt, zu einer weitestgehenden Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs kommt.

Es ist selbstverständlich möglich, einen Teil der zu leistenden Evakuierungsarbeit in bekannter Weise durch Abpumpen zu leisten und somit eine Kombination des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahren nach dem Stand der Technik anzuwenden. In diesem Fall wird das Abpumpen in die Endphase des Ausheizvorganges gelegt. Dadurch lassen sich Evakuierungen auf dauerhaft sehr geringe Druckstufen erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit besonderem Vorteil auf die Evakuierung von Hohlräumen anwenden läßt, die mit porösen oder faserigen Materialien verfüllt sind (z.B. Vakuum-Super-Isolierungen) oder die eine ausgedehnte und verzweigte Raumstruktur (z.B. verzweigtes Rohrleitungssystem) aufweisen. In letzterem Fall wird in jedes Teilsystem des Gesamtsystems eine entsprechend bemessene Menge des Hydridmaterials eingebracht und zur Verdrängung der vorhandenen Gasatmosphäre benutzt.

Im folgenden wird das Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In der Figur wird ein Wärmeisolationsbehälter 1 (ohne Deckel) im axialen Längsschnitt gezeigt, der einen inneren Edelstahlmantel 2 und einen äußeren Edelstahlmantel 3 aufweist. Der zwischen den beiden Mänteln 2, 3 gebildete Hohlraum 4 ist mit einer Füllung aus Glasfasermaterial 5 versehen.

Dieses stützt den Innenmantel 2 gegenüber dem Außenmantel 3 ab und bewirkt eine Verminderung der Strahlungsverluste. Damit der Behälter 1 den hohen Wert einer Vakuum-Super-Isolierung erreicht, muß der Druck im Hohlraum 4 auf einen Wert unter 10^{-3} mbar abgesenkt werden. In den Außenmantel 3 ist ein Gasauslaßstutzen 6 eingesetzt. An Stellen, die von dem Auslaßstutzen 6 möglichst weit entfernt sind, ist eine Menge von 20 bis 30 g Metallhydrid 7 je dm^3 des Hohlraumes 4 eingebracht worden. Das Metallhydrid 7 wird so ausgewählt, daß seine Wasserstoff-Beladung bezogen auf die Speichermasse bei Raumtemperatur und normalem Umgebungsdruck im Bereich 2 bis 3 Gewichts-% liegt. Zur Anlegung des Vakuums wird der Behälter 1 z.B. in einem normalen Wärmeofen auf über 200°C , möglichst bis auf etwa 450 bis 500°C aufgeheizt. Mit zunehmender Erwärmung des Metallhydrids 7 wird Wasserstoffgas im Hohlraum 4 freigesetzt, dringt bis in die feinsten Hohlräume der Glasfaserfüllung 5 ein und verdrängt z.B. gegen den normalen Umgebungsdruck die spezifisch schwerere ursprüngliche Gasatmosphäre praktisch vollständig über den unten liegenden Auslaßstutzen 6. Dabei bewirkt das in der Anfangsphase mit relativ hohem Druck freigesetzte Wasserstoffgas, dessen Gesamtmenge (bei Normaldruck) etwa das 10-Fache des Volumens des Hohlraumes 4 beträgt, ohnehin eine intensive Durchspülung des Hohlraumes 4. Um eine weitestgehende Entladung (z.B. auf über 95 %) des Metallhydrids zu bewirken, ist es zweckmäßig, in der Schlußphase der Aufheizung durch eine örtlich konzentrierte Wärmezufuhr die Temperatur des Metallhydrids 7 bis auf 500°C anzuheben.

Unter Umständen kann diese Temperaturerhöhung sogar auf über 500°C liegen, ohne die Wandungen des Hohlkörpers ebenfalls so stark zu erwärmen, wenn für die örtliche Beheizung z.B. eine elektrische Widerstandserwärmung unmittelbar am Metallhydrid vorgenommen wird.

Sobald der Gasdurchfluß im Auslaßstutzen 6 auf einen vorgegebenen Minimalwert abgesunken ist, wird dessen Öffnung gasdicht verschlossen und der Behälter 1 abgekühlt. Mit zunehmender Erkaltung des Metallhydrids 7 absorbiert dieses das in dem Hohlraum 4 vorhandene Wasserstoffgas. Bei einer Temperatur des Metallhydrids 7 von 200°C , die z.B. der späteren maximalen Einsatztemperatur des Behälters 1 entspricht, beträgt der Wasserstoff-Entladedruck des Metallhydrids 7 und damit das erzielte Vakuum weniger als 10^{-4} mbar. Bei Raumtemperatur wird sogar ein Wert von unter 10^{-5} mbar erreicht. Dieses Vakuum läßt sich zusätzlich noch dadurch verbessern, daß über die Wasserstoffgasspülung hinaus noch eine abschließende Reduzierung der Wasserstoffgasmenge mittels Vakuumpumpe durchgeführt wird. Die auf diese Weise erzielbaren Vakuumstufen (bei Raumtemperatur) liegen bei 10^{-8} bis 10^{-9} mbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Vakuums in einem Hohlkörper, insbesondere einem Hohl-

körper aus Stahl, der mit mindestens einer Auslaßöffnung für die im Hohlkörper befindliche Gasatmosphäre versehen ist, wobei in das Innere des Hohlkörpers ein Metallhydrid eingebracht und der Hohlkörper erhitzt wird, wobei darüberhinaus zumindest das Metallhydrid auf eine Temperatur gebracht wird, bei der eine weitgehende Freisetzung des darin gespeicherten Wasserstoffgases erfolgt und wobei die ursprünglich vorhandene Gasatmosphäre durch das Wasserstoffgas über die Auslaßöffnung bzw. -öffnungen ausgespült, der Hohlkörper nach Verschließen der Auslaßöffnung oder -öffnungen abgekühlt und die vorhandene Wasserstoffatmosphäre von dem hybridbildenden Metall sorbiert wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Metallhydrid eine mit Wasserstoff hoch beladene Hydridbildnerlegierung gemäß folgender Formel verwendet wird: $\text{Ti}(\text{V}_{1-a-b}\text{Fe}_a\text{Al}_b)_x\text{Mn}_z$

$$1 < x \leq 2$$

$$0 < y \leq 0,2$$

$$x + y \leq 2$$

$$0 < a \leq 0,4$$

$$0 < b \leq 0,2$$

$$a + b \leq 0,5$$

$$(1 - a - b) \cdot x \geq 1$$

$$0 < z \leq 2 - x - y$$

daß die Menge des eingebrachten Metallhydrids so bemessen ist, daß sie bezogen auf das Evakuierungsvolumen mindestens 3 g/dm^3 beträgt und weniger als 5 % des ursprünglichen Evakuierungsvolumens ausfüllt, und daß die Erwärmung des Hohlkörpers auf maximal 500°C beschränkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein Metallhydrid verwendet wird, dessen weitestgehende Entladung gegen den Umgebungsdruck bei einer Temperatur eintritt, die mindestens etwa $200 - 300 \text{ K}$ oberhalb der normalen Betriebstemperatur des Hohlkörpers liegt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Metallhydrid innerhalb des Hohlkörpers an einer oder mehreren von der/den Auslaßöffnungen möglichst weit entfernten Stellen eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Metallhydrid gegen Ende der Spülphase separat auf eine gegenüber der vorherigen Entladetemperatur erhöhte Temperatur aufgeheizt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest nach Erwärmung des Metallhydrids ein Teil der in dem Hohlkörper enthaltenen Gasatmosphäre in bekannter Weise mittels Vakuumpumpe abgesaugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Hohlkörper während der Spülphase in

einer Lage gehalten wird, bei der sich der/die Auslaßöffnungen bezüglich der übrigen Teile des Hohlkörpers auf einem möglichst niedrigen Lageniveau befinden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6,

5

dadurch gekennzeichnet, daß die eingebrachte Menge des Metallhydrids soweit beschränkt wird, daß es weniger als 3 % des ursprünglichen Evakuierungsvolumens ausfüllt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

