

TiMo/ZrVFe 吸气材料的 制备和性能

Preparation and properties of TiMo/
ZrVFe getter materials

张 艳¹, 李 洋², 徐晓强², 柳 青¹, 乔 双¹

(1 有研科技集团有限公司 有研期刊出版(北京)有限公司,

北京 100088; 2 有研科技集团有限公司 有研工程

技术研究院有限公司, 北京 101400)

ZHANG Yan¹, LI Yang², XU Xiao-qiang², LIU Qing¹, QIAO Shuang¹

(1 Youke Publishing Co., Ltd., GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088,

China; 2 GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., GRINM Group

Co., Ltd., Beijing 101400, China)

摘要: 采用粉末冶金真空烧结法制备 TiMo/ZrVFe 复合吸气材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、粉末粒度仪、动态流导法、振动实验等技术对材料进行分析,研究 ZrVFe 合金的粒度、物相及复合材料的组成对材料吸气性能和强度的影响。结果表明:提高 ZrVFe 材料中的 Fe 含量,能够生成更多有利于提高吸气性能的 C15 结构的 Laves 相($Zr(V_xFe_{1-x})_2$)。优化比例后的 Zr-24%V-8%Fe(质量分数)合金起始吸气速率达到 $1791\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,是原 Zr-24.6%V-5.4%Fe 合金吸气速率($1206\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)的 1.5 倍,随着吸气过程的进行,吸气速率下降较为平缓。Zr-24%V-8%Fe 合金的添加量对复合材料的吸气性能和强度影响较大,随着添加比例的增加,材料的吸气性能逐步提高。当添加 20%ZrVFe 后,材料的起始吸气速率与 TiMo 吸气材料相比提高 26.4%,且出现了理想的吸气平台。但是当添加比例为 30%时,复合材料的强度下降,失重率达到 2.48%。

关键词: 吸气材料;真空;激活;吸气速率;强度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000686

中图分类号: TB741 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0116-06

Abstract: TiMo/ZrVFe getter was prepared by powder metallurgy vacuum sintering method. The materials were analyzed by X-ray diffraction(XRD), particle size analyzer, dynamic flow method and vibration test. The influences of the ZrVFe alloy particle size, phases, proportion of composite material on sorption performance and strength were studied. The results show that the content of Fe element in ZrVFe material increases to generate more Laves ($Zr(V_xFe_{1-x})_2$) phase of C15 structure which can improve sorption performance, and the initial pumping speed of Zr-24%V-8%Fe (mass fraction) alloy reaches $1791\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is 1.5 times as that ($1206\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) of the original Zr-24.6%V-5.4%Fe getter, the pumping speed decreases more slowly with the progress of the gettering process. The sorption performance and strength of the composite are affected greatly by adding different contents of Zr-24%V-8%Fe alloy, the sorption performance gradually improves with the increase of adding alloy. The initial pumping speed increases by 26.4% compared with that of TiMo material and an ideal pumping platform appears when 20%ZrVFe alloy is added. However, the strength of the composite decreases distinctly with the mass loss of 2.48% when the addition ratio is 30%.

Key words: getter material; vacuum; activation; pumping speed; strength

电真空器件,如行波管、速调管、高压放电灯、显像管等需要在一定的真空度下才能正常工作^[1-3],但是器件在封离之后,其内部的残余气体、工作时释放的活性

气体及通过管壳渗透的小分子氢气等会降低真空度,从而影响器件正常工作。吸气材料可以通过物理或化学作用持续有效吸收活性气体,维持或提高器件内的

真空度,改善器件的性能,延长使用寿命,从而解决分离器件的真空度问题^[4-6]。常温、常压下吸气材料表面会形成一层致密的氧化膜,为了发挥材料的吸气作用,需要在真空条件下加热一段时间进行激活,使氧原子向吸气剂体内扩散,从而露出新鲜的金属态表面,发挥吸气作用^[7-8]。激活过程中的高温热辐射会对器件内其他组件造成热损伤,影响器件正常工作。意大利 SAES 公司开发了 Zr-24.6%V-5.4%Fe 吸气材料,该材料激活温度较低,在 350~550 °C 范围内就可以充分激活^[9-10]。国内外众多学者针对其吸气激活机理、吸气性能、稀土元素添加替换^[11-13]等方面进行了大量的研究,进一步降低该材料的激活温度和提高其吸气性能。但是,该合金粉末烧结成型性能欠佳,制备成块体吸气剂后会有掉粉现象^[10]。在电真空器件中,金属颗粒的脱落会导致器件失效等现象。为解决掉粉问题,SAES 公司研制出 Zr40%-ZrVFe 烧结多孔型吸气剂^[14],该材料具有激活温度相对较低(450~550 °C)、孔隙度高(>30%)、吸气性能稳定等优点,且一定程度上改善了掉粉现象。为进一步提高吸气材料的强度,国内有研工研院研究团队开发了 TiMo 吸气材料^[15-16],该材料的强度较佳,且具有优异的吸气性能,但是其激活温度相对较高,需要在 750 °C 条件下激活才能达到最佳吸气性能。

随着电真空器件向小型化、集成化、长寿命方向发展,研究激活温度低、强度性能高的吸气材料具有重要意义,也是未来的发展趋势。本工作采用粉末冶金真空烧结的方法,结合 TiMo 和 ZrVFe 吸气材料各自的优势,以 TiMo 吸气材料为基体,对 ZrVFe 吸气材料成分进行调整,以优化其性能。研究成分改变对材料吸气性能和强度的影响,并制备出一种综合性能优良的新型复合吸气材料。

1 实验材料与方法

1.1 吸气样品制备

1.1.1 ZrVFe 吸气材料的制备

采用非自耗真空电弧炉将 Zr, V, Fe 熔炼制备成不同配比的吸气合金,其中 Zr, V, Fe 纯度分别为 99.9%, 99.7%, 99.99%。熔炼过程中真空度优于 3×10^{-3} Pa。熔炼后的金属铸锭在惰性气体 Ar 的保护下,运用机械破碎的方法破碎成粉末,过筛备用。

1.1.2 复合吸气材料的制备

选用平均粒径分别为 48 μm (纯度 99.6%)和 10 μm (纯度 99.95%)的 Ti 粉和 Mo 粉,按照质量比 92.5:7.5 的比例在氩气气氛保护下预先混合^[15],之

后与 ZrVFe 粉按一定的比例在 SPEX-8000 混料机上通 Ar 气保护进行混合,混合时间 24 h,转速 180 r/min。将混合均匀的粉末在小型压型机上以 400 MPa 的压力压制成 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的样品,保荷时间为 30 s。将压制成型的样品在 900 °C 下真空烧结 10 min (Ti-Mo 吸气材料的最佳烧结条件),烧结过程真空度优于 3×10^{-3} Pa。

1.2 样品测试

采用动态流导法测试吸气材料样品的吸气速率和吸气量。测试原理:根据分子性气流通过已知流导的毛细管时,在毛细管两端处(两个气体腔室)出现压强差,通过流导值和压强差,计算吸气材料的吸气速率和吸气量^[17]。

采用 BI-90Plus 型粒度仪分析粉末的粒度分布;Auto-Pore IV 型压汞仪分析吸气材料的孔隙度;JW-BK112 型比表面分析仪测试样品的比表面积;X-pro 型 X 射线衍射仪测试样品的相组成;ZS-30 J 型机械式振动试验台对力学性能进行测试,振动频率为 38~40 Hz,振幅为 1.2 mm,振动时间为 60 min。

2 结果与分析

2.1 ZrVFe 吸气材料研究

ZrVFe 吸气材料中 Zr 是基体吸气元素,对 H_2 , O_2 , N_2 , CO 等活性气体均具有很强的物理、化学吸附能力。V 具有催化作用,能降低材料的激活温度。Fe 对材料吸气相结构(Laves 相)形成、整体活性平衡起主要作用。因此,各元素之间的比例优化对材料综合性能的提高至关重要。

2.1.1 粒度选择

ZrVFe 合金破碎过筛后,粉末的平均粒径分别为 49.6(样品 a), 41.1(样品 b), 33.3 μm (样品 c)。将 3 种粒径的粉末压制成片,900 °C 真空烧结保温 10 min 后,样品的孔隙度和比表面积及第 10 min 的吸气速率 S_{10} (特征吸气速率)如表 1 所示。理论上,随着孔隙度和比表面积提高,材料的吸气性能随之升高,但是从表 1 的结果看,反而是平均粒径最大、孔隙率和比表面积最低的样品 a 吸气性能最佳。材料的氧化对吸气性能影响很大。通过测试样品的氧含量可以看出,随着粉末粒径变小,材料的氧化程度加剧。因此,在同样的激活温度下,粒径较小的粉末因氧化严重激活不充分,吸气性能下降。故选择平均粒径为 49.6 μm 的样品 a 作为后续研究对象。

2.1.2 成分研究

ZrVFe 吸气材料的合金相主要是由 α -Zr 相和

C15 Laves 相组成,Zr 为基体元素,选择在原元素(Fe 或 V)质量的基础上增加或减少不同的比例来改变其含量,研究该变化对吸气性能的影响。不同比例 ZrVFe 吸气材料成分(质量分数,下同)组成列于表 2。

表 1 不同粒径吸气材料的孔隙度、比表面积、吸气速率 S_{10} 和氧含量

Table 1 Porosity,specific surface area,pumping speed S_{10} and oxygen content of getter materials with different particle sizes				
Sample	Porosity/ %	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{10}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	Oxygen content/%
a	29.78	0.2921	1111.7	0.42
b	31.46	0.3245	985.1	0.87
c	32.83	0.3427	850.7	1.45

表 2 ZrVFe 吸气材料的成分
Table 2 Compositions of the ZrVFe getter materials

Sample	Mass fraction/%		
	Zr	V	Fe
As-prepared ZrVFe	70.0	24.6	5.4
ZrVFe(+50%Fe)	68.2	23.9	7.9
ZrVFe(-50%Fe)	71.9	25.3	2.8
ZrVFe(+40%V)	63.7	31.4	4.9
ZrVFe(-40%V)	77.6	16.4	6.0

Note:“+” and “-” indicate the increasing and decreasing of the mass fraction for this element on the basis of its original mass.

图 1 为合金成分中 Fe,V 元素比例调整后样品的 XRD 谱图。可知,元素比例调整后的 ZrVFe 吸气材料主要由 α -Zr 相和 C15 结构的 Laves 相 ($\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$) 组成,与调整前相比没有发生明显改变。随着 Fe 含量减少和 V 含量增加, $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 的 (311) 峰均发生了向低角度偏移的现象,反之 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 的 (311) 峰向高角度偏移。根据布拉格公式 $2d \cdot \sin \theta = \lambda$ (d 为晶面间距, θ 为 X 射线与相应晶面

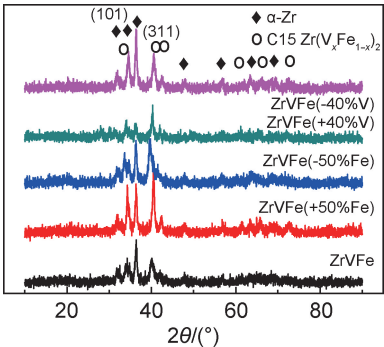


图 1 不同 Fe,V 比例的 ZrVFe 合金的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of ZrVFe alloys with different ratios of Fe and V

的夹角, λ 为射线波长)可知, $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相的晶胞参数变化是由于 Fe,V 的原子半径不同造成的。Fe 原子半径(0.126 nm)比 V 原子的(0.135 nm)小,随着合金中 Fe/V 比例的减少, $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相中含有更多的 V 原子,导致晶格常数变大,因此峰向低角度偏移,反之亦然。

表 3 为不同成分合金中 α -Zr 相和 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相的质量分数。随着元素比例发生变化, α -Zr 相和 C15 结构的 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相的比例发生明显变化。无论 Fe 含量增加或减少,还是 V 含量增加,C15 结构的 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相在合金中的比例均有所提高;V 含量减少后,合金中 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相含量稍有降低。

表 3 α -Zr 相和 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相的质量分数
Table 3 Mass fraction of the α -Zr and $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ phases

Sample	Mass fraction of phase/%	
	α -Zr	$\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$
As-prepared ZrVFe	44.2	55.8
ZrVFe(+50%Fe)	29.4	70.6
ZrVFe(-50%Fe)	42.8	57.2
ZrVFe(+40%V)	25.9	74.1
ZrVFe(-40%V)	45.3	54.7

C,H,O 等元素在 C15 Laves 相中的扩散系数高于 α -Zr 相中的^[18],因此,C,H,O 等元素能够在 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相中更快速地扩散。材料的吸气速率与扩散速率直接相关,如式(1)所示。

$$v(T,t) = C_0 \sqrt{D/\pi t} = C_0 \sqrt{D_0 \exp(-E_d/RT)/\pi t}$$

(1)

式中: C_0 为表层气体浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; D_0 为频率因子, s^{-1} ; E_d 为扩散激活能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度,K; t 为时间,s。

材料的吸气过程,开始是以气体分子表面吸附解离为主,后期以气体原子在材料体内的扩散为主,所以气体原子的扩散速率直接决定材料的吸气性能。C15 结构的 Laves 相 ($\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$) 比 α -Zr 相更有利于吸收气体,因此,较多 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相的生成有利于提高 ZrVFe 的吸气性能。

在 ZrVFe 常用激活条件下(激活温度 350 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 60 min),测试 5 种成分材料的吸气性能,如图 2 所示。可以看出,原 Zr-24.6%V-5.4%Fe 的吸气性能平稳,吸气速率随着吸气量的增加下降较慢,而且形成了稳定的吸气平台。随 Fe 含量的改变,吸气性能明显地提高,尤其是 Fe 含量增加后,起始吸气速率达到 $1791 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,是原 Zr-24.6%V-5.4%Fe

材料吸气速率($1206\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 1.5 倍,吸气速率随着吸气量增加下降较为平缓。这与前面的物相分析结果一致。与原 Zr-24.6%V-5.4%Fe 吸气材料相比,Fe 含量的增加会生成更多有利于吸气性能的 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ 相,因此吸气速率大幅度提高。但是,Fe 对 V 位置的过度取代,导致晶格常数降低,吸氢量减少^[19],且 Fe 比例过高还会使材料整体平衡压升高,反而不利于高真空条件下的吸气性能。

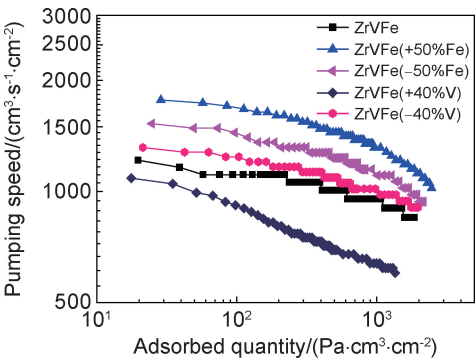


图 2 Fe 和 V 含量对 ZrVFe 材料吸气性能的影响
Fig. 2 Influence of Fe and V content on pumping properties of ZrVFe getter materials

V 比例减少后,吸气性能比原 Zr-24.6%V-5.4%Fe 材料的吸气性能有所提高,只是二者的差别较小,这与 XRD 结果一致。但是 V 比例增加后的吸气性能却出现大幅度下降,而且吸气速率随着吸气量的增加下降较快,与 ZrVFe 材料吸气性能相对平稳的规律不相符。

增减 Fe 比例后样品的氧含量分别为 0.39%, 0.68%, 增减 V 比例后样品的氧含量分别为 1.55%, 0.45%。V 比例增加后,虽然生成更多的 $\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$

相,但是由于 ZrV_2 和 ZrFe_2 具有相同的相结构,而 ZrV_2 的反应活性比 ZrFe_2 强^[20],因此含有较多 ZrV_2 相的材料在制备过程中更易发生氧化,致使吸气性能下降。

通过以上分析可知,增加 Fe 比例生成更多有利于气体扩散的 Laves 相 ($\text{Zr}(\text{V}_x\text{Fe}_{1-x})_2$),提高了材料的吸气速率,因此选择在 Zr-24.6%V-5.4%Fe 基础上添加原有 Fe 比例的 50%(即 Zr-24%V-8%Fe)组分为最佳成分。

2.2 复合吸气材料性能研究

基于前期研究^[16],选择 TiMo 材料体系中最佳比例 Ti-7.5%Mo 作为基体材料。将 Ti-7.5%Mo 吸气材料与 Zr-24%V-8%Fe 合金粉末按表 4 所示的比例进行机械混合,在 900℃、保温 10 min 条件下进行真空烧结,制备 TiMo/ZrVFe 样品。

表 4 Ti-7.5%Mo 与 Zr-24%V-8%Fe 合金粉的质量分数

Table 4 Mass fraction of Ti-7.5%Mo and Zr-24%V-8%Fe powders	
Mass fraction/%	
Ti-7.5%Mo	Zr-24%V-8%Fe
100	0
90	10
80	20
70	30

TiMo/ZrVFe 材料在 550℃ 条件下激活 60 min 的吸氢性能见图 3。从图 3(a)可以看出,添加 10% ZrVFe 后,材料的起始吸氢速率变化不大。随着吸氢时间的延长,速率逐步下降,但下降趋势较为缓慢。当添加 20%ZrVFe 后,起始吸氢速率与 TiMo 材料相比提高 26.4%,而且很快出现平稳的吸气平台。继续增加 ZrVFe 比例,吸气速率进一步提高,吸气平台出现得更早,且更加平稳。

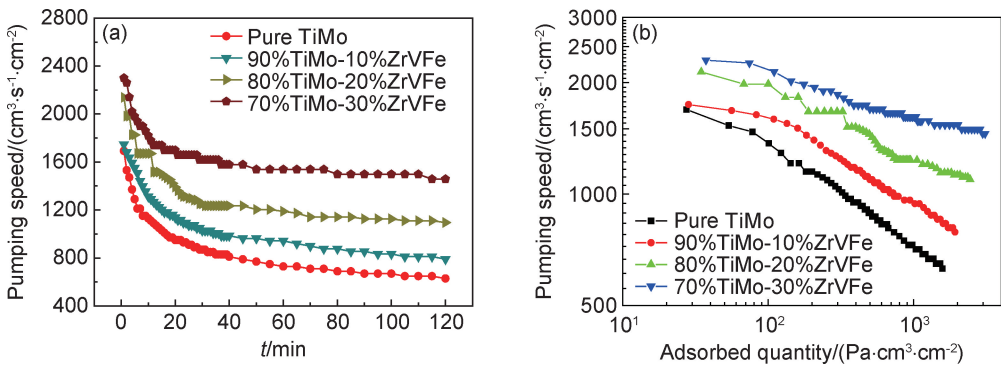


图 3 添加不同比例 ZrVFe 的 TiMo/ZrVFe 材料吸气速率(a)和吸气特征曲线(b)
Fig. 3 Pumping speed(a) and gettering characteristic curves(b) for TiMo/ZrVFe getter material with different ZrVFe contents

从图 3(b)的特征曲线可以看出,纯 TiMo 材料的吸氢速率随吸氢量增加下降较快。随着 ZrVFe 比

例的增加,不仅吸氢速率和吸氢量提高,而且随吸氢量增加吸氢速率下降趋势放缓,吸气性能趋于平稳。

当 ZrVFe 比例增至 30 % 时,特征曲线整体较为平坦。

材料经过激活过程之后,表面呈活性金属态,氢气分子与吸气材料表面接触,解离为氢原子,吸附在表面形成一层或多层物理吸附层,在浓度梯度的作用下向吸气材料内部扩散,占据晶格间隙,以固溶体或者氢化物形式存在。因此,吸气反应初期为表面吸附控制阶段,短时间后转为气体扩散控制过程,所以气体在物相中的扩散激活能 E_d 起决定性作用,扩散能越低,越有利于气体扩散,提高吸气性能。H 在 ZrVFe, Ti 中的扩散激活能分别约为 18.1 kJ/mol^[21] 和 113 kJ/mol^[22], H 在立方结构的 C15 Laves 相中的扩散能垒比在密排六方结构 (Ti) 中明显更低,因此在 TiMo 基体中添加 ZrVFe 显

著提高了吸气性能,而且添加比例越高,影响越明显。

此外,ZrVFe 的激活温度比 TiMo 材料低,550 ℃ 激活使 ZrVFe 达到全激活状态,吸气材料的表面可提供更多的活性位点,因此,添加 ZrVFe 有助于提高起始吸气速率。

表 5 为不同 ZrVFe 添加量下 TiMo/ZrVFe 吸气材料振动性能数据。每种比例平行测定 3 次,求得的平均值按照式(2)计算失重率。根据样品失重率大小,判定材料的强度。

$$\Delta W = [(A - B)/A] \times 100\% \tag{2}$$

式中: ΔW 为样品失重率,%; A 是振动前样品质量,g; B 是振动后样品质量,g。

表 5 不同 ZrVFe 添加量下 TiMo/ZrVFe 吸气材料的振动性能

Table 5 Vibration properties of TiMo/ZrVFe getter materials with different contents of ZrVFe

Sample	Mass before vibration/g			Mass after vibration/g			Mass loss rate/%
	1	2	3	1	2	3	
TiMo	0.721	0.722	0.722	0.721	0.721	0.721	0.13
90 % TiMo-10 % ZrVFe	0.725	0.725	0.724	0.723	0.723	0.722	0.28
80 % TiMo-20 % ZrVFe	0.728	0.727	00.726	0.722	0.722	0.722	0.69
70 % TiMo-30 % ZrVFe	0.726	0.726	0.727	0.707	0.709	0.709	2.48

结果表明,纯 TiMo 材料的抗振动性能优良,失重率仅 0.1 % 左右。随着 ZrVFe 合金比例的增加,复合材料的抗振动性能逐渐降低,当合金比例添加到 20 % 后,失重率超过 0.5 %。当合金比例添加到 30 %,失重率高达 2.48 %。

ZrVFe 合金的粉末烧结体因 Laves 相的室温脆性使得结合强度较低,存在掉粉问题。与 Ti-Mo 材料复合后,尽管 TiMo 体系在 900 ℃ 烧结时会有局部液相生成^[15],能够提高复合材料的结合强度,但是,随着 ZrVFe 含量的增加,强度在不断下降。后期可以通过优化烧结温度和调整复合比例,生成更多液相,进一步提高复合材料的综合性能。

3 结论

(1)ZrVFe 粉末的粒度对吸气性能有显著的影响。粒度分布越细,孔隙率和比表面积越大,但粉末氧化愈加重,致使吸气性能降低。因此,选择平均粒径较大的粉末为宜。

(2)调整 ZrVFe 合金中 Fe, V 比例后,α-Zr 相和 C15 结构的 Laves 相(Zr(V_xFe_{1-x})₂)峰强比发生明显变化。增加 Fe 含量,可生成更多有利于吸气性能的 Laves 相,Zr-24 % V-8 % Fe 的起始吸气速率达到 1791 cm³ · s⁻¹ · cm⁻²,是原 Zr-24. 6 % V-5. 4 % Fe 材料吸

气速率(1206 cm³ · s⁻¹ · cm⁻²)的 1. 5 倍。确定 Zr-24 % V-8 % Fe 的组成比例为最佳成分。

(3)以 TiMo 材料为基体,添加不同比例的 ZrVFe 制备复合吸气材料,添加比例对材料吸气性能和强度影响较大。因此,进一步优化成分、调整制备工艺对制备出激活温度低、吸气性能好、抗振动性能高的吸气材料很有必要。

参考文献

[1] PORTA P D. Gas problem and gettering in sealed-off vacuum devices[J]. Vacuum,1996,47(6/8):771-777.

[2] WANG J,ZHAN Y,WEI W,et al. A new cost effective composite getter for application in high-vacuum-multilayer-insulation tank[J]. Vacuum,2016,131:44-50.

[3] CHUNTONOV K,SETINA J. Reactive getters for MEMS applications[J]. Vacuum,2016,123:42-48.

[4] CHUNTONOV K,IVANOV A O,VERBITSKY B,et al. Getters for vacuum insulated glazing[J]. Vacuum,2018,155:300-306.

[5] RAUFAST C,PLANTE D,MIRAGLIA S. Investigation of the structural and hydrogenation properties of disordered Ti-V-Cr-Mo BCC solid solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,617:633-638.

[6] HEIDARY M A,DASHTIZAD V,KAFLOUA,et al. Effect of rare earth elements on sorption characteristics of nanostructured Zr-Co sintered porous getters[J]. Vacuum,2015,111:9-14.

[7] LI C C,HUANG J L,LI R J,et al. Activation characterization of non-evaporable Ti-Zr-V getter films by synchrotron radiation photoemission spectroscopy[J]. Thin Solid Films,2009,517(20):

- 5876-5880.
- [8] BENVENUTI C, CHIGGIATO P, CICOIRAF, et al. Decreasing surface out gassing by thin film getter coatings[J]. Vacuum, 1998, 50(1/2): 57-63.
- [9] YOON J-H, KIM W, BAE J S, et al. An *in-situ* XPS study of non-evaporable ZrVFe getter material[J]. Journal of Analytical Science & Technology, 2010, 1(1): 61-65.
- [10] TRIPATHI A, SINGH N, AVASTHI D K, et al. Hydrogen intake capacity of ZrVFe alloy bulk getters[J]. Vacuum, 1997, 48(12): 1023-1025.
- [11] ZHANG T B, ZHANG M, HU R, et al. Hydrogen absorption behavior of a Pd-coated Zr₇₀Fe_{5.4}V_{24.6} getter material against gaseous impurities[J]. Vacuum, 2015, 122: 222-229.
- [12] WATANUKI Y, TOYAMA T, KOJIMA Y, et al. Hydrogen occlusion behavior of ZrVFe alloys under mild hydrogen pressures and lowering of their hydrogen desorption temperatures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(1): 425-430.
- [13] AVDIAJ S, BATIC B S, SETINA J, et al. Oxygen diffusion in the non-evaporable getter St 707 during heat treatment[J]. Materials and Technology, 2011, 45(1): 33-37.
- [14] BENVENUTI C, CHIGGIATO P. Obtention of pressures in the 10^{-14} torr range by means of a Zr-V-Fe non evaporable getter [J]. Vacuum, 1993, 44(5/7): 511-513.
- [15] ZHANG Y, WEI X Y, MAO C H, et al. Preparation and pumping characteristics of Ti-7. 5wt. % Mo getter[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1/2): 200-203.
- [16] ZHOU H G, WEI X Y, MAO C H, et al. Effects of Mo on the microstructure and hydrogen sorption properties of Ti-Mo getters[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20(2): 172-176.
- [17] CUI H, CUI J D, XU Y H, et al. Effects of electroless nickel on H₂, CO, CH₄ absorption properties of Zr-V-Fe powder[J]. Vacuum, 2014, 108: 56-60.
- [18] REDDY A L M, RAMAPRABHU S. Hydrogen diffusion studies in Zr-based Laves phase AB₂ alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1/2): 268-271.
- [19] YADAV T P, SHAHI R R, SRIVASTAVA O N. Synthesis, characterization and hydrogen storage behaviour of AB₂ (ZrFe₂, Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})₂, Zr(Fe_{0.5}V_{0.5})₂ type materials [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3689-3696.
- [20] 崔航, 崔建东, 徐瑶华, 等. Zr_xV_yFe_z 低温激活吸气剂的 CO 吸气动力学研究[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(3): 278-283.
- CUI H, CUI J D, XU Y H, et al. Synthesis and CO absorption behavior of Zr_xV_yFe_z getter alloys[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2016, 36(3): 278-283.
- [21] 崔航. ZrV 系合金吸气特性和应用研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2015.
- CUI H. Investigation on gas absorption characteristic and application of ZrV based alloy[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2015.
- [22] 刘松, 王寅岗. 氢在钛晶体中扩散行为的第一性原理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 3100-3106.
- LIU S, WANG Y G. First-principles of hydrogen diffusion mechanism in titanium crystals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3100-3106.

收稿日期: 2020-07-26; 修订日期: 2021-01-20

通讯作者: 张艳(1981—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事电真空材料的研究, 联系地址: 北京市海淀区北三环中路 43 号院图书馆楼 310 室 (100088), E-mail: zhangyan@grinm.com

(本文责编: 王 晶)