



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92111398.6

[45]授权公告日 1997年1月1日

[11] 授权公告号 CN 1033707C

[22]申请日 92.9.12 [24]颁证日 96.10.12

[21]申请号 92111398.6

[30]优先权

[32]91.9.13 [33]JP[31]263108/91

[73]专利权人 三菱麻铁里亚尔株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 三菱电机株式会社

[72]发明人 花上康宏 木村悦治 武下拓夫

水谷宇一郎 星野善树

[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 全 菁

审查员 王怀东

权利要求书 0.5 页 说明书 2.5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 交流热交换器用非晶材料

[57]摘要

本发明公开了一种用于交流热交换器的箔形非晶态材料，是通过把一种稀土合金熔体喷射到一个高速旋转的辊子表面骤冷而制成的，所述合金包括50—99%（原子）的一种或几种稀土元素，其余部分是一种或几种铁族和铂族元素。这种非晶态材料在极低温度下有大而稳定的比热容。

权利要求书

1.一种用于交流热交换器的非晶态材料,包括50—99% (原子)的一种或几种稀土元素,其余部分是一种或几种铁族和铂族元素。

2.一种如权利要求1所述的用于交流热交换器的非晶态材料,其特征在于稀土元素包括选自Er、Ho、Dy和Tb中的一种或几种,铁族和铂族元素包括选自Ni、Co、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、Pt和Fe中的一种或几种。

3.一种如权利要求1所述的用于交流热交换器的非晶态材料,通过将稀土合金熔体喷射到一个高速旋转的辊子表面聚冷而制成非晶态箔的形状,所述合金包括50—99% (原子)的一种或几种稀土元素,其余部分是一种或几种铁族和铂族元素。

本发明涉及一种具有优良机械性能和热性能,适用于致冷机交流热交换器的非晶材料。

现在小型致冷机一般用于采取离子注入法或溅射法生产半导体的真空设备中。它们主要有两种类型:一种具有交流热交换器,另一种具有热交换器。那些属于第一种类型的,基于吉费特—麦克马洪(Gifford—McMahon)循环或斯特林(Stirling)循环的致冷机,由于其结构简单和高度可靠通常用于在液氮温度或液氢温度下致冷。

与此同时,装在致冷机交流热交换器中的材料在运行温度范围内需要具有大的比热容和良好的导热性。过去使用铜和铅及其合金作为交流热交换器材料。它们的缺点是在20°K或更低温度时比热容迅速减小,这表明难于产生上述的低温。

为解决这个问题,已经提出过一种土合金作为交流热交换器材料,由于磁相转变它具有异常的热容(日本专利特公昭No.30473/1977)。其改进也已公开(日本专利特开昭No.310269/1989和1050/1991)。

普通用作交流热交换器材料的稀土合金是一种低机械强度的金属间化合物。换言之,它太脆而不能成型为箔或盘条。因此它主要以颗粒直径为10 μ m—1mm的细粉末形式使用。由于稀土合金细粉末的化学活性很大,因此在处理时需要极其小心。除此之外,超细粉末会增大工作流体流动的阻

力,并会从容纳它的网中漏失。

因此,本发明的主要目的是提供一种用于交流热交换器的非晶稀土合金材料,它没有在现有技术中包括的上述问题。本发明的交流热交换器材料是机械强度得到改善的非晶态材料,因此它可以制成箔和盘条,并且在相对大的极低温度范围内保持大的比热容。

本发明体现为一种用于交流热交换器的非晶态材料,其包括50—99% (原子)的一种或几种稀土元素,其余部分是一种或几种铁族和铂族元素。

根据本发明稀土元素包括选自Er、Ho、Dy和Tb中的一种或几种元素,铁族和铂族元素包括选自Ni、Co、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、Pt和Fe中的一种或几种元素。

图1显示实施例1和2中的非晶态稀土合金和普通稀土合金的比热容随温度变化的曲线图。

图2显示实施例3中的非晶态稀土合金和普通稀土合金的比热容随温度变化的曲线图。

根据本发明,该稀土合金应含有50—99% (原子)的稀土元素。当含量小于50% (原子)时,该稀土合金的比热容不适当的低。当含量超过99%时,该稀土合金不易制成非晶态。合金的其余组分应当是选自Ni、Co、Ru、Pd、Rh、Ir、Os、Pt和Fe中的一种或几种铁族和铂族元素。由于稀土元素与铁族和铂族元素的结合,合金易于制成非晶态,并且有高的比热容。附带指出,小于50%的铁族和铂族元素可由选自Au、Ag、Cu、Al、Ga、Si和Ge中的任何一种或几种元素取代,以便改善合金上述性能。

通常使用单辊法来制造非晶态合金,这种方法包括将一种合金熔体喷射到一个高速旋转辊的表面,使熔体急骤冷却。这种单辊法可以用来制造本发明的非晶态稀土合金。所得的产品是一种厚度范围在几微米至几十微米的箔形物。这种箔的韧性比金属间化合物高得多,可以容易地卷曲。因此这种卷曲的箔可以更密实地组装交流热交换器,另外它对工作流体流动的阻力要小于普通粉末状的稀土合金。

对于普通的稀土合金来说,由于磁相转变造成其很狭峰值的异常热容。通过观察,本发明的非晶态稀土合金给出了一个平缓斜率的宽峰值。换言之,它表现出的热性质(比热容)更适合于致冷机

的交流热交换器。当用于氦液化致冷机的极低温度(4°K或更低)中时,非晶态稀土合金的作用有着重要意义。

根据本发明,用于交流热交换器的非晶态稀土合金具有高的机械强度,能够制成箔或盘条。因此它对工作流体的流动阻力要小于以粉末形成的普通交流热交换器。除此之外,它在很低的温度下有大的热容,因此它能在一个长的时间周期中产生良好的致冷作用。

实施例 1

用氩弧熔炼炉熔化 42g 的 Er (纯度 99.9%) 和 7.8g 的 Ni (纯度 99.9%) 制备 65% (原子) Er 和 35% (原子) Ni 的稀土合金 (Er₆₅Ni₃₅)。在氩气气氛下用高频感应加热使该合金在一个石英玻璃坩锅中熔化。将约 1000℃ 的熔体通过氩气加压的喷嘴喷射在一个以约 5000 转/分转速旋转的钢辊表面,使熔体骤冷。由此得到非晶态稀土合金箔 (17μm 厚)。用 X—射线衍射仪确定其非晶性。测量该箔在 1.6°K 至 6°K 温度范围的比热容。其结果表示在图 1 中 (实线 1)。作为对比,测量与上述同样 (Er₆₅Ni₃₅) 的结晶态稀土合金 (Er₃Ni+Er₃Ni₂) 在上述同样温度范围的比热容。其结果表示在图 1 中 (点划线 3)。

从图 1 中可看到,温度对本实施例中的稀土合金比热容的影响要小于对通常结晶态稀土合金比热容的影响。在低于 2.5°K 的极低温度下,前者大于后者。在 2.5°K 至 6°K 的温度范围,前者保持在 0.8 至 2.5 的范围。这表明在如上述的极低温度下,本发明的非晶态稀土合金在比热容方面表现了良好特性。

实施例 2

重复与实施例 1 相同的步骤制造由 60% (原子) 的 Er 和 40% (原子) 的 Ni 组成的稀土合金 (Er₆₀Ni₄₀)。用与实施例 1 相同的方法通过将该稀土合金加热到约 1100℃ 制成非晶态合金箔 (22μm 厚)。测出该非晶态合金箔在 1.6°K 至 6°K 温度范围的比热容。将结果表示在图 1 中 (实线 2)。为了比较,测出与上述组成相同的结晶态稀土合金 (Er₃Ni+ErNi₂) 在与上述相同的温度范围内的比热容。将结果表示在图 1 中 (点划线

4)。

从图 1 可看到,如实施例 1 情况,温度对本实施例中的稀土合金比热容的影响要小于对通常结晶态稀土合金比热容的影响。在低于 2.7°K 的极低温度下前者大于后者。在 2.7°K 至 6°K 的温度范围前者保持在约 1.5 至 2.0 的范围内。这表明在如上述的极低温度下,本发明的非晶态稀土合金在比热容方面表现了良好的特性。

实施例 3

重复与实施例 1 相同的步骤制备由 70% (原子) 的 Er 和 30% (原子) 的 Ru (纯度 99.9%) 组成的稀土合金 (Er₇₀Ru₃₀)。用与实施例 1 相同的方法通过将该稀土合金加热到约 1250℃ 制成非晶态合金箔 (8μm 厚) 测出该非晶态合金箔在 1.6°K 至 6°K 温度范围的比热容。将结果表示在图 2 中 (线 5)。为了比较,还测出与上述组成相同的结晶态稀土合金 (Er₃Ru+Er₃Ru₂) 在与上述相同的温度范围内的比热容。将结果表示在图 2 中 (线 6)

从图 2 中可以看到,结晶态稀土合金的比热容在 3°K 至 4°K 的温度范围内是不稳定的,起伏很大,而本实施例中的非晶态稀土合金的比热容在同样的温度范围内要大于前者并且是稳定的。这表明本发明的非晶态稀土合金具有交流热交换器要求的优良特性。

实施例 4

重复实施例 1 中的相同步骤制备具有表 1 所列组成的几种稀土合金。把它们制成非晶态合金箔,测出它们在 2°K 至 6°K 温度范围的比热容。结果列入表 1 中。表 1 表明在特定的温度范围内本例中的非晶态稀土合金的比热容仅有少许变化。它们在极低温度下具有大的比热容,这是它们用于交流热交换器所需要的。(表 1 见文后)

对比例 1

重复实施例 1 的同样步骤制备由 45% (原子) 的 Er 和 55% (原子) 的 Ni 组成的稀土合金,并把该合金喷射到一个旋转辊的表面制成箔。X—射线衍射仪发现箔中有结晶相。这说明如果稀土元素的含量小于 50% (原子),本发明的目的不能达到。

表 1

| 组成 (摩尔比) | 厚度 (μm) | 比热容 ($\text{J}/\text{K}\text{-mol}$) | | | | |
|---------------|-------------------------|--|------|------|------|------|
| | | 2° K | 3° K | 4° K | 5° K | 6° K |
| 67.5Er-32.5Ni | 15 | 0.69 | 1.14 | 1.58 | 1.97 | 2.91 |
| 65Er-35Ni | 17 | 0.67 | 1.23 | 1.73 | 2.16 | 2.30 |
| 60Er-40Ni | 22 | 0.56 | 1.00 | 1.40 | 1.82 | 2.14 |
| 65Ho-35Ni | 22 | 0.68 | 0.32 | 1.08 | 1.41 | 1.79 |
| 65Dy-35Ni | 13 | 0.14 | 0.24 | 0.87 | 0.54 | 0.71 |
| 60Er-40Co | 15 | 0.34 | 0.56 | 0.82 | 1.11 | 1.37 |
| 60Ho-40Co | 13 | 0.71 | 0.64 | 0.78 | 1.01 | 1.29 |
| 70Er-30Ru | 8 | 1.06 | 2.09 | 2.70 | 2.82 | 2.60 |
| 80Dy-20Ru | 14 | 0.21 | 0.25 | 0.41 | 0.57 | 0.75 |

说明书附图

