

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 974 659

②① N° d'enregistrement national : 12 53956

⑤① Int Cl⁸ : H 01 F 6/04 (2012.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.04.12.

③③ Priorité : 28.04.11 JP 2011101767.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.11.12 Bulletin 12/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INTER-UNIVERSITY RESEARCH
INSTITUTE CORPORATION HIGH ENERGY ACCELE-
RATOR RESEARCH ORGANIZATION — JP et SUMI-
TOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED — JP.

⑦② Inventeur(s) : TOMARU TAKAYUKI, SASAKI
KENICHI, HOSHIKAWA HIROAKI et TABUCHI
HIROSHI.

⑦③ Titulaire(s) : INTER-UNIVERSITY RESEARCH INSTI-
TUTE CORPORATION HIGH ENERGY ACCELE-
RATOR RESEARCH ORGANIZATION, SUMITOMO
CHEMICAL COMPANY, LIMITED.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ CONDUCTEUR THERMIQUE A FAIBLE TEMPERATURE.

⑤⑦ Un matériau de conducteur thermique ayant d'excel-
lentes propriétés de transfert de chaleur par l'obtention
d'une conductivité thermique élevée même à une faible
température, par exemple, d'une température d'azote liqui-
de (-196 °C (77 K)) ou moins doit être fourni.

Un conducteur thermique à utiliser à une faible tempé-
rature de 77 K ou moins dans le champ magnétique d'une
densité de flux magnétique de 1 T ou plus comprend de
l'aluminium qui a une pureté de 99,999 % en masse ou plus
et qui a également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou
moins.

FR 2 974 659 - A1



CONDUCTEUR THERMIQUE A FAIBLE TEMPERATURE

CONTEXTE DE L'INVENTION

5 Domaine de l'invention

La présente invention concerne un conducteur thermique qui présente une excellente conductivité à une faible température, par exemple, d'environ -196 °C (77 K) ou moins, en particulier à des températures cryogéniques d'environ -253 °C (20 K) ou moins ; et plus particulièrement un
10 conducteur thermique qui présente une excellente conductivité même lorsqu'il est utilisé dans un champ magnétique intense, par exemple, de 1 T ou plus.

Description de l'art connexe

15 Un aimant supraconducteur a été utilisé dans divers domaines, par exemple, en IRM (imagerie par résonance magnétique) pour un diagnostic, en RMN (résonance magnétique nucléaire) pour une utilisation analytique ou dans des trains à lévitation magnétique. Des bobines supraconductrices à faible température refroidies au point d'ébullition de
20 l'hélium d'environ -269 °C (4,2 K (Kelvin)) en utilisant de l'hélium liquide, et des bobines supraconductrices à haute température refroidies à environ 20 K par un réfrigérateur ont été utilisées en tant qu'aimant supraconducteur.

25 Il est nécessaire d'utiliser un conducteur thermique qui présente une haute conductivité thermique à faible température d'un point d'ébullition de l'azote liquide (77 K) ou moins, en particulier à des températures cryogéniques de 20 K ou moins, de manière à refroidir ces bobines supraconductrices efficacement et uniformément.

30 Le document JP 2007-063671A présente un aluminium façonné à froid, en tant que conducteur thermique qui présente une forte conductivité thermique à faible température.

35 Le document JP 2004-283580A présente une structure d'un ensemble de résonance magnétique, et décrit également qu'il est possible d'utiliser, en tant que conducteur thermique (barre de bus thermique) situé entre un réfrigérateur et un récipient de refroidissement, de l'aluminium ayant une pureté élevée de 99,999 % en masse ou plus (parfois appelée ci-après
40 "5N" (cinq neuf)) et, en notation en pourcentage en masse qui indique une pureté, une notation est parfois effectuée en plaçant "N" à l'arrière du nombre de "9" qui sont continus à partir de la tête, par exemple, une pureté de 99,9999 % en masse ou plus est parfois appelée "6N" (six neuf)), qui présente de grandes propriétés de transfert de chaleur à des

températures cryogéniques, ou un aluminium ayant une pureté de 99,99 % en masse ou plus (4N).

- 5 Un conducteur thermique utilisant du cuivre tel qu'un cuivre exempt d'oxygène ayant une pureté de 99,99 % en masse ou plus (4N), en plus de l'aluminium est également connu.

10 Cependant, ces matériaux ayant de grandes propriétés de transfert de chaleur à faible température présentent également un problème en ce que la conductivité thermique diminue dans le voisinage d'une bobine supraconductrice (aimant supraconducteur), par exemple, dans un champ magnétique intense où le champ magnétique produit par la bobine supraconductrice est de 1 T ou plus, et ainsi de grandes propriétés de transfert de chaleur ne peuvent pas être obtenues.

15 Ce problème est dû à l'effet de magnétorésistance. Cet effet est connu en tant que phénomène dans lequel la résistivité électrique varie en fonction du champ magnétique externe.

20 On sait que le cuivre présente un effet de magnétorésistance remarquable et que la résistivité électrique à faible température augmente remarquablement avec l'augmentation du champ magnétique. On sait que l'aluminium présente également l'effet de magnétorésistance, bien qu'il ne soit pas comparable à celui du cuivre, et que cela provoque une
25 augmentation remarquable de la résistivité électrique à faible température dans le champ magnétique.

Dans de nombreux métaux comprenant du cuivre, de l'aluminium et des alliages de ceux-ci, la résistivité électrique a une relation étroite avec la
30 conductivité thermique, et la conductivité thermique diminue lorsque la résistivité électrique augmente (la conductivité diminue).

En conséquence, un problème existait en ce que l'efficacité de refroidissement d'une bobine supraconductrice diminue alors que les
35 propriétés de transfert de chaleur d'un conducteur thermique à utiliser dans un champ magnétique intense se détériorent.

Résumé de l'invention

40 Ainsi, un objet de la présente invention consiste à proposer un conducteur thermique ayant d'excellentes propriétés de transfert de chaleur en obtenant une conductivité thermique élevée même à une faible température, par exemple, d'une température d'azote liquide (77 K) ou moins, en particulier des températures cryogéniques de 20 K ou moins dans un champ magnétique intense d'une densité de flux magnétique de
45 1 T ou plus.

La présente invention propose, selon un aspect 1, un conducteur thermique à utiliser à de faibles températures de 77 K ou moins dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus, comprenant de l'aluminium qui a une pureté de 99,999 % en masse ou plus et qui a également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins.

Les présents inventeurs ont trouvé que même l'aluminium (Al) peut remarquablement supprimer l'effet de magnétorésistance en commandant la pureté à 99,999 % en masse ou plus et en commandant également la teneur en fer à 1 ppm en masse ou moins. Le conducteur thermique réalisé avec cet aluminium a une conductivité thermique élevée et présente d'excellentes propriétés de transfert de chaleur même lorsqu'il est utilisé à des températures cryogéniques, par exemple, de 77 K ou moins dans un champ magnétique intense d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.

La présente invention propose, selon un aspect 2, le conducteur thermique selon l'aspect 1, dans lequel l'aluminium a une pureté de 99,9999 % en masse ou plus.

La présente invention propose, selon un aspect 3, le conducteur thermique selon l'aspect 1, dans lequel l'aluminium a une pureté de 99,99998 % en masse ou plus.

La présente invention propose, selon un aspect 4, le conducteur thermique selon l'un quelconque des aspects 1 à 3, dans lequel l'aluminium contient un composé intermétallique Al_3Fe .

La présente invention propose, selon un aspect 5, le conducteur thermique pour refroidir un aimant supraconducteur, utilisant le conducteur thermique selon l'un quelconque des aspects 1 à 4.

La présente invention concerne également l'utilisation d'aluminium selon l'un quelconque des aspects 1 à 5 en tant que conducteur thermique à une faible température d'environ -196 °C (77 K) ou moins dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.

Selon la présente invention, il est possible de fournir un conducteur thermique ayant d'excellentes propriétés de transfert de chaleur en ayant une conductivité thermique élevée même à une faible température, par exemple, d'une température d'azote liquide (77 K) ou moins, en particulier à des températures cryogéniques de 20 K ou moins dans un champ magnétique intense d'une densité de flux magnétique de 1T ou plus.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un graphe montrant une relation entre l'indice de conductivité et le champ magnétique appliqué (densité de flux magnétique).

5

La figure 2 est un graphe montrant une relation entre la conductivité thermique et le champ magnétique appliqué (densité de flux magnétique).

La figure 3 est un graphe montrant une relation entre la différence de température des deux extrémités d'un échantillon en forme de feuille et le champ magnétique (densité de flux magnétique).

10

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Le conducteur thermique selon la présente invention comprend de l'aluminium qui a une pureté de 99,999 % en masse ou plus et qui a également la teneur en fer de 1 ppm en masse, de manière à être utilisé même dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.

15

Les présents inventeurs ont trouvé, d'abord, que l'aluminium, qui a une pureté de 99,999 % en masse ou plus et qui a également la teneur en fer de 1 ppm en masse, n'exerce pas remarquablement l'effet de magnétorésistance même lorsque le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus est appliqué, évitant ainsi une diminution de la conductivité thermique. En conséquence, la présente invention a été réalisée.

20

25

Comme présenté, par exemple, dans le document JP 2009-242865A et le document JP 2009-242866A, on sait que la résistivité électrique à des températures cryogéniques, par exemple, à des températures de l'hélium liquide diminue alors que la pureté de l'aluminium augmente, comme 5N (pureté de 99,999 % en masse ou plus) et 6N (pureté de 99,9999 % en masse ou plus).

30

Comme présenté, par exemple, dans le document JP 2010-106329A, l'aluminium ayant une pureté de 99,999 % en masse ou plus et ayant également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins est également connu.

35

On savait que, bien que l'aluminium permette une amélioration de la conductivité électrique à des températures cryogéniques dans un état dans lequel le champ magnétique n'est pas appliqué en augmentant la pureté à environ 4N, un effet de magnétorésistance remarquable apparaît lorsqu'un champ magnétique intense d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus est appliqué, provoquant ainsi une diminution de la

40

45

conductivité. On considèrerait qu'une conductivité élevée ne peut pas être obtenue dans un champ magnétique intense également dans l'aluminium à pureté élevée d'une pureté de 5N ou de 6N, de manière similaire à l'aluminium d'une pureté de 4N.

5

Par conséquent, on considère que l'aluminium ayant une pureté de 99,999 % en masse ou plus et ayant également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins n'était pas été utilisé dans un conducteur thermique qui est utilisé dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.

10

C'est, comme mentionné ci-dessus, que les présents inventeurs ont trouvé, d'abord, qu'une augmentation de la résistivité électrique (c'est-à-dire, une diminution de la conductivité thermique) dans un champ magnétique intense, qui a été envisagée de manière classique, ne se produit pas dans l'aluminium à pureté élevée de 5N ou d'un niveau plus élevé et ayant également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins.

15

Bien que des détails soient décrits dans les exemples mentionnés ci-dessous, une diminution importante de la conductivité est reconnue dans un champ magnétique intense même dans du cuivre à pureté élevée d'une pureté de 5N, de 6N ou d'un niveau plus élevé, bien que ce matériau soit généralement utilisé en tant que conducteur thermique. Par conséquent, un phénomène dans lequel une conductivité élevée est maintenue même dans un champ magnétique intense en atteignant une pureté élevée, trouvé par les présents inventeurs, est particulier à l'aluminium.

20

25

Dans le conducteur thermique selon la présente invention, comme mentionné ci-dessus, la quantité de fer contenue dans l'aluminium est commandée à 1 ppm en masse ou moins.

30

Comme cela sera décrit ci-dessous en détail, la raison est considérée être la suivante : l'effet de magnétorésistance est supprimé de manière sûre en commandant la quantité de fer en tant qu'élément ferromagnétique, et en permettant ainsi de supprimer de manière sûre une diminution de la conductivité thermique provoquée par le champ magnétique intense appliqué.

35

Le conducteur thermique selon la présente invention exerce remarquablement l'effet lors d'une utilisation dans un état dans lequel la température est de 77 K (-196 °C) ou moins, et plus préférentiellement de 20 K (-253 °C) ou moins, et également lorsque le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus est appliqué.

40

Avant d'effectuer une description des détails du conducteur thermique selon la présente invention, il est décrit pourquoi un conducteur thermique utilisant un matériau ayant une excellente conductivité électrique a une conductivité thermique élevée.

5

Dans de nombreux métaux comprenant du cuivre, de l'aluminium et des alliages de ceux-ci, le transfert d'électrons libres est le mécanisme principal de conduction électrique et la conductivité électrique peut être améliorée en facilitant le transfert des électrons libres. D'autre part, les électrons libres contribuent fortement à la conduction thermique de ces métaux, et une conductivité thermique élevée peut être obtenue lorsque les électrons libres peuvent facilement se déplacer.

10

La loi de Wiedemann-Franz (WF) est connue en tant que relation entre la conductivité thermique et la conductivité électrique de métaux communs. On sait également que la conductivité thermique d'environ 40 K ou moins de l'aluminium à pureté élevée peut être déterminée à partir de l'équation (1) suivante en tant qu'équation relationnelle plus précise de métaux de pureté élevée, et que la conductivité thermique d'environ 40 K ou moins du cuivre à pureté élevée peut être déterminée à partir de l'équation (2) suivante (les deux équations sont citées par TEION KOGAKU, Vol. 39 (2004), n° 1, pages 25 à 32).

15

20

$$\kappa = 1/(1,83 \times 10^{-7} \times T^2 + 1,09/RRR/T) \quad (1)$$

$$\kappa = 1/(6,41 \times 10^{-8} \times T^{2,4} + 0,685/RRR/T) \quad (2)$$

25

où

 κ : conductivité thermique (W/m/K)

T : Température (K)

30 RRR : rapport de résistivité résiduelle

Le rapport de résistivité résiduelle RRR est représenté par l'équation (3) suivante.

$$RRR = \rho_{297K}/\rho_T \quad (3)$$

35

où

 ρ_{297K} : résistivité à une température de 297 K (nΩcm) ρ_T : résistivité à une température T (K) (nΩcm)

40

Ici, on savait que la résistivité ρ_{297K} du cuivre et la résistivité ρ_{297K} de l'aluminium sont à peine influencées par la pureté et le champ magnétique à appliquer de l'extérieur, et sont presque constantes (par exemple, la résistivité ρ_{297K} de l'aluminium est d'environ 2.700 et la résistivité ρ_{297K} du cuivre est d'environ 1.500).

45

Par conséquent, comme cela est évident à partir des équations (1) à (3), la conductivité thermique du cuivre et de l'aluminium augmente alors que la conductivité électrique est améliorée (alors que la résistivité électrique diminue).

Des détails du conducteur thermique selon la présente invention vont être décrits ci-dessous.

10 (1) Niveau d'impuretés

Comme mentionné ci-dessus, le conducteur thermique selon la présente invention est caractérisé par l'introduction d'aluminium qui a une pureté de 99,999 % en masse ou plus et a également la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins. La pureté est de préférence de 99,9999 % en masse ou plus, et plus préférablement de 99,99998 % en masse ou plus (appelée parfois ci-après « 6N8 ») pour les raisons suivantes. C'est-à-dire que, plus la pureté est élevée, moins la diminution de la conductivité électrique dans un champ magnétique intense est importante. En outre, dans le cas de la pureté de 99,9999 % en masse ou plus, la résistivité électrique peut parfois diminuer dans un champ magnétique intense de 1 T ou plus comparé au cas dans lequel le champ magnétique n'est pas appliqué.

La teneur en fer est de préférence de 0,1 ppm en masse ou moins.

25 La raison est qu'une diminution de la conductivité dans un champ magnétique intense peut être supprimée plus sûrement.

Il subsiste encore de nombreux points obscurs dans le mécanisme dans lequel une diminution de la conductivité électrique dans un champ magnétique intense peut être supprimée en commandant la teneur en fer à 1 ppm en masse ou moins. Cependant, un mécanisme prévisible actuellement est considéré être le suivant. C'est-à-dire que le fer est susceptible d'être influencé par un champ magnétique intense étant donné que c'est un élément ferromagnétique et, par conséquent, lorsque le fer existe en la teneur de plus de 1 ppm en masse, une influence exercée sur la conductivité augmente, et ainsi la conductivité dans un champ magnétique intense peut diminuer. Lorsque la teneur en fer est de 0,1 ppm, une influence due au matériau ferromagnétique peut être exclue presque complètement. Cependant, ce mécanisme prévisible ne limite pas l'étendue de la présente invention.

Le Ni et le Co sont connus en tant qu'éléments ferromagnétiques autres que le fer. Cependant, étant donné que ces éléments sont facilement retirés dans un processus connu pour une purification élevée de l'aluminium, la valeur numérique de la teneur n'a pas d'importance.

Cependant, les teneurs de ces Ni et Co sont également de préférence de 1 ppm ou moins, et plus préférablement de 0,1 ppm ou moins.

5 La pureté de l'aluminium peut être définie dans certains procédés. Par exemple, elle peut être déterminée par la mesure de la teneur en aluminium. Cependant, il est préférable que la pureté de l'aluminium soit déterminée en mesurant la teneur (% en masse) des 33 éléments qui suivent contenus en tant qu'impuretés dans l'aluminium et en soustrayant le total de ces teneurs de 100 %, de manière à déterminer la pureté de l'aluminium avec une précision élevée d'une manière relativement simple.

10 Ici, les 33 éléments contenus en tant qu'impuretés sont le lithium (Li), le béryllium (Be), le bore (B), le sodium (Na), le magnésium (Mg), le silicium (Si), le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le gallium (Ga), l'arsenic (As), le zirconium (Zr), le molybdène (Mo), l'argent (Ag), le cadmium (Cd), l'indium (In), l'étain (Sn), l'antimoine (Sb), le baryum (Ba), le lanthane (La), le cérium (Ce), le platine (Pt), le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le bismuth (Bi).

20 Les teneurs de ces éléments peuvent être déterminées, par exemple, par spectrométrie de masse à décharge lumineuse.

(2) Procédé de purification

25 Cet aluminium à pureté élevée peut être obtenu en utilisant n'importe quel procédé de purification (de raffinage). Certains procédés de purification pour obtenir de l'aluminium à pureté élevée selon la présente invention sont illustrés ci-dessous. Cependant, le procédé de purification n'est pas limité à ces procédés bien entendu.

30 Processus d'électrolyse à trois couches

Il est possible d'utiliser, en tant que l'un des procédés d'obtention de l'aluminium à pureté élevée, un processus d'électrolyse à trois couches dans lequel de l'aluminium disponible dans le commerce ayant une pureté relativement faible (par exemple, avec une qualité spéciale 1 d'une pureté de 99,9 % comme spécifié dans la norme JIS-H2102) est chargé dans une couche d'alliage d'Al et de Cu et est utilisé en tant qu'anode dans un état fondu, et un bain électrolytique contenant du fluorure d'aluminium et du fluorure de baryum dans celui-ci est agencé sur celle-ci, et ainsi de l'aluminium à pureté élevée est produit sur une cathode.

45 Dans le processus d'électrolyse à trois couches, de l'aluminium ayant une pureté de 99,999 % en masse ou plus peut être principalement obtenu. Il est possible de réduire la teneur en fer dans l'aluminium à 1 ppm en masse ou moins, relativement facilement.

Processus de solidification unidirectionnelle

Par exemple, un processus de solidification unidirectionnelle peut être utilisé de manière à augmenter davantage la pureté de l'aluminium à pureté élevée obtenu par le processus d'électrolyse à trois couches.

La teneur en Fe et les teneurs respectives en Ti, V, Cr et Zr peuvent être diminuées de manière sélective par le processus de solidification unidirectionnelle.

On savait que le processus de solidification unidirectionnelle est, par exemple, un procédé dans lequel l'aluminium est fondu dans un tube de four en utilisant un four tubulaire du type à déplacement de corps de four et solidifié ensuite de manière unidirectionnelle à partir de l'extrémité en sortant un corps de four d'un tube de four, et que les teneurs en les éléments respectifs Ti, V, Cr et Zr augmentent de manière sélective du côté de l'extrémité de lancement de la solidification, et la teneur en Fe augmente également de manière sélective du côté de l'extrémité d'achèvement de la solidification (côté opposé à l'extrémité de lancement de la solidification). Par conséquent, il devient possible de diminuer sûrement les teneurs en les éléments respectifs Fe, et Ti, V, Cr et Zr en coupant les deux côtés d'extrémité de lancement de la solidification et d'extrémité d'achèvement de la solidification du lingot obtenu. Il peut être déterminé quelle partie spécifique du lingot obtenu par le processus de solidification unidirectionnelle doit être coupée en analysant les teneurs en les éléments à des intervalles appropriés le long d'une direction de solidification de sorte que seule une partie, dans laquelle la teneur totale des teneurs en Fe, et en Ti, V, Cr et Zr est suffisamment diminuée, soit autorisée à subsister.

Il n'y a aucune limitation particulière quant à l'ordre de la mise en œuvre de la purification par le processus d'électrolyse à trois couches et de la purification par le processus de solidification unidirectionnelle. Habituellement, la purification est réalisée par le processus d'électrolyse à trois couches, et ensuite la purification est réalisée par le processus de solidification unidirectionnelle. La purification par le processus d'électrolyse à trois couches et la purification par le processus de solidification unidirectionnelle peuvent être mises en œuvre, par exemple, alternativement et de manière répétée, ou l'une quelconque des purifications ou les deux peuvent être mises en œuvre de manière répétée, respectivement. Il est particulièrement préféré que la purification par le processus de solidification unidirectionnelle soit mise en œuvre de manière répétée.

De cette manière, de l'aluminium ayant une pureté de 99,9999 % en masse ou plus peut être obtenu en utilisant le processus d'électrolyse à trois couches en combinaison avec le processus de solidification unidirectionnelle. Il est également possible de réduire la teneur en fer dans l'aluminium à 1 ppm en masse ou moins, et plus préférentiellement à 0,1 ppm en masse ou moins d'une manière relativement facile.

Processus de fusion de zone

En outre, un processus de fusion de zone peut être utilisé de manière à obtenir de l'aluminium ayant une pureté élevée, par exemple, une pureté de 99,99998 % en masse ou plus. Lorsque le processus de fusion de zone est utilisé de manière appropriée, la teneur en fer dans l'aluminium peut être réduite à 1 ppm en masse ou moins, et plus préférentiellement à 0,1 ppm en masse ou moins, plus sûrement.

En particulier, il est efficace d'utiliser un procédé de purification de l'aluminium par le processus de fusion de zone inventé par les présents inventeurs (un procédé décrit dans la demande de brevet japonais n° 2010-064544).

Afin d'éviter la diffusion d'impuretés dans l'aluminium chauffé lors du retrait des impuretés de l'aluminium par un processus de purification par fusion de zone, il est préféré qu'une couche d'alumine soit formée à l'avance sur une surface d'un bateau dans lequel l'aluminium est placé, et également que la purification par fusion de zone soit effectuée dans le vide sous une pression de 3×10^{-5} Pa ou moins, et plus préférentiellement de 3×10^{-6} Pa à 2×10^{-5} Pa, de manière à séparer sûrement les impuretés de l'aluminium fondu.

Il est préférable d'effectuer un prétraitement, dans lequel une couche superficielle d'une matière première à base d'aluminium à soumettre à la purification par fusion de zone est dissoute et retirée à l'avance, avant que la purification par fusion de zone soit effectuée. Il n'y a aucune limitation particulière quant au procédé de prétraitement, et divers traitements utilisés dans le domaine technique pertinent peuvent être utilisés de manière à retirer la couche superficielle de la matière première à base d'aluminium.

Des exemples du prétraitement comprennent un traitement à l'acide, un traitement de polissage électrolytique et similaire.

Le bateau mentionné ci-dessus à utiliser dans le processus de purification par fusion de zone est de préférence un bateau en graphite, et est de préférence cuit dans un gaz inerte ou un vide après la formation de la

couche d'alumine mentionnée ci-dessus.

La largeur de la section de fusion où l'aluminium est fondu pendant la purification par fusion de zone est de préférence ajustée à $w_{Al} \times 1,5$ ou plus et $w_{Al} \times 6$ ou moins sur la base d'une taille en coupe transversale w_{Al} de la matière première à base d'aluminium.

Une matière première à base d'aluminium à utiliser dans la purification est obtenue en utilisant le processus d'électrolyse à trois couches en combinaison avec le processus de solidification unidirectionnelle et, par exemple, de l'aluminium à pureté élevée ayant une pureté de 99,9999 % en masse ou plus est de préférence utilisé.

Dans le processus de fusion de zone, par exemple, la section de fusion est déplacée d'une extrémité d'un aluminium brut vers l'autre extrémité en déplaçant une bobine haute fréquence pour un chauffage haute fréquence, et ainsi l'aluminium brut entier peut être soumis à la purification par fusion de zone. Parmi les composants d'élément métallique d'impureté, les composants péritectiques (Ti, V, Cr, As, Se, Zr et Mo) ont tendance à être concentrés dans la section de lancement de fusion et les composants eutectiques (26 éléments en conséquence du retrait des 7 éléments péritectiques des 33 éléments d'impureté mentionnés ci-dessus) ont tendance à être concentrés dans la section d'achèvement de fusion, et ainsi un aluminium à pureté élevée peut être obtenu dans la région dans laquelle les deux extrémités de la matière première à base d'aluminium sont retirées.

Après le déplacement de la section de fusion dans les limites d'une distance prédéterminée, comme une distance d'une extrémité à l'autre extrémité dans une direction longitudinale d'une matière première à base d'aluminium, le chauffage haute fréquence est achevé et la section de fusion est solidifiée. Après la solidification, un matériau à base d'aluminium est coupé (par exemple, les deux extrémités sont coupées) pour obtenir un matériau à base d'aluminium à pureté élevée purifié.

Lorsqu'une pluralité de matières premières à base d'aluminium sont agencées dans une direction longitudinale (dans une direction de déplacement de la section de fusion), il est préférable que les matières premières à base d'aluminium dans une direction longitudinale soient mises en contact les unes avec les autres pour un traitement en tant que matière première à base d'aluminium dans une direction longitudinale, et ensuite que la section de fusion soit déplacée d'une extrémité (c'est-à-dire l'une des deux extrémités dans lesquelles des matières premières à base d'aluminium contiguës ne sont pas présentes dans une direction longitudinale parmi les extrémités de la pluralité de matières premières à

base d'aluminium) à l'autre extrémité (c'est-à-dire l'autre des deux extrémités dans lesquelles des matières premières à base d'aluminium contiguës ne sont pas présentes dans une direction longitudinale parmi les extrémités de la pluralité de matières premières à base d'aluminium).

5

La raison est que les extrémités de la matière première à base d'aluminium en contact l'une avec l'autre sont unies pendant la fusion de zone, et ainsi un long matériau à base d'aluminium peut être obtenu.

- 10 Comme mentionné ci-dessus, après la fusion de zone (la purification par fusion de zone) d'une extrémité à l'autre extrémité de la matière première à base d'aluminium, la fusion de zone peut être répétée de nouveau d'une extrémité à l'autre extrémité. Le nombre de répétitions (nombre de passages) est habituellement de 1 ou plus et de 20 ou moins. Même si le
- 15 nombre de passages est supérieur à la plage ci-dessus, une amélioration de l'effet de purification est restrictive.

- Afin de retirer réellement les 7 éléments péritectiques, le nombre de passages est de préférence de 3 ou plus, et plus préférentiellement de 5 ou
- 20 plus. Lorsque le nombre de passages est inférieur à la plage ci-dessus, les 7 éléments péritectiques sont moins susceptibles d'être déplacés, et ainsi un effet de purification suffisant n'est pas obtenu.

- La raison est la suivante. Lorsqu'une pluralité de matières premières à
- 25 base d'aluminium sont agencées en contact les unes avec les autres dans une direction longitudinale, lorsque le nombre de passages est inférieur à 3, une forme (particulièrement, une taille en hauteur) de l'aluminium purifié après unification devient non uniforme, et ainsi la largeur de fusion peut parfois varier pendant la purification et une purification uniforme est
- 30 moins susceptible d'être obtenue.

(3) Procédé de formage

- Le lingot de l'aluminium à pureté élevée obtenu par le procédé de purification mentionné ci-dessus est formé en une forme souhaitée en
- 35 utilisant divers procédés.

Le procédé de formage sera présenté ci-dessous. Cependant, le procédé de formage n'est pas limité à celui-ci.

- 40 **Laminage**
Lorsqu'un conducteur thermique à obtenir est une plaque ou un fil, le laminage est un procédé de formage efficace.

- Le laminage peut être effectué en utilisant un procédé classique, par
- 45 exemple, un procédé dans lequel un lingot passe à travers une paire de

cylindres en s'interposant dans l'espace entre ces cylindres tandis qu'une pression est appliquée. Il n'y a aucune limitation particulière quant aux techniques et aux conditions spécifiques (la température des matériaux et des cylindres, le temps de traitement, le rapport de réduction, etc.) dans le cas du laminage, et ces techniques et conditions spécifiques peuvent être fixées de manière appropriée à moins que les effets de la présente invention ne soient détériorés.

Il n'y a aucune limitation particulière quant à la taille de la plaque et du fil à obtenir finalement par laminage. Quant à une taille préférable, l'épaisseur est de 0,1 mm à 3 mm dans le cas de la plaque, ou le diamètre est de 0,1 mm à 3 mm dans le cas du fil.

Lorsque l'épaisseur est inférieure à 0,1 mm, des caractéristiques de conduction suffisantes nécessaires en tant que conducteur thermique peuvent parfois être moins susceptibles d'être obtenues étant donné qu'une section transversale diminue. Par contre, lorsque l'épaisseur est supérieure à 3 mm, il peut parfois devenir difficile de réaliser une déformation en utilisant la flexibilité. Lorsque l'épaisseur est de 0,1 mm à 3 mm, un avantage est obtenu en ce que la manipulation est facilitée, par exemple, et le matériau peut être agencé sur une surface latérale d'un récipient incurvé en utilisant la flexibilité.

Bien entendu, la forme qui peut être obtenue par laminage n'est pas limitée à la plaque ou au fil et, par exemple, une forme de tuyau et une forme en H peuvent être obtenues par laminage.

Le laminage peut être un laminage à très haute température ou un laminage à chaud dans lesquels un lingot est chauffé à l'avance et ensuite le laminage est effectué dans un état où il est amené à une température supérieure à la température ambiante, ou peut être un laminage à froid dans lequel le lingot n'est pas chauffé à l'avance. En variante, un laminage à très haute température ou un laminage à chaud peut être utilisé en combinaison avec un laminage à froid.

Dans le cas du laminage, il est également possible de couler ou de couper le matériau en une forme souhaitée à l'avance. Dans le cas d'une coulée, un procédé classique peut être utilisé, mais sans y être limité, par exemple, un procédé dans lequel de l'aluminium à pureté élevée est chauffé et fondu pour former un métal fondu et le métal fondu à base d'aluminium à pureté élevée obtenu est solidifié par un refroidissement dans un moule. Par ailleurs, il n'y a aucune limitation particulière quant aux conditions ou similaire dans le cas d'une coulée. La température de chauffage est habituellement de 700 à 800 °C, et un chauffage et une fusion sont habituellement effectués dans le vide ou dans une atmosphère

de gaz inerte (azote gazeux, argon gazeux, etc.) dans un creuset tel qu'un creuset en graphite.

Procédé de formage autre que le laminage

- 5 Un tréfilage ou une extrusion peuvent être effectués en tant que procédé de formage autre que le laminage. Il n'y a aucune limitation quant à la forme obtenue par tréfilage ou extrusion. Par exemple, un tréfilage ou une extrusion est approprié pour obtenir un fil ayant une section transversale circulaire.

10

Une forme de fil souhaitée peut être obtenue par laminage avant tréfilage pour obtenir un fil laminé (tige de fil laminée) et ensuite par tréfilage du fil laminé.

- 15 La section transversale du fil obtenu n'est pas limitée à un cercle et le fil peut avoir une section transversale non circulaire, par exemple, une section transversale ovale ou carrée.

- 20 La forme souhaitée peut également être obtenue en découpant le lingot, excepté pour le tréfilage ou l'extrusion.

(4) Recuit

- 25 En outre, l'article formé de la présente invention obtenu par le procédé de formage ci-dessus tel qu'un laminage peut, en option, être soumis à un traitement de recuit. Il est possible de retirer une contrainte, qui peut être habituellement parfois générée dans le cas de la découpe d'un matériau à former à partir du lingot, ou de formage, en le soumettant à un traitement de recuit.

- 30 Il n'y a aucune limitation particulière quant aux conditions du traitement de recuit, et un procédé de maintien à 400 à 600 °C pendant une ou plusieurs heures est préférable.

- 35 Lorsque la température est inférieure à 400 °C, une contrainte (dislocation) incluse dans le lingot n'est pas suffisamment diminuée pour la raison suivante. Etant donné que la contrainte (dislocation) sert de facteur pour améliorer la résistivité électrique, d'excellentes caractéristiques de conduction peuvent parfois ne pas être présentées. Lorsque la température de traitement thermique est supérieure à 600 °C, une solution d'impuretés dans un solide, en particulier une solution de fer dans une matrice apparaît. Etant donné que le fer en solution dans un solide a un grand effet d'amélioration de la résistivité électrique, les caractéristiques de conduction peuvent parfois se détériorer.
- 40

Plus préférablement, la température est maintenue à 430 à 550 °C pendant une ou plusieurs heures pour la raison suivante.

5 Lorsque la température est dans la plage ci-dessus, une contrainte peut être suffisamment retirée et également le fer existe en tant que composé intermétallique avec l'aluminium sans être en solution dans un solide dans la matrice.

10 Les raisons suivantes sont également illustrées.

En tant que composé intermétallique de fer et d'aluminium, par exemple, une pluralité de types tels que Al_6Fe , Al_3Fe et Al_mFe ($m \approx 4,5$) sont connus. Il est considéré que la majeure partie (par exemple, 50 % ou plus, et de préférence 70 % ou plus en termes de rapport de volume) d'un
15 composé intermétallique de fer et d'aluminium, qui existe dans un matériau à base d'aluminium à pureté élevée obtenu après recuit dans une plage de température (430 à 550 °C), consiste en Al_3Fe .

20 Cet Al_3Fe a pour avantage qu'il exerce à peine une influence négative sur la conductivité, même dans le cas où il existe en tant que précipité.

L'existence d' Al_3Fe et le rapport de volume de celui-ci peuvent être confirmés et mesurés par dissolution d'une matrice (matériau de base) en utilisant un solvant chimique, et une collecte par filtration, suivie d'une
25 observation du résidu collecté par filtration en utilisant un microscope électronique analytique (TEM analytique) et une analyse supplémentaire.

Le conducteur thermique selon la présente invention peut être composé uniquement de l'aluminium à pureté élevée mentionné ci-dessus ayant
30 une pureté de 99,999 % en masse ou plus et peut contenir la partie autre que l'aluminium à pureté élevée, par exemple, un revêtement de protection de manière à communiquer diverses fonctions.

Bien qu'un conducteur thermique pour refroidir un aimant supraconducteur soit illustré en tant qu'applications spécifiques du
35 conducteur thermique selon la présente invention, l'application spécifique n'est pas limitée à cela et le conducteur thermique selon la présente invention peut être utilisé en tant que conducteurs thermiques pour diverses applications utilisées à faible température (77 K ou moins) dans
40 un champ magnétique intense (1 T ou plus), par exemple, des conducteurs thermiques utilisés pour refroidir des échantillons à mesurer en RMN.

Exemples

L'exemple 1 (pureté de 99,999 % en masse ou plus, 5N-Al), l'exemple 2 (pureté de 99,9999 % en masse ou plus, 6N-Al) et l'exemple 3 (pureté de 99,99998 % en masse ou plus, 6N8-Al), dont les détails sont présentés ci-dessous, ont été produits en tant qu'exemples d'échantillons, et ensuite la
5 résistivité (résistivité électrique spécifique) a été mesurée.

L'exemple comparatif 1 (4N-Al) en tant qu'aluminium ayant une pureté de niveau 4N, et l'exemple comparatif 2 (3N-Al) en tant qu'aluminium ayant une pureté de niveau 3N sont montrés ci-dessous en tant qu'exemples
10 comparatifs. La résistivité des exemples comparatifs 1 et 2 a été déterminée par calcul.

A des fins de comparaison avec le cuivre, un échantillon de cuivre ayant une pureté de niveau 5N a été préparé et ensuite la résistivité a été
15 mesurée en tant qu'exemple comparatif 3.

Quant au cuivre, des données de la littérature ont été utilisées en tant qu'exemple comparatif. L'exemple comparatif 4 est un échantillon de cuivre ayant une pureté de niveau 4N, l'exemple comparatif 5 est un
20 échantillon de cuivre ayant une pureté de niveau 5N, et l'exemple comparatif 6 est un échantillon de cuivre ayant une pureté de niveau 6N.

(1) Production d'aluminium à pureté élevée
D'abord, le procédé pour produire de l'aluminium à pureté élevée utilisé
25 dans les exemples 1 à 3 est présenté ci-dessous.

Exemple 1

Un aluminium disponible dans le commerce ayant une pureté de 99,92 % en masse a été purifié par le processus d'électrolyse à trois couches pour
30 obtenir de l'aluminium à pureté élevée ayant une pureté de 99,999 % en masse ou plus et une teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins.

Spécifiquement, un aluminium disponible dans le commerce (99,92 % en masse) a été chargé dans une couche d'alliage d'Al et de Cu et la
35 composition d'un bain électrolytique a été ajustée à 41 % de AlF_3 – 35 % de BaF_2 – 14 % de CaF_2 – 10 % de NaF. De l'électricité a été délivrée à 760 °C et l'aluminium à pureté élevée déposé d'un côté de cathode a été collecté.

40 Les teneurs des éléments respectifs dans cet aluminium à pureté élevée ont été analysées par spectrométrie de masse à décharge lumineuse (en utilisant le "VG9000", fabriqué par THERMO ELECTRON Co., Ltd) pour obtenir les résultats montrés dans le tableau 1.

45 Exemple 2

L'aluminium à pureté élevée obtenu par le processus d'électrolyse à trois couches mentionné ci-dessus a été purifié par solidification unidirectionnelle pour obtenir un aluminium à pureté élevée ayant une pureté de 99,9999 % en masse ou plus et une teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins.

Spécifiquement, 2 kg de l'aluminium à pureté élevée obtenu par le processus d'électrolyse à trois couches ont été placés dans un creuset (de dimensions intérieures : 65 mm de large x 400 mm de long x 35 mm de haut) et le creuset a été logé à l'intérieur d'un tube de four (réalisé en quartz, 100 mm de diamètre intérieur x 1.000 mm de long) d'un four tubulaire de type à transfert de corps de four. L'aluminium à pureté élevée a été fondu en commandant un corps de four (creuset) à 700 °C dans une atmosphère de vide de 1×10^{-2} Pa, et solidifié ensuite de manière unidirectionnelle à partir de l'extrémité en sortant le corps de four du tube de four à une vitesse de 30 mm/h. Après une coupe de la position qui est à 50 mm de l'extrémité de lancement de la solidification dans une direction de longueur à la position qui est à 150 mm de l'extrémité de lancement de la solidification, un aluminium à pureté élevée massif mesurant 65 mm en largeur x 100 mm en longueur x 30 mm en épaisseur a été obtenu.

Les teneurs des éléments respectifs dans cet aluminium à pureté élevée ont été analysées par spectrométrie de masse à décharge lumineuse de la manière décrite ci-dessus pour obtenir les résultats montrés dans le tableau 1.

Exemple 3

Un aluminium à pureté élevée ayant une pureté de 99,99998 % en masse ou plus et la teneur en fer de 0,1 ppm ou moins a été obtenu par le processus de fusion de zone suivant.

Après une découpe en un prisme quadrangulaire mesurant environ 18 mm x 18 mm x 100 mm ou en une forme similaire à partir du lingot d'aluminium 6N obtenu par le processus de solidification unidirectionnelle mentionné ci-dessus, et un décapage acide ensuite avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20 % préparée par dilution dans une eau pure pendant 3 heures, une matière première à base d'aluminium a été obtenue.

En utilisant cette matière première à base d'aluminium, un processus de fusion de zone a été effectué par le procédé suivant.

Un bateau en graphite a été placé à l'intérieur d'une chambre à vide (un tube de quartz de 50 mm de diamètre extérieur, 46 mm de diamètre

intérieur, 1.400 mm de longueur) d'un appareil de purification par fusion de zone. Une poudre d'alumine à pureté élevée de la série AKP (pureté : 99,99 %) fabriquée par Sumitomo Chemical Company, Limited a été appliquée à la partie, dans laquelle la matière première est placée, du
5 bateau en graphite tout en appliquant une pression pour former une couche d'alumine.

Le bateau en graphite a été cuit par chauffage haute fréquence sous vide. La cuisson a été effectuée par chauffage dans un vide de 10^{-5} à 10^{-7} Pa en
10 utilisant une bobine de chauffage haute fréquence (nombre d'enroulements de bobine de chauffage : 3, diamètre intérieur de 70 mm, fréquence d'environ 100 KHz) utilisée pour la fusion de zone, et avec un déplacement d'une extrémité à l'autre extrémité du bateau à une vitesse de 100 mm/h, chauffant de ce fait séquentiellement le bateau en graphite
15 entier.

Les 9 matières premières à base d'aluminium mentionnées ci-dessus d'un poids total d'environ 780 g ont été agencées sur la partie (mesurant 20 mm x 20 mm x 1000 mm), dans laquelle les matières premières sont
20 placées, prévue dans le bateau en graphite. Les matières premières à base d'aluminium ont été agencées sous la forme d'un prisme quadrangulaire consistant en les 9 matières premières (taille en coupe transversale w des matières premières à base d'aluminium = 18 mm, longueur L = 900 mm, c'est-à-dire $L = w \times 50$).

25 Après enfermement hermétique à l'intérieur d'une chambre, un vide a été effectué par une pompe turbo-moléculaire et une pompe rotative à joint d'huile jusqu'à ce que la pression ait atteint 1×10^{-5} Pa ou moins. Ensuite, une extrémité de la matière première à base d'aluminium dans une
30 direction longitudinale a été chauffée et fondue en utilisant une bobine de chauffage haute fréquence (bobine haute fréquence) pour former une section de fusion.

La sortie de la source de puissance haute fréquence (fréquence : 100 KHz, sortie maximum : 5 kW) a été ajustée de sorte que la largeur de fusion de
35 la section de fusion devienne d'environ 70 mm. Ensuite, la bobine haute fréquence a été déplacée à une vitesse de 100 mm par heure, déplaçant de ce fait la section de fusion d'environ 900 mm. A cet instant, la pression dans la chambre était de 5×10^{-6} à 9×10^{-6} Pa. La température de la
40 section de fusion a été mesurée avec un thermomètre par rayonnement. En conséquence, elle était de 660 °C à 800 °C.

Ensuite, la sortie haute fréquence a été graduellement diminuée, solidifiant de ce fait la section de fusion.
45

- La bobine haute fréquence a été déplacée vers la position de lancement de la fusion (position à laquelle la section de fusion a été formée en premier) et la matière première à base d'aluminium a été chauffée et fondue de nouveau à la position de lancement de la fusion pour former
- 5 une section de fusion tout en maintenant le vide à l'intérieur de la chambre. La purification par fusion de zone a été répétée en déplaçant cette section de fusion. Au moment auquel une purification par fusion de zone a été effectuée trois fois (3 passages) au total à une largeur de fusion d'environ 70 mm et une vitesse de déplacement de 100 mm/h de la
- 10 section de fusion, la forme de la section de lancement de la fusion à la section d'achèvement est devenue presque uniforme, et la forme uniforme a été maintenue par la suite (pendant les 7 passages mentionnés ci-dessous).
- 15 Ensuite, une purification par fusion de zone a été effectuée en 7 passages à une largeur de fusion d'environ 50 mm et une vitesse de déplacement de 60 mm/h de la section de fusion. La largeur de fusion était de $w \times 2,8$ à $w \times 3,9$ sur la base d'une taille en coupe transversale w de la matière première à base d'aluminium à purifier.
- 20 Après 10 passages au total, la chambre a été ouverte à l'air atmosphérique et ensuite l'aluminium a été retiré pour obtenir un aluminium purifié d'une longueur d'environ 950 mm.
- 25 L'aluminium obtenu a été découpé et une analyse des composants par spectrométrie de masse à décharge lumineuse a été effectuée de la manière décrite ci-dessus. Les résultats sont montrés dans le tableau 1.

Tableau 1

30 Unité : ppm en masse

	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple 1	Exemple 1	Exemple 3
Li	0,016		<0,001	<0,001	<0,001
Be	0,042		<0,001	<0,001	<0,001
B	1,5	2,8	0,019	0,007	0,001
Na	1,4		0,012	0,001	0,001
Mg	5,2	0,1	0,48	0,10	0,001
Si	200	25	2,3	0,34	0,003
K	<0,001		0,013	0,008	0,008
Ca	1,3		0,002	0,002	0,003
Ti	29	0,7	0,060	0,027	0,031
V	53	2,2	0,023	0,027	0,023
Cr	3,9	2,1	0,025	0,026	0,022

Mn	2,1	2,1	0,007	0,004	0,006
Fe	230	12	0,60	0,089	0,001
Ni	0,19		0,018	0,004	0,001
Co	13	0,3	<0,001	<0,001	<0,001
Cu	0,72	1	1,1	0,14	0,016
Zn	13	7	0,22	0,002	0,001
Ga	93	12	0,006	0,001	0,001
As	0,023		0,029	0,001	0,001
Zr	4,8		0,023	0,030	0,036
Mo	0,35		<0,001	<0,003	<0,004
Ag	1,1		<0,001	<0,001	<0,001
Cd	<0,001		0,002	0,002	0,002
In	0,009		<0,001	<0,001	<0,001
Sn	1,1		0,001	0,001	0,002
Sb	<0,001		<0,001	<0,001	<0,001
Ba	0,004		<0,001	<0,001	<0,001
La	0,038		0,045	0,001	0,001
Ce	0,095		0,17	0,001	0,001
Pt	<0,001		0,002	0,001	0,001
Hg	<0,001		0,001	0,003	0,002
Pb	1,9		0,004	0,001	0,001
Bi	<0,001		0,001	0,001	0,001
Total	669	67	<5,4	<8,3	<0,18

Ensuite, les aluminiums à pureté élevée ainsi obtenus des exemples 1 à 3 ont été respectivement découpés pour obtenir des matériaux pour un tréfilage mesurant chacun 6 mm de largeur x 6 mm d'épaisseur x 100 mm de longueur. Afin de retirer les éléments de contamination dus à la découpe d'une surface du matériau pour un tréfilage, un décapage acide a été appliqué en utilisant un acide préparé dans un rapport (acide chlorhydrique:eau pure = 1:1) pendant 1 heure, suivi d'un lavage à l'eau courante pendant plus de 30 minutes.

10

Le matériau obtenu pour un tréfilage a été étiré à un diamètre de 0,5 mm par laminage en utilisant des cylindres à gorges et par tréfilage. L'échantillon obtenu par tréfilage a été fixé à un montage en quartz, maintenu dans le vide à 500 °C pendant 3 heures et ensuite refroidi dans le four pour obtenir un échantillon pour la mesure de résistivité.

15

En outre, un cuivre à pureté élevée disponible dans le commerce ayant une pureté de niveau 5N (fabriqué par NewMet Koch, 99,999 % de Cu, 0,5 mm de diamètre) en tant qu'échantillon de l'exemple comparatif 3 a été fixé à un montage en quartz, lavé avec un solvant organique,

20

maintenu dans le vide à 500 °C pendant 3 heures et ensuite refroidi dans un four pour obtenir un échantillon pour la mesure de résistivité.

(2) Déduction de résistivité

5

Mesure de résistivité

En ce qui concerne les échantillons des exemples 1 à 3 et de l'exemple comparatif 3, la résistivité a été réellement mesurée.

10 Après immersion de l'échantillon obtenu dans l'hélium liquide (4,2 K), la résistivité a été mesurée en modifiant le champ magnétique à appliquer à l'échantillon d'une densité de flux magnétique de 0 T (un champ magnétique n'a pas été appliqué) à une densité de 15 T, en utilisant le procédé à quatre fils.

15

Le champ magnétique a été appliqué dans une direction parallèle à une direction longitudinale de l'échantillon.

Calcul de résistivité

20 En relation avec l'exemple comparatif 1 et l'exemple comparatif 2 avec la composition montrée dans le tableau 1, un calcul a été effectué en utilisant l'équation (4) suivante présentée dans la littérature : R. J. Corruccini, NBS Technical Note, 218 (1964). Dans l'équation (4), $\Delta\rho_H$ est une quantité d'une augmentation de résistivité dans le champ magnétique.

25 ρ_{RT} est la résistivité à température ambiante lorsque le champ magnétique n'est pas appliqué, et a été fixée à 2753 nΩcm étant donné qu'elle peut être traitée en tant que valeur presque donnée de l'aluminium à pureté élevée ayant une pureté de 3N ou plus. ρ est la résistivité à 4,2 K lorsque le champ magnétique n'est pas appliqué et qui varie largement en fonction

30 de la pureté. Par conséquent, les valeurs expérimentales suivantes ont été utilisées : 9,42 nΩcm (RRR = 285) dans du 4N-Al et 117 nΩcm (RRR = 23) dans du 3N-Al. Ces équations sont obtenues dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à une direction longitudinale de l'échantillon. Cependant, étant donné que des équations similaires dans le

35 cas où le champ magnétique est parallèle à une direction longitudinale de l'échantillon ne sont pas obtenues, ces équations ont été utilisées à des fins de comparaison. RRR est également appelé rapport de résistivité résiduelle et est un rapport entre la résistivité à 297 K et la résistivité à une température d'hélium (4,2 K).

40

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho} = \frac{H_*^2(1 + 0.00177H_*)}{(1.8 + 1.6H_* + 0.53H_*^2)} \quad (4)$$

45 où

$$H^* = H/100 \rho_{RT}/\rho_R$$

H = intensité du champ magnétique appliqué (Tesla)

ρ_{RT} = résistivité à température ambiante lorsque le champ magnétique n'est pas appliqué

- 5 ρ = résistivité lorsque le champ magnétique n'est pas appliqué

Citation de la littérature concernant la résistivité

En ce qui concerne les exemples comparatifs 4 à 6, la résistivité a été obtenue dans la littérature : Fujiwara S. et d'autres, Int. Conf. Process.

- 10 Mater. Prop., 1ère (1993), 909-912. Dans ces données de littérature, une relation entre la direction d'application du champ magnétique et la direction longitudinale de l'échantillon n'est pas décrite.

Les valeurs ainsi déduites de résistivité des exemples 1 à 3 et des

- 15 exemples comparatifs 1 à 6 sont montrées dans le tableau 2.

Tableau 2

	Résistivité ρ (n Ω cm)									
	0T	1T	2T	3T	4T	6T	8T	10T	12T	15T
Exemple 3	0,333	0,260	0,261	0,246	0,253	0,260	0,249	0,254	0,268	0,286
Exemple 2	0,353	0,294	0,292	0,298	0,297	0,303	0,307	0,318	0,328	0,384
Exemple 1	0,72	1,04	1,02	1,05	1,02	1,02	1,06	1,06	1,05	1,06
Exemple comparatif 2	9,42	16,8	20,5	22,4	23,6	24,9	25,7	26,3	26,8	27,3
Exemple comparatif 1	117	120	127	135	144	163	179	194	206	221
Exemple comparatif 3	1,57	3,58	4,73	5,4	5,8	6,4	6,7	7,0	7,2	7,4
Exemple comparatif 6	3	6,1	10	13	17	22	28	35	41	53
Exemple comparatif 5	3,3	7,3	11	14	18	24	30,5	35	41	53
Exemple comparatif 4	4,6	9	13	17	21	28	34	40	46	56,5

- 20 Comme cela est évident à partir du tableau 2, dans l'échantillon de l'exemple comparatif 2 correspondant à un conducteur thermique réalisé en aluminium classique (niveau 4N), la résistivité augmente alors que l'intensité du champ magnétique (densité de flux magnétique) augmente comparée au cas dans lequel le champ magnétique est absent (0 T), et la résistivité augmente d'environ 3 fois à 15 T.

25

Au contraire, dans les exemples 1 à 3, la résistivité est faible telle que d'un dixième ou moins comparée à celle de l'exemple comparatif 2 dans un état

dans lequel le champ magnétique est absent, et également l'augmentation de résistivité est faible même si le champ magnétique augmente.

5 Dans l'exemple 1 (niveau 5N), la résistivité à 15 T augmente légèrement (environ 1,5 fois) comparée au cas dans lequel le champ magnétique est absent, et il est évident que l'augmentation de la résistivité provoquée par le champ magnétique est faible comparée à celle de l'exemple comparatif 2.

10 Dans l'exemple 2 (niveau 6N), la résistivité augmente légèrement (de 10 %) même à 15 T comparée au cas dans lequel le champ magnétique est absent. Lorsque la densité de flux magnétique est dans une plage de 1 à 12 T, la valeur de la résistivité diminue comparée au cas dans lequel le champ magnétique n'est pas appliqué, et ainsi un effet de suppression de
15 magnétorésistance remarquable est présenté.

Quant à l'exemple 3 (niveau 6N8), la résistivité diminue comparée au cas dans lequel le champ magnétique est absent même à n'importe quelle densité de flux magnétique de 1 à 15 T, et ainsi un effet de suppression de
20 de magnétorésistance remarquable est présenté.

La figure 1 est un graphe montrant une relation entre l'indice de conductivité électrique et le champ magnétique appliqué (densité de flux magnétique). L'indice de conductivité électrique est un indice qui indique
25 l'amplitude de la conductivité électrique des échantillons respectifs sur la base de l'exemple comparatif 2 qui présente la résistivité dans un champ magnétique intense de l'aluminium ayant une pureté de 4N. A savoir, dans chaque densité de flux magnétique, l'indice de conductivité électrique est déterminé en divisant la valeur de la résistivité de l'exemple comparatif 2
30 par la valeur de la résistivité de chaque échantillon. Plus la valeur de cet indice est grande, plus les propriétés conductrices sous la densité de flux magnétique sont élevées comparées à l'échantillon de l'exemple comparatif 2.

L'indice de conductivité électrique de l'ordonnée a été indiqué par un logarithme étant donné que les échantillons des exemples présentent un
35 effet extrêmement remarquable.

Comme cela est évident à partir de la figure 1, les échantillons des exemples montrent que la conductivité est à peu près 13 à 28 fois
40 supérieure à celle de l'exemple comparatif 2 même dans le cas où le champ magnétique est absent. Alors que le champ magnétique est appliqué, la conductivité comparée à l'exemple comparatif 2 augmente. La conductivité est 16 fois (exemple 1) à 65 fois (exemple 3) plus élevée à 1 T, et la conductivité augmente davantage étant donné qu'elle est 26 fois
45 (exemple 1) à 96 fois (exemple 1) supérieur à 15 T.

Comme cela est évident à partir de la figure 1, l'un quelconque des échantillons de cuivre (exemples comparatifs 3 à 6) montre une courbe vers le bas à droite et, alors que l'intensité du champ magnétique augmente, l'effet de magnéto-résistance augmente comparé à celui de l'exemple comparatif 2. A savoir, il s'avère que, dans le cas du cuivre, une diminution de la conductivité du fait d'une magnéto-résistance ne peut pas être évitée même si la pureté est augmentée à un niveau 6N (comme cela est évident à partir du tableau 1, dans les échantillons des exemples comparatifs 3 à 6, la résistivité à 15 T augmente de 5 à 18 fois comparée à la résistivité dans le cas où le champ magnétique est absent), et que l'effet capable d'éviter une diminution de la conductivité dans le champ magnétique en augmentant la pureté à 99,999 % en masse ou plus, trouvé par les présents inventeurs, est particulier à l'aluminium.

La raison pour laquelle l'effet de suppression de magnéto-résistance par une purification élevée n'est pas présenté dans le cuivre mais est présenté dans l'aluminium n'est pas claire. Cependant, on a déduit qu'il est provoqué par une différence de facteur de résistivité électrique. A savoir, il est considéré qu'une résistivité électrique principale du cuivre à pureté élevée est la dispersion des électrons de conduction du fait des frontières des grains ou des dislocations, et le facteur de résistivité électrique varie légèrement par une purification élevée, et ainsi une magnéto-résistance varie également légèrement. D'autre part, un facteur de résistivité électrique principal de l'aluminium à pureté élevée est la dispersion d'électrons de conduction par des atomes d'impureté, et le facteur de résistivité électrique est diminué par une purification élevée. Par conséquent, il est considéré que d'excellentes caractéristiques telles qu'une faible augmentation de résistivité électrique dans le champ magnétique peuvent être présentées dans l'aluminium ayant une pureté de 5N ou plus. Cependant, ce mécanisme prévisible ne limite pas l'étendue de la présente invention.

Ensuite, la conductivité thermique de chaque échantillon a été calculée à partir des résultats du tableau 2.

Les résultats du tableau 2 et les résultats du rapport de résistivité résiduelle RRR calculé par l'équation (3) mentionnée ci-dessus sont montrés dans le tableau 3. La valeur (c'est-à-dire, la résistivité à 4,2 K dans le tableau 2 a été utilisée en tant que ρ_T de l'équation (3). Comme mentionné ci-dessus, ρ_{297K} est à peine influencé par la pureté et le champ magnétique appliqué de l'extérieur dans le cuivre et l'aluminium, et est presque constant et peut être traité en tant que valeur donnée dans les métaux de pureté élevée. Par conséquent, 2.753 nΩcm a été utilisé en

tant que ρ_{297K} de l'aluminium et 1.500 n Ω cm a été utilisé en tant que ρ_{297K} du cuivre.

Tableau 3

	RRR									
	0T	1T	2T	3T	4T	6T	8T	10T	12T	15T
Exemple 3	8256	10582	10558	11208	10861	10606	11057	10828	10281	9631
Exemple 2	7795	9358	9439	9238	9272	9099	8980	8653	8386	7165
Exemple 1	3829	2642	2707	2630	2697	2688	2606	2609	2627	2592
Exemple comparatif 2	292	164	134	123	117	111	107	105	103	101
Exemple comparatif 1	24	23	22	20	19	17	15	14	13	12
Exemple comparatif 3	957	419	317	279	257	235	223	215	209	202
Exemple comparatif 6	500	246	150	115	88	68	54	43	37	28
Exemple comparatif 5	455	205	136	107	83	63	49	43	37	28
Exemple comparatif 4	326	167	115	88	71	54	44	38	33	27

5

Ensuite, la conductivité thermique a été calculée en utilisant la valeur de RRR dans le tableau 3, et les équations (1) et (2).

10 La figure 2 est un graphe montrant une relation entre la conductivité thermique et le champ magnétique appliqué (densité de flux magnétique).

Comme cela est évident à partir de la figure 2, lorsque l'intensité du champ magnétique intense dans tous les exemples comparatifs, comprenant l'exemple comparatif 2 correspondant à un conducteur thermique réalisé en un aluminium classique (niveau 4N) et l'exemple comparatif 6 correspondant à un conducteur thermique réalisé en un cuivre classique (niveau 6N) augmente, la conductivité thermique diminue. A la densité de flux magnétique de 15 T, la conductivité thermique n'est qu'à 1.238 W/m/K même dans le cas de l'exemple comparatif 3 qui présente la conductivité thermique la plus élevée parmi les exemples comparatifs.

Au contraire, dans les exemples 1 à 3, une diminution de la conductivité thermique est évitée même si l'intensité du champ magnétique augmente.

25

Dans l'exemple 1, la conductivité thermique est stable jusqu'à 15 T après une diminution à 1 T, et une conductivité thermique élevée (d'environ 9.500 W/m/K) est présentée même à 15 T.

Dans l'exemple 2, la conductivité thermique augmente dans une plage de 1 T à 12 T comparée au cas dans lequel le champ magnétique n'est pas appliqué, et une conductivité thermique élevée (d'environ 25.000 W/m/K) est présentée même à 15 T.

5

Dans l'exemple 3, la conductivité thermique augmente dans une plage de 1 T à 15 T comparée au cas dans lequel le champ magnétique n'est pas appliqué, et une conductivité thermique très élevée (d'environ 33.000 W/m/K) est présentée même à 15 T.

10

En utilisant la conductivité thermique ainsi obtenue, une différence de température, générée aux deux extrémités de l'échantillon lorsqu'une extrémité de l'échantillon est reliée à un réfrigérateur et qu'une entrée de chaleur est appliquée à l'autre extrémité, a été calculée.

15

Plus spécifiquement, une différence de température, générée entre les deux extrémités lorsqu'une extrémité d'un conducteur thermique en forme de feuille mesurant 100 mm de largeur w , 400 mm de longueur L et 0,5 mm d'épaisseur est reliée à un étage de refroidissement d'un réfrigérateur refroidi à environ 4 K et qu'une entrée de chaleur Q de 2 W est appliquée à l'autre extrémité séparée de 400 mm, a été calculée.

20

La différence de température ΔT entre les deux extrémités a été déterminée par l'équation (5).

25

$$\Delta T = Q \times (L/1.000)/(w/1.000)/(t/1.000)/\lambda \quad (5)$$

où

Q : entrée de chaleur (W)

30

L : longueur de l'échantillon en forme de feuille (mm)

w : largeur de l'échantillon en forme de feuille (mm)

t : épaisseur de l'échantillon en forme de feuille (mm)

λ : conductivité thermique (W/m/K)

35

La figure 3 est un graphe montrant une relation entre la différence de température des deux extrémités et le champ magnétique (densité de flux magnétique) de l'échantillon en forme de feuille ainsi obtenu. La différence de température de l'ordonnée a été indiquée par un logarithme à cause d'une grande différence entre les échantillons des exemples et les échantillons des exemples comparatifs.

40

Une différence de température est à peine perçue dans les exemples 1 à 3. $\Delta T = 1,7$ K même à 15 T dans l'exemple 1, $\Delta T = 0,6$ K dans l'exemple 2, et $\Delta T = 0,5$ K dans l'exemple 3.

45

Au contraire, dans l'un quelconque des exemples comparatifs, alors que l'intensité du champ magnétique augmente, ΔT augmente également. Egalement dans l'exemple comparatif 3 dans lequel ΔT à 15 T est le plus petit parmi les exemples comparatifs, ΔT est de 13 K. ΔT de l'exemple comparatif 2 correspondant à un conducteur thermique réalisé en un aluminium classique (niveau 4N) est de 42 K.

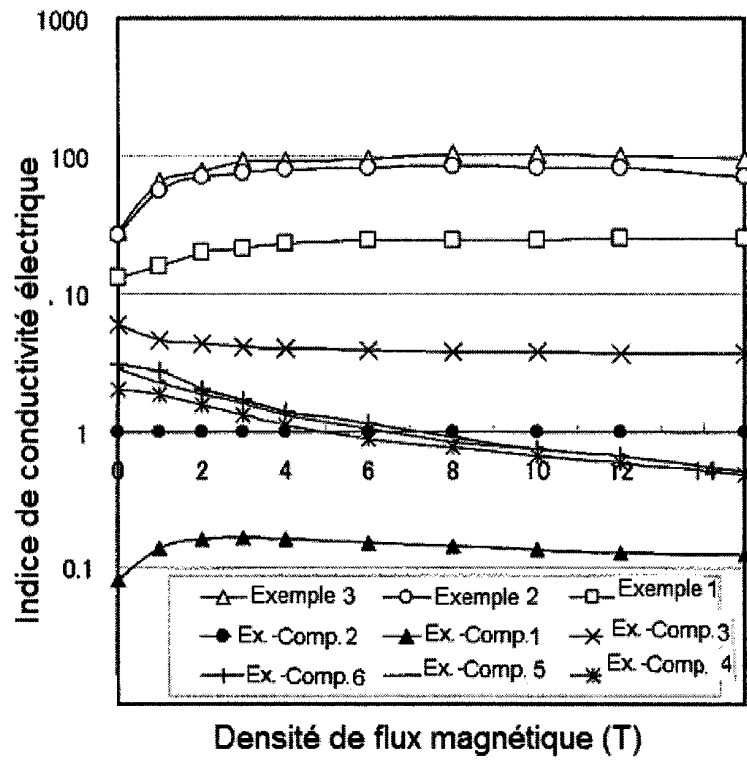
De plus, ces valeurs sont des valeurs obtenues sans prendre en considération une dépendance de température de la conductivité thermique λ , et ΔT augmente davantage dans le cas où la dépendance de température est prise en considération.

De cette manière, lors de l'utilisation du conducteur thermique selon la présente invention, qui a une conductivité thermique élevée même à une température cryogénique dans un champ magnétique intense et qui présente d'excellentes propriétés de transfert de chaleur, la section transversale peut être diminuée comparée à celle d'un conducteur thermique classique. Par conséquent, une miniaturisation et une réduction de poids d'un appareil comprenant un aimant supraconducteur peuvent être obtenues.

Selon la présente invention, il est possible de fournir un conducteur thermique ayant d'excellentes propriétés de transfert de chaleur par une conductivité thermique élevée même à une faible température, par exemple, d'une température d'azote liquide (77 K) ou moins, en particulier une température cryogénique de 20 K ou moins dans un champ magnétique intense d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.

REVENDEICATIONS

1. Conducteur thermique à utiliser à une faible température d'environ -196 °C (77 K) ou moins dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus, comprenant de l'aluminium ayant une pureté de 99,999 % en masse ou plus et ayant la teneur en fer de 1 ppm en masse ou moins.
5
2. Conducteur thermique selon la revendication 1, dans lequel l'aluminium a une pureté de 99,9999 % en masse ou plus.
10
3. Conducteur thermique selon la revendication 1, dans lequel l'aluminium a une pureté de 99,99998 % en masse ou plus.
4. Conducteur thermique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'aluminium contient un composé intermétallique Al_3Fe .
15
5. Conducteur thermique pour refroidir un aimant supraconducteur, en utilisant le conducteur thermique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
20
6. Utilisation d'un aluminium selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 en tant que conducteur thermique à une faible température d'environ -196 °C (77 K) ou moins dans le champ magnétique d'une densité de flux magnétique de 1 T ou plus.
25

Fig. 1

Ex.-Comp. =Exemple Comparatif

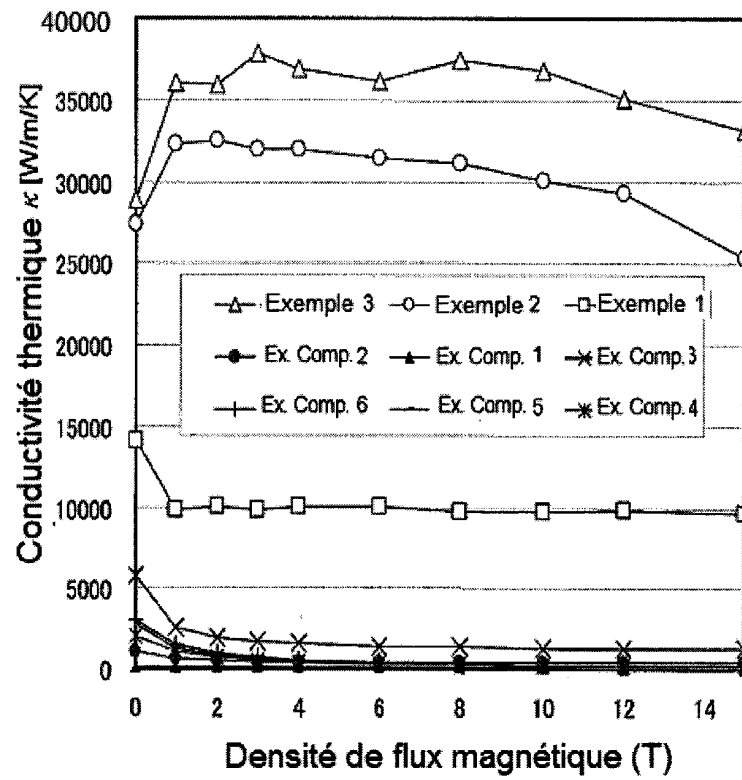
Fig. 2

Fig. 3