

<b>氏名</b>	たかはし ゆうへい 高橋 裕平		
本籍（国籍）	岩手県		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	工博 第328号		
学位授与年月日	令和3年9月24日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士		
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻		
<b>学位論文 題目</b>	<b>コンパクトNMR装置の実現に向けたMgB<sub>2</sub>超伝導バルク磁石ユニットの開発</b>		
学位審査委員	主査	教授	内藤 智之
	副査	教授	小林 悟
	副査	教授	松川 倫明
	副査	理事・副学長	藤代 博之

## 論文内容の要旨

高分解能核磁気共鳴（NMR）装置は創薬や新材料探索の分野において構造解析のためになくってはならない分析機器である。NMR装置の分解能は磁場強度に比例するため一般に超伝導線材をコイル状に巻いた超伝導コイルマグネットが使用される。また、磁場強度だけでなく、磁場の空間均一度と時間安定性も要求される。現在、最も普及している400 MHz (<sup>1</sup>Hの共鳴周波数で9.4 Tの磁場強度に相当) NMR装置はNbTi線材の巻き方を工夫して液体ヘリウム冷却による永久電流モードで仕様の磁場均一度と時間安定性を達成している。一方、既存の超伝導コイルマグネットではなく超伝導バルク磁石を用いたコンパクトNMR装置の開発も行われている。コンパクトNMR装置は円筒状の超伝導バルクを冷凍機冷却しNMR用超伝導コイルマグネットの均一磁場を着磁（コピー）するため、卓上サイズまで装置のダウンサイジングができ、寒剤のヘリウムも必要ない。そのため昨今のヘリウム不足を解決する手段の一つとして期待されている。しかし、シングルドメインの大型REBaCuO超伝導バルク作製の困難さが実応用化に向けたボトルネックとなっている。そこで本研究ではコンパクトNMR装置のREBaCuO超伝導バルク磁石部分に容易に作製可能なMgB<sub>2</sub>超伝導バルクを適用することを提案する。MgB<sub>2</sub>超伝導体は異方性が小さく弱結合の問題が無いため多結晶バルクを利用可能な点が最大のメリットである。多結晶バルクの利点は大型バルクであっても容易に作製可能なことと、バルクが本質的に均質であることである。この2点は直径60 mm以上の大型バルクを必要とし、磁場の空間均一性を要するコンパクトNMR装置において大きな利点である。また超伝導転移温度（T<sub>c</sub>）は39 Kのため、寒剤であれば20 Kの液体水素や冷凍機冷却であれば比較的容易に冷却可能な10～20 Kでの応用が期

待されており、昨今のヘリウム不足を解決可能である。しかし、 $\text{MgB}_2$ 超伝導体は磁場中で臨界電流密度 ( $J_c$ ) が急激に減少する問題がある。そのため  $\text{MgB}_2$ 超伝導バルク磁石の最大捕捉磁場は現在のところ  $\text{REBaCuO}$  超伝導バルク磁石の 17.6 T よりも低い 5.6 T にとどまっている。そのため 200 MHz ( $^1\text{H}$  の共鳴周波数で 4.7 T の磁場強度に相当) NMR 装置への  $\text{MgB}_2$ 超伝導バルク磁石の適用を目指して (1)  $\text{MgB}_2$ バルク磁石の捕捉磁場向上に向けた原料 B 粉末の検討、(2) 大型円筒状  $\text{MgB}_2$ バルクの開発、(3) 円筒状  $\text{MgB}_2$ バルク磁石を用いた NMR 実証実験を行った。本論文では、研究結果を以下の 4 つの章構成でまとめた。

$\text{MgB}_2$ 超伝導バルク磁石における 5.6 T の最大捕捉磁場は円柱バルクで得られた値であり、コンパクト NMR 装置では円筒状バルクのボア中央で目的の磁場を得る必要がある。そのため  $\text{MgB}_2$ 超伝導バルク磁石で目標の 200 MHz (4.7 T) NMR 装置を実現するためには捕捉磁場特性の向上が必要である。また、バルク作製には円筒状バルクを得るのに熱処理後に内部をくりぬくなどの機械加工を必要とせず、かつ常圧で簡便に  $\text{MgB}_2$ 超伝導バルクを作製可能な浸透法を選択した。以上の背景から第 3 章では浸透法  $\text{MgB}_2$ 超伝導バルクの捕捉磁場特性向上のためにボールミル粉砕を施した結晶 B 粉末および非晶質 B 粉末を用いてバルク作製を行い、評価した結果をまとめた。B 粉末のボールミル粉砕によって 20 K における捕捉磁場値は 1.05 T から 1.16 T まで向上した。微細組織観察よりボールミル粉砕の結果  $\text{MgB}_2$  の中間生成物である  $\text{Mg}_2\text{B}_{25}$  が減少し超伝導分率が向上していることが明らかになった。また、 $\text{MgB}_2$ 粒が微細化されており  $\text{MgB}_2$ 超伝導体の主要なピン止め中心である粒界密度が増大していることも確認できた。そのためボールミル処理した  $\text{MgB}_2$ バルクにおいて不純物の減少に伴う  $\text{MgB}_2$ 分率の向上と  $\text{MgB}_2$ 超伝導体の主要なピン止め中心である粒界密度の向上によって磁束ピン止め特性が改善し捕捉磁場値の向上につながったことが明らかとなった。また、B 前駆体にあらかじめ Mg 粉末を適量混合する新しい手法を用いることで、非晶質 B を用いてもセンチサイズの浸透法  $\text{MgB}_2$ バルクを作製することに成功した。結晶 B よりも反応性の高い非晶質 B を用いることで  $\text{Mg}_2\text{B}_{25}$  を低減に効果があった。

第 4 章では第 3 章の知見を基に NMR 装置に実装する円筒状大型  $\text{MgB}_2$ バルク作製と捕捉磁場特性の評価結果についてまとめた。直径 60 mm、高さ 15 mm までのバルクを再現性良く作製することに成功した。20 K における最大捕捉磁場値はボア中央で 1.74 T (直径 60 mm、内径 30 mm、高さ 15 mm) を得た。これらのバルクを複数個積層することによってコンパクト NMR 用バルク磁石ユニットを構築することが可能になった。

著者の所属研究室では捕捉磁場特性をバルクの任意の場所にあらかじめ固定したホール素子を用いて測定しており、NMR 装置で重要なボア内の空間磁場分布を測定する手法を持っていなかった。そこで第 5 章では作製したバルクの捕捉磁場分布を測定するための装置開発についてまとめた。開発した磁場分布測定装置はホール素子を取り付けたプローブを真空容器内に挿入し、室温空間から走査できる

構造にした。バルクの高さ方向の分布は手動でスケールを使用しながら走査して測定し、面内分布はステッピングモーターを使用して分解能  $0.72^\circ$  で測定することができる仕様とした。

第6章では市販の直径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm の円筒状  $\text{MgB}_2$  バルク磁石を用いた NMR 実験の結果をまとめた。岩手大での予備実験より NMR 信号を検出するための着磁条件を着磁温度 20 K で着磁磁場 0.47 T と決定した。これはボア中央部で中心軸に沿って 4 mm の空間で 100 ppm 以内の磁場均一度を達成する着磁条件である。理研での NMR 実験の結果、 $\text{MgB}_2$  バルク磁石の磁場で初めて NMR 信号の検出に成功した。NMR スペクトルの共鳴周波数から算出した磁場均一度は中心軸上に沿って 4 mm の空間で 100 ppm が得られ、岩手大での予備実験と同じ結果となった。捕捉磁場の時間安定性を評価するために 25 日間プローブを固定して連続測定した結果、磁場強度の変化は観測できないほどわずかだった。したがって、 $\text{REBaCuO}$  超伝導バルク磁石と同様に  $\text{MgB}_2$  超伝導バルク磁石でも NMR 信号を検出できることが実証できた。今後は、今回叶わなかった岩手大で作製したバルクでの NMR 実験を行い、捕捉磁場強度と磁場均一度の向上が必要となる。

## 論文審査結果の要旨

超伝導体の強磁場応用としては電磁石が一般的であるが、もう一つの形態として無通電型のバルク磁石がある。混合状態の超伝導体に侵入した量子化磁束は外部磁場を取り除いてもピン止め効果により超伝導体内に捕捉される。こうして着磁された超伝導体は疑似永久磁石になる。捕捉磁場はそれに垂直な面内を周回する超伝導電流（臨界電流）で維持され、希土類永久磁石の数～数十倍以上のテスラ級磁場の発生が可能である。また、超伝導バルク磁石の特徴として非常にコンパクトなことや漏洩磁場が極めて小さいことが挙げられる。これら超伝導バルクの特徴を生かした様々な超伝導機器の開発が進められている。

その中で本研究では核磁気共鳴（NMR）装置に着目した。NMR は創薬や新材料探索の分野において不可欠な分析手法である。NMR 信号の分解能は印加磁場の強度および安定性に依存するため磁極として超伝導電磁石を用いるのが一般的であるが、冷凍機冷却による超伝導バルク磁石を用いたコンパクト NMR 装置の開発が行われている。そこでは、強磁場発生に加えて測定空間を担保する大型円筒状バルク体が必要となる。本研究では、コンパクト NMR 装置への実装を目指して上記の条件を満たす  $\text{MgB}_2$  超伝導バルク磁石の研究開発を行い、以下の成果を得た。

### (1) 原料 B 粉末の微細化による捕捉磁場向上とメカニズム

$\text{MgB}_2$  の主要な磁束ピン止め中心が粒界であることから、ボールミル粉碎した結晶 B 粉末および非晶質 B 粉末を用いて  $\text{MgB}_2$  バルクを作製し捕捉磁場を評価した。その結果、20 K における捕捉磁場値は 1.1 T から 1.2 T まで向上した。微細組織観察から微細な  $\text{MgB}_2$  粒の増加と中間生成物である  $\text{Mg}_2\text{B}_{25}$  の減少が確認され、ボールミル粉

砕による B 粉末の微細化がピン止め中心および超伝導分率の増加をもたらし、ひいては捕捉磁場の向上に寄与したことを明らかにした。

## (2) 浸透法による大型円筒状 $MgB_2$ バルクの作製

本研究では常圧で緻密な  $MgB_2$  超伝導バルクを作製可能な浸透法を用いた。浸透法を用いる利点として円筒状バルクを後加工無しに直接作製できることも挙げられる。Mg および B 前駆体の仕込み組成や密度を最適化することで再現性良く直径 60 mm、内径 30-40mm、高さ 15 mm 程度の大型円筒状バルクを作製可能であることを明らかにした。得られたバルクの 20 K における捕捉磁場値はボア中心で 1.7 T であり、これらバルクを複数個積層することによってコンパクト NMR 用バルクに実装する磁石ユニットを構築することが可能であることを示した。

浸透法では通常反応性の低い結晶質 B が用いられるが、本研究では反応性が高く浸透法には不適であるが高い臨界電流密度が得られる非晶質 B を用いたバルク作製にも取り組んだ。Mg 粉末を非晶質 B 前駆体に適量混合する新しい手法を考案し、非晶質 B を用いても浸透法によってセンチサイズの円筒型  $MgB_2$  バルクを作製可能であることを明らかにした。また、反応性の高い非晶質 B を用いることで  $Mg_2B_{25}$  の低減に効果があることを見出した。

## (3) 円筒状 $MgB_2$ バルク磁石を用いたプロトンの NMR スペクトルの検出

市販の外径 60 mm、内径 40 mm、高さ 60 mm の円筒状  $MgB_2$  バルク磁石を用いて NMR 実験を行い、0.4771 T の捕捉磁場下でプロトンの NMR スペクトルの観測に成功した。これは  $MgB_2$  バルク磁石を磁極とした NMR 装置としては世界で初めての観測例である。NMR スペクトルの共鳴周波数から算出した磁場均一度は円筒状バルクボア中心軸上において中心から  $\pm 2$  mm の空間で 100 ppm であった。また、NMR 装置で重要となる捕捉磁場の時間安定性を評価するために NMR スペクトルを 25 日間連続測定した結果、観測期間内に捕捉磁場の減衰は全く起きなかった。これより  $MgB_2$  バルク磁石が少なくとも 0.1 ppb/h という超伝導電磁石では実現不可能な極めて高い磁場安定性を有することを明らかに出来た。今後磁場強度を上げる必要はあるが、本研究により  $MgB_2$  バルク磁石の NMR 装置の実装への道筋を拓いたと言える。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

## 原著論文名（1編を記載）

- 1) “Detection of  $^1H$  NMR signal in a trapped magnetic field of a compact tubular  $MgB_2$  superconductor bulk”, Y. Takahashi, T. Naito, T. Nakamura, and M. Takahashi, Superconductor Science and Technology, Vol.34, No. 6, 06LT02 (6pages), 2021 年 5 月