

## 学 位 論 文 要 旨

氏 名	高橋 裕平
<p data-bbox="188 506 336 539">論 文 名</p> <p data-bbox="188 544 1110 577">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</p> <p data-bbox="188 616 363 649">学位論文要旨</p> <p data-bbox="188 654 1439 1518">         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 (<math>T_c</math>) 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、MgB<sub>2</sub>超伝導体は磁場中で臨界電流密度 (<math>J_c</math>) が急激に減少する問題がある。そのためMgB<sub>2</sub>超伝導バルク磁石の最大捕捉磁場は現在のところ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 (<sup>1</sup>Hの共鳴周波数で4.7 Tの磁場強度に相当) NMR装置へのMgB<sub>2</sub>超伝導バルク磁石の適用を目指して (1) MgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>バルクの開発、(3) 円筒状MgB<sub>2</sub>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。       </p> <p data-bbox="188 1523 1439 2101">         MgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>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碎を施した結晶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碎によって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碎の結果MgB<sub>2</sub>の中間生成物であるMg<sub>2</sub>B<sub>25</sub>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、MgB<sub>2</sub>粒が微細化されておりMgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>バルクにおいて不純物の減少に伴うMgB<sub>2</sub>分率の向上とMgB<sub>2</sub>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MgB<sub>2</sub>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Mg<sub>2</sub>B<sub>25</sub>を低減に効果があった。       </p> <p data-bbox="188 2105 1439 2132">         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MgB<sub>2</sub>バルクの作製と捕捉磁場特性の       </p>	

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 $MgB_2$ 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、 $MgB_2$ 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、REBaCuO超伝導バルク磁石と同様に $MgB_2$ 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。