

卓上小型 NMR/MRI に適する リング状強力高温超伝導バルク磁石の創製

青山学院大学 理工学部物理科学科 元木貴則

Development of Ring-Shaped Strong High-Temperature Superconducting Bulk Magnets
Suitable for Tabletop NMR/MRI

Takanori Motoki

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

REBa₂Cu₃O_y (RE: 希土類元素) の組成式で表される REBCO と呼ばれる希土類系高温超伝導バルク材料の新たな育成プロセスを確立し、卓上 NMR/MRI 応用に適するリング形状での直接育成や大型かつ均質なリング状バルクの再現性の良い育成に取り組んだ。包晶温度の差を利用して REBCO バルクが鉛直一方向のみに結晶成長させる一方向溶融成長 (Single-Direction Melt Growth; SDMG) 法を開発し、最大で直径が 60 mm 以上の材料全体が擬単結晶と見なせるリング状溶融凝固バルク磁石の直接育成に成功した。高い均質性でリング状バルク磁石を再現性良く得られつつあり、本技術を用いた卓上 NMR/MRI 装置の実現が見通せる要素技術を確立し、今後の応用展開、社会実装を目指す。

A new growth process was established for rare-earth-based high-temperature superconducting bulk materials, known as REBCO, which have the composition formula of REBa₂Cu₃O_y (RE: rare-earth element). We have focused on the direct preparation of large, homogeneous and ring-shaped REBCO bulks suitable for tabletop NMR/MRI applications. A novel Single-Direction Melt Growth (SDMG) method was developed, which utilizes the difference in the peritectic temperatures of REBCO with different rare earth elements to promote unidirectional crystal growth of REBCO bulks along the vertical axis. Using this technique, we successfully achieved the direct growth of ring-shaped melt-textured bulk magnets with diameters exceeding 60 mm, where the entire material can be regarded as a quasi-single crystal. This method enables the reproducible fabrication of ring-shaped bulk magnets with high homogeneity and reproducibility, and it can be said that the materials foundation for realizing tabletop NMR/MRI devices has been firmly established.

1. はじめに

REBa₂Cu₃O_y (REBCO, RE: 希土類元素) の組成式で表される高温超伝導体は 90 K 級の臨界温度 (T_c) を有することから、液体窒素浸漬 (77 K) 下や小型冷凍機冷却 (20–60 K) により液体 He フリーでの応用が可能である。Fig.1 (a) に示すような層状ペロブスカイト型の結晶構造を持ち、CuO₂ 面が超伝導の発現を、酸素不定比性を有する Cu-O 鎖が超伝導面へのキャリアの供給を担っている。抵抗ゼロで通電できる電流密度の上限 (臨界電流密度, J_c) が実用上重要な特性であるが、 c 軸に長い結晶構造から予想される通り異方性が大きく、

$J_{c//ab} \gg J_{c//c}$ である。さらに、 CuO_2 面内に d 波の対称性があるため、粒間にわたって c 軸だけでなく a (b) 軸も揃った 2 軸配向組織の形成が高 J_c 実用材料の開発に不可欠である。Fig.1 (b) に示すように小型の種結晶を核として REBCO 材料を部分熔融状態から徐冷し、材料全体に 2 軸配向した大型擬単結晶をここでは REBCO バルクと称する。REBCO バルクに磁場を印加した状態で冷却し超伝導状態とし、その後外部磁場を徐々に取り除くことで、内部に侵入した磁束を捕捉するように数万アンペアもの永久電流がバルク内部を周回する。例えば、直径 24mm、高さ 15mm の小型バルクのスタック間で 17.6T (@30K) という極めて高い捕捉磁場の実現が報告されている¹⁾。REBCO バルクの磁場捕捉の性能はバルクサイズが大きくなるほど向上するが、温度を下げることも大きく向上

する。このことから、Fig.2 に示すように、様々な温度・磁場領域でのモーターやフライホイール、NMR/MRI 等の強磁場発生応用が期待されている。特に、本研究ではリング状のバルク磁石が不可欠となる NMR/MRI 応用²⁾に着目している。NMR の分解能の指標として ^1H の共鳴周波数が用いられることが多く、4.7T で 200MHz、9.4T で 400MHz という関係で発生磁場と比例している。Fig.2 より、REBCO バルク材料は主に 60K 以下に冷却することで 200–400MHz NMR 応用に十分な材料ポテンシャルを有していることが分かる。

これまで全ての REBCO バルクは、Fig.3 (a) に示すようにペレット上面中央に設置した種結晶から徐々に溶融凝固成長させる手法 (TSMG 法) で育成されてきた。この手法では種結晶からの 3 次元的な結晶成長に伴い必然的に結晶成長方位の異なる a -growth 領域と c -growth 領域が混在する。この両領域で結晶性や J_c 特性が異なることから均質かつ同心円状の捕捉磁場分布を示すバルク育成が難しい。また、大型化に伴い育成時間が急増するとともに過冷却度の差から外周部からの無配向核生成が生じやすく再現性、均質性が大きく低下する。さらに、卓上 NMR²⁾などに適するリング形状とするためには、大型の円柱状バルクの中心部を後から機械的に切削する必要がある、材料損失も大きい。極め

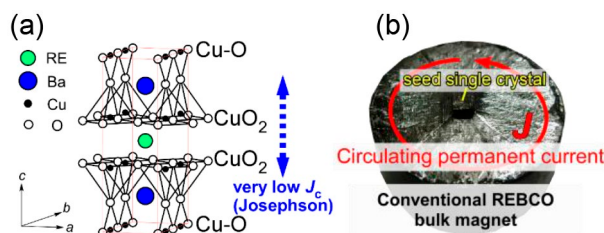


Fig.1. Crystal structure of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=7$) (a) and an appearance of REBCO melt-textured bulk (b).

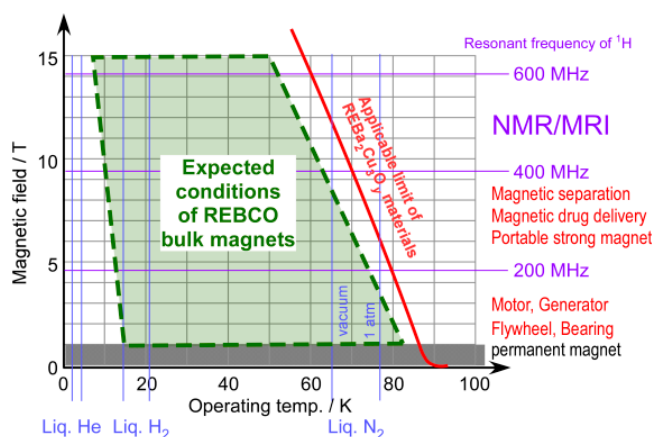


Fig.2. Expected conditions of REBCO bulk magnets with respect to temperature and magnetic field.

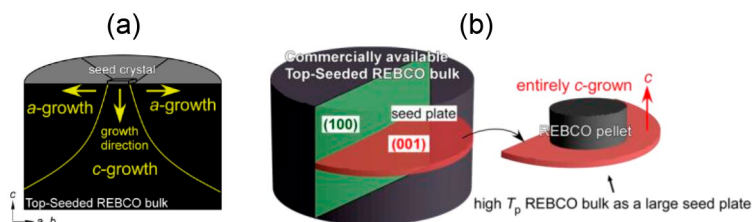


Fig.3. Schematic illustrations of the top-seeded melt growth (TSMG) method (a) and the single-direction melt growth (SDMG) method (b).

て高いポテンシャルを有する REBCO バルクであるが、再現性および歩留まりの低さから、バルクを用いた様々な磁石応用(特に中低温域での強磁場応用)の社会実装が大きく制限されていた。従来法における諸課題を解決すべく、我々が新たに開発したバルク育成法の概略を従来の TSMG 法と比較して Fig.3 (b)に示す。本手法を以後、一方向溶融成長(Single-Direction Melt Growth, SDMG)法³⁾と称する。SDMG 法では、結晶成長が鉛直方向のみの 1 次元成長に単純化され、複雑さに起因する諸課題が解消する。結果として、バルク全体が単一の成長領域(*c*-growth 領域)のみからなるため、高い再現性で均一なバルクを育成でき、原理的にリング状を含む自在な形状のバルク磁石の直接育成が可能である。本研究期間において、SDMG 法を用いてディスク形状だけでなく、リング状バルクの直接育成が可能であることを実証しており、さらなる大型化にも着手しているのでそれらの結果を報告する。

2. 実験方法

Fig.3 (b)の模式図に示すように、日本製鉄社製 EuBCO 溶融凝固バルク (Eu-QMG[®]) を [001] 方位が鉛直方向になるよう切り出した平板を seed plate とし、その上に EuBCO より低い包晶温度を有する YBCO もしくは DyBCO 焼結体ペレットを設置し、SDMG 法によりバルク全体が *c*-growth 領域からなる REBCO 溶融凝固バルクを作製した。なお、前駆体ペレットには、TEP 社製混合粉 (REBCO:RE₂BaCuO₅ (RE211) = 7:3) に包晶温度 (*T_p*) を低下させるため 10wt% の Ag₂O を、RE211 の微細化のため 0.5wt% の CeO₂ をそれぞれ混合したものをを用いた。ペレットの形状は一般的なディスク状だけでなく、NMR/MRI 応用に必要となるリング形状も採用し、従来法では困難であったリング形状バルクの直接育成も試みている。得られたバルクについて、seed plate から切り離した後、低酸素分圧下での還元アニールと長時間の酸素アニールを行った。前駆体ペレットの前熱処理、SDMG 法での溶融凝固熱処理、還元後熱処理および酸素アニールパターンについては、引用文献^{4),5)}に詳細を記述している。なお、切り離し後の seed plate は溶融していないため、何度でも再利用が可能である。捕捉磁場特性は液体窒素浸漬下 (77K)、最大 2.5T までの磁場中冷却にて着磁後、バルク表面直上をホールプローブにより評価した。リング状バルクについては、リング中心におけるバルク高さ方向の捕捉磁場特性も評価している。

3. 結果と考察

Fig. 4 にリング状バルクの直接育成手順を示す。リング状に成型可能な金型を用いてリング形状の圧粉体を形成し、前熱処理による緻密化、研磨後に seed plate に載せて溶融凝

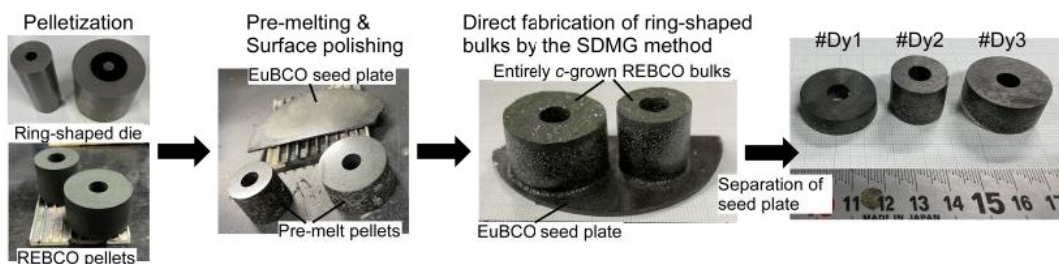


Fig.4. The direct growth procedure of ring-shaped REBCO melt-textured bulks on a EuBCO seed plate using the SDMG method.

固を行った。熔融凝固後に seed plate とバルクを切り離してリングバルクを得た後、弱い還元雰囲気でのアニールと長時間の酸素アニールによりキャリア量を制御した。外径 30 mm もしくは 35 mm、内径 10 mm のリング金型から SDMG 法により DyBCO リングバルクの直接育成に成功した⁶⁾。各リングバルクのリング内部の捕捉磁場の分布を Fig.5 に示す。液体窒素温度(77 K)で最大 1.8 T を超える非常に高い捕捉磁場を示していることが分かる。従来法で作製された同等の形状のリングバルクにおける記録(77 K, 1.13 T)⁷⁾に比べて大幅に更新しており、単一のリングバルクにおけるリング内捕捉磁場の世界記録を更新した。SDMG 法では、鉛直一方向に熔融成長が進行するため、原理的に結晶成長時間がバルクの径方向のサイズに依存しないと考えられる。実際に大型化を進め、外径 50 mm のリング金型を用いたリングバルクの直接育成にも成功した⁸⁾。Fig.6 に得られたバルクを 3 個積層してリング内磁場を評価した結果を示す。77 K における個別のリングバルクの内部磁場は最大 1.2 T 程度であり、3 つ積層することで 2 T を超えるリング内磁場を実現した。

また、SDMG 法では複数バルクの同時育成も可能である。一例として、Fig.7 に示すような直径 35 mm (熔融凝固後直径~30 mm) のバルクを 4 つ同時に育成することも可能であ

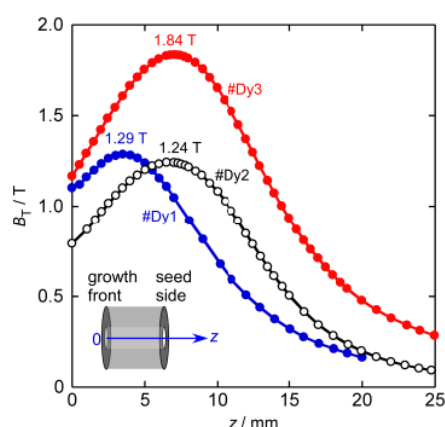


Fig.5. Trapped magnetic field distribution at 77 K along the height direction inside the SDMG-processed DyBCO ring bulks as shown in Fig.4.

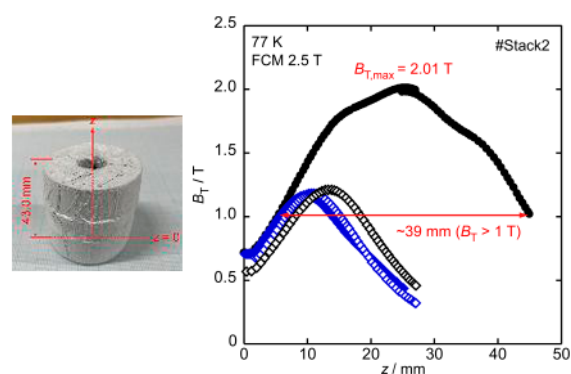


Fig.6. Trapped magnetic field distribution at 77 K along the height direction for stacked ring bulks.

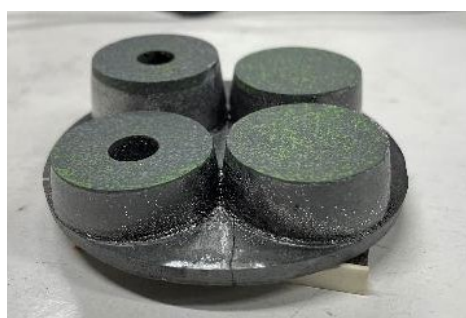


Fig.7. Appearance of simultaneously direct-grown disc and ring-shaped DyBCO melt-textured bulks on a EuBCO seed plate using the SDMG method.



Fig.8. Appearance of directly fabricated further enlarged ring-bulk. (>60 mm in diameter)

り、いずれも優れた捕捉磁場特性を示している。さらに現在では、Fig.8に示すように、外径 80mm の金型からリング状の大型バルクの直接育成にも着手している。溶融凝固後の外径 60mm を超える大型バルクにもかかわらず、小型バルクと同じ溶融凝固プロセス(徐冷時間約 100h)で大型バルクの育成が可能であることも実証した。このようにSDMG法は、均質性、再現性、形状自由度および量産性に優れるバルク育成手法であり、今後さらなる大型バルク育成と成果を用いた卓上 NMR/MRI 等へ応用展開、社会実装を目指す。

4. 結論

本研究では、希土類系高温超伝導体(REBCO)の材料全体を擬単結晶状に結晶配向した大型バルク磁石の開発を試みた。小型の種結晶を核に3次元的な結晶成長を利用する従来法と異なり、本研究では鉛直一方向のみに結晶成長が進行する一方向溶融成長(SDMG)法を開発し、SDMG法を用いて大型バルク、リング形状バルクの直接育成を行った。外径約 30mm のリングバルクにおいて、液体窒素温度(77K)で 1.8T を超えるリング内磁場を実現し、世界記録を大きく更新した。さらに、リングバルクを複数積層することで、2T のリング内磁場を実現した。本手法は、大型化しても結晶成長時間が変わらないという利点があり、複数バルクの同時育成や外径 60mm を超える大型バルクの短時間育成にも着手している。卓上 NMR/MRI 装置の実現が見通せる要素技術を材料面で確立しつつあり、今後の応用展開、社会実装を目指す。

5. 謝辞

本研究の一部は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施したものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) J. H. Durrel, A. R. Dennis, J. Jaroszynski, M. D. Ainslie, K. G. B. Palmer, Y-H, Shi, A. M. Campell, J. Hull, M. Strasik, E. E. Hellstrom, and D. A. Cardwell, "A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel", *Supercond. Sci. Technol.*, vol.27, p. 082001 (2014)
- 2) T. Nakamura, D. Tamada, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Nemoto, H. Utsumi, and K. Kose, "Development of a superconducting bulk magnet for NMR and MRI", *J. Magn. Reson.* vol.259, pp. 68–75 (2015)
- 3) T. Motoki, Y. Yanai, K. Nunokawa, and J. Shimoyama, "Fabrication of high-performance $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ melt-textured bulks with selective grain growth", *Appl. Phys. Express* vol.13, p. 093002 (2020)
- 4) T. Motoki, R. Sasada, T. Tomihisa, M. Miwa, S. Nakamura, and J. Shimoyama, "Development of homogeneous and high-performance REBCO bulks with various shapes by the single-direction melt growth (SDMG) method", *Supercond. Sci. Technol.* vol.35, p. 094003 (2022)
- 5) T. Motoki, M. Miwa, M. Semba, and J. Shimoyama, "Greatly Improved Trapped Magnetic Fields of REBCO Melt-Grown Bulks Through Reductive High-Temperature Post-Annealing", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* vol.33, No.5, p. 6800205 (2023)

- 6) T. Motoki, M. Semba, and J. Shimoyama, “Direct fabrication of high-quality ring-shaped $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bulk magnets by the single-direction melt growth (SDMG) method,” *Appl. Phys. Express*, vol. 16, p. 095501 (2023)
- 7) O. Vakaliuk, F. Werfel, J. Jaroszynski, and B. Halbedel, “Trapped field potential of commercial Y-Ba-Cu-O bulk superconductors designed for applications,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 9, p. 095005 (2020)
- 8) T. Motoki and J. Shimoyama, “Excellent field-trapping properties of large ring-shaped REBCO melt-textured bulks fabricated by the single-direction melt growth (SDMG) method,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 37, p. 115019 (2024)