

3. 4 強磁場固体 NMR 計測技術の開発と先進材料応用

サブテームリーダー: 清水 禎

3. 4. 1 背景

NMR は物質の分子構造、原子の結合状態や運動状態などを調べることができる分析装置である。今までに普及している NMR の代表的応用例は、医薬品や食品における分析業務やタンパク質などの有機化合物の研究開発である。現状の NMR は感度と分解能の点でまだ不十分であり、大きな改善の余地を残している。NMR の感度と分解能が向上すれば、従来は分析困難だった複雑な構造を持つ生体物質や、無機物を含む各種材料などが詳細に分析できるようになり、優れた医薬品や革新的材料の開発につながる。NMR の感度と分解能は磁場が高ければ高いほど向上するので、磁石の性能を上げて磁場を強くすることは、感度と分解能の両方を一度に改善させることができる最も有力な方法である。

従来の NMR 磁石⁽²⁾は金属系超伝導体で作った線材を多層コイル構造に巻いて作られている。現在実用化されている金属系超伝導体は 2 種類あり、ニオブチタン (NbTi) という合金系の超伝導体と、ニオブ 3 スズ (Nb₃Sn) という化合物系の超伝導体である。これらの金属系超伝導体は到達できる最高磁場に技術的な限界があり、900MHz を超えたあたりから限界領域に入ってきて、1000MHz が上限であると考えられている。実際、NIMS と神戸製鋼が開発した 920MHz (2001 年) と 930MHz (2004 年) およびドイツが開発した 1000MHz (2009 年) などが金属系超伝導体の限界領域に到達した開発例である。

この 1000MHz という磁場限界を超えるには、金属系超伝導体に代えて、セラミックスの一種である高温超伝導体を用いることが唯一の解決方法であることが当初から分かっていた。高温超伝導体を用いれば 1500MHz も不可能ではないと考えられているが、セラミックであるため割れやすい性質があり、また線材のつなぎ目が超伝導となる超伝導接続⁽³⁾の技術がなく永久電流⁽⁴⁾による運転が不可能であることなど、高温超伝導体に特有の様々な技術的困難がある。そのため高温超伝導体発見 (1986 年) から 20 年以上が経っても、NMR 磁石への応用は世界中で誰も実現できていない。

3. 4. 2 目的

非晶質や不均一物質における局所構造解析に高い優位性を持つ強磁場固体 NMR の利点を活かして、重要課題を抱えている材料等を対象として NMR 分析を行い、課題の解明に貢献する。また、強磁場の利点を活かし切るための革新的な固体 NMR 計測技術を開発する。具体的には四極子核元素 (全元素の 6 割以上が該当) を含む様々な元素への応用など NMR の適用可能範囲を拡充するために、計測手法や機器等の開発を行う。

3. 4. 3 計画

現在の磁場レベル (23.5 T、プロトンの共鳴周波数で 1 GHz) を凌駕する 1 GHz を超える世界最強磁場の NMR 磁石を開発する。磁石は、物質・材料研究機構が所有する 920 MHz NMR 磁石の外層部分を使用し、これまで NMR 磁石に使用できなかった酸化物系超伝導線材を用いた内層コイルを開発し、既存の内層コイルと置換することで 1.03 GHz (24.2 T) を目標に磁場を増強する。分光計は、永久電流モードで運転しないことによって生じる磁場の時間的・空間的変動を最終的に補正して外部磁場を安定に保持できる機能を増強する。開発した NMR 装置を生体高分子中の酸素原子の計測に適用し、その有効性を実証する。計測には ^1H のデカップリングを含むこととし、その周波数は超 1 GHz である。

本開発では発生磁場に大きな差が得られないため、既存の 1 GHz NMR 装置に対する優位性を示すことは困難と予想されるが、少なくとも遜色のないデータが取得できることを実証することで、今後の超 1 GHz NMR 装置のデファクトスタンダードとなることができる。

開発した超 1 GHz NMR 装置は物質・材料研究機構の共用設備として外部へ広く開放する予定である。

NMR 磁石：物質・材料研究機構が所有する 920 MHz NMR 磁石の内層コイルを交換することで、1 GHz (23.48 T) 以上、1.03 GHz (24.2 T) を目標として発生磁場を増加する。本磁石は内層コイルの交換を前提として製作されている。後述する磁場安定化システムを並行して開発することにより、これまで適用不可能であった酸化物系超伝導線材を内層コイルとして使用する。

計測システム：磁石を従来の永久電流モードではなく、励磁電源で駆動することで予想される磁場の揺らぎを磁石および分光計双方で補正する磁場安定化システムを開発する。さらに四極子核の高分解能計測を可能とする MAS プローブを開発し、生体高分子内 (標識ペプチ

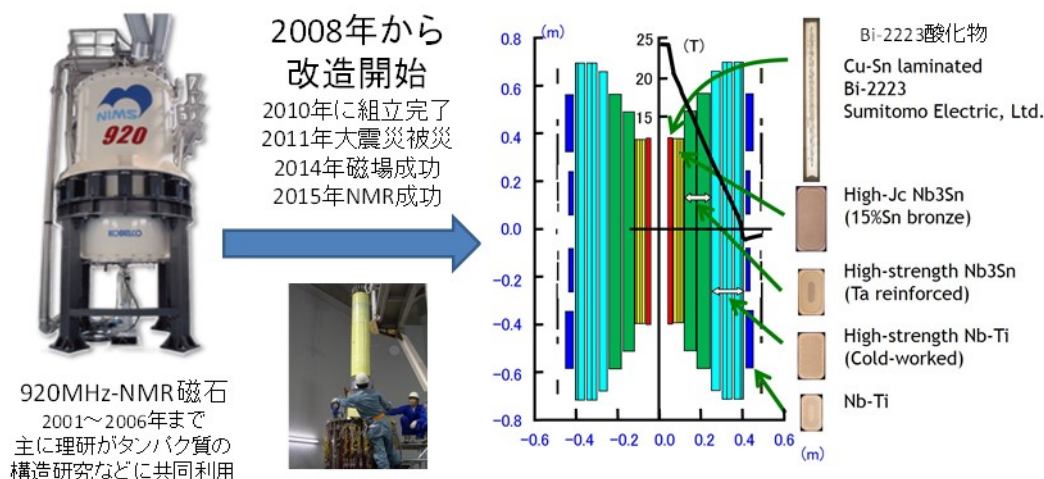


図 1 超 1 GHz NMR 磁石開発の計画概要。既存 920MHz 磁石の最内層 Nb3Sn コイルを Bi2223 コイルに入れ替えることにより従来技術の壁 1 GHz を突破する。中央の写真は最内層コイル (黄色の円筒) を入れ替えている作業風景。

ド) における酸素原子の計測に応用できることを実証する。

平成 25 (2013) 年度は復旧工事の終了した磁石を用いて、それを稼働・連続運転させるための技術開発を行うと同時に、標識ペプチドの酸素等の NMR 測定を行いシステムとしての有用性を実証するための開発を行う。磁石の冷却に必要なヘリウムについては、特殊事情に対応するため調達担当者を NIMS に変更する。平成 24 (2012) 年度中に新たに得られた技術情報や新課題に対応するため、運転中の磁石を当初予定よりも更に慎重かつ詳細に計測する。
開発内容：

①NMR 磁石の開発

- ・ 磁石用電源の準備、実機運転、調整を行う。
- ・ 超 1 GHz HTS-NMR 磁石を超流動ヘリウムで冷却する。ただし、冷却に必要な液体ヘリウムの調達は NIMS が担当する。初期冷却に必要なヘリウムは業者から購入し、連続運転中は蒸発分を回収・再利用して必要量を確保する。
- ・ 超 1 GHz HTS-NMR 磁石を 1 GHz (23.5T) を超える中心磁場まで励磁し、磁場均一度等の調整を行う。
- ・ 超 1 GHz HTS-NMR 磁石の運転を連続して行う。

②計測システムの開発と NMR 測定の実証

- ・ 超 1 GHz HTS-NMR 磁石の磁場均一度・安定度の評価を実施する。
- ・ 超 1 GHz HTS-NMR 磁石、分光計、プローブを組み合わせ、1 GHz を超える磁場中での NMR 計測を実施する。
- ・ 開発したシステムを用いてタンパク質を含む様々な物質に対して高分解能 NMR 測定を行いシステムの有効性を実証する。

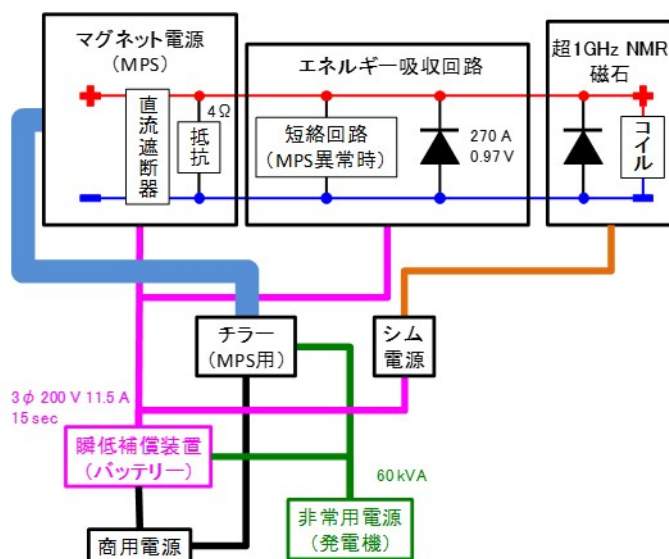


図 2 電源関係系統図

3. 4. 4 成果

①NMR 磁石の開発

①（１）開発内容：磁石用電源の運転へ向けた準備（図2、図3）

本開発の超1 GHz NMR磁石は電源励磁磁石であり、常に外部から電源で電流を供給する必要がある。そのため磁石を励磁するだけではなく、その後長期にわたって安定した動作・出力が要求される。さらには、停電、電源冷却水の停止への対策が必要である。瞬間停電に対しては、コンデンサバンクによる200V 3相と100V単相のバックアップ、それより長期の停電に対しては自家発電機によるバックアップを用意している。また、コンデンサバンクは電源を冷却するチラーを維持できないため、自家発電装置が作動するまでの15秒間は冷却水が止まってしまう。そのための冷却水の補助循環装置、自家発電機作動によるチラーの再稼働システムなどを整備した。自家発電装置が作動するまでは、コンデンサバンクと冷却水の補助循環装置で対応する。自家発電機作動後は自家発電機で冷却水循環のためのチラー、電源をバックアップする。これらの連動試験も行った。

これらの設備が正常に作動しなかった場合や間に合わなかった場合に備えて、エネルギー吸収回路と呼ばれる短絡回路も準備した。エネルギー吸収回路が作動するとメインコイルの電流が徐々に減衰する。メインコイルの電流の減衰により誘導電流が超伝導シムのZ0、Z2などで誘起され、この誘導電流が蓄積すると超伝導シムのクエンチが発生する。このクエンチによりメインコイルもクエンチしてしまう可能性があるため、PCSヒーターを使って超伝導シムの永久電流モードを解除する措置などが必要になる。この作業時間などを考えると、あ



図3 電源関係緊急時のフローチャート

る程度の時間的猶予が必要である。エネルギー吸収回路が作動したときの電流の減衰率はコイルのインダクタンスとループ回路の抵抗値で決まる。なるべく減衰を小さくするにはループ回路の抵抗を小さくする必要があり、それに必要な改良を行った。

① (2) 開発内容：過電圧インターロック追加 (図 4)

1.03 GHz NMR 超伝導マグネットの最内層コイルはビスマス系高温超伝導コイルである。通常の NMR 超伝導マグネット (低温超伝導コイルから構成される) は永久電流運転することで磁場の時間安定度を得る。低温超伝導線材においては永久電流運転を可能にする超伝導接続技術が確立している。しかし、高温超伝導線材ではその技術が無い。従って、1.03 GHz NMR 超伝導マグネットは永久電流運転ではなく、常時電源駆動運転である。

常時電源駆動運転の場合、電源の安定度が磁場の安定度を支配する。1.03 GHz NMR ではデンマーク Danfysik 社製高安定化電源を使用している。この電源と同型の電源を用いて、京都大学、神戸製鋼、NIMS 等が共同で開発を進められていた 3 テスラ冷凍機冷却高温超伝導 MRI がクエンチし焼損するという事象が発生した。

本事象では、3 テスラ冷凍機冷却高温超伝導 MRI が 3 テスラ発生後、減磁中にクエンチした。一般に超伝導コイル励磁用に用いられる電源 (超伝導電源と呼ぶことにする) では、電源が過電圧インターロック機能を有している。従って、予め設定した電圧値を超える電圧を検知すると過電圧インターロックが作動し、電源は出力回路を遮断 (電流出力を停止) する。しかし、Danfysik 社製高安定化電源は過電圧インターロックを有していなかったために電源が電流出力を継続した。マグネット側のクエンチしたコイルでは電流が保護回路へと分流したが、クエンチしなかったコイルにはそのまま電流が供給され続けた。このために電磁力のバランスが崩れ、過大な応力が発生し、マグネット全体にダメージを与える結果となった。

同型の高安定化電源を用いている超 1 GHz NMR においても同様な事象が発生することが懸念されたため、今年度、電源に過電圧インターロックを設置することとした。

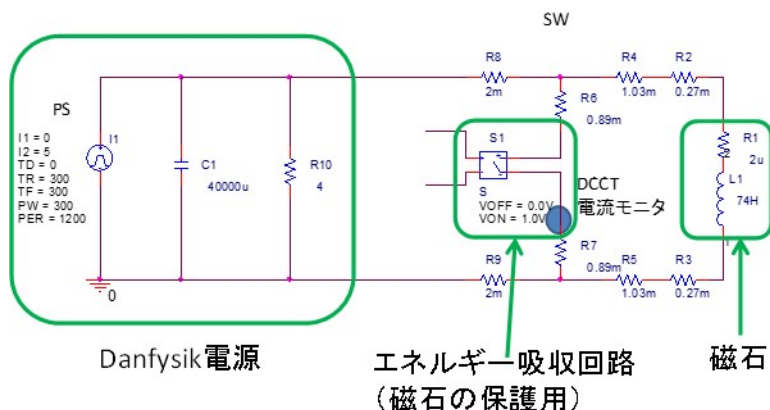


図 4 励磁回路とエネルギー吸収回路

電源の出力電圧が+3.5V より大きくなった時、または-3.5V より小さくなったときから 1 秒後に電源装置にインターロック信号を送り、電流出力を遮断する仕様とした。図中左側 (K10) がプラス側電圧検出用、右側 (K11) がマイナス電圧検出用のモジュールである。動作電圧 (+0.5~+5.0V、-0.5~-5.0V)、遅延時間 (0.1~30 秒)、動作電圧のヒステリシス電圧幅 (0~30%) は調節可能とした。

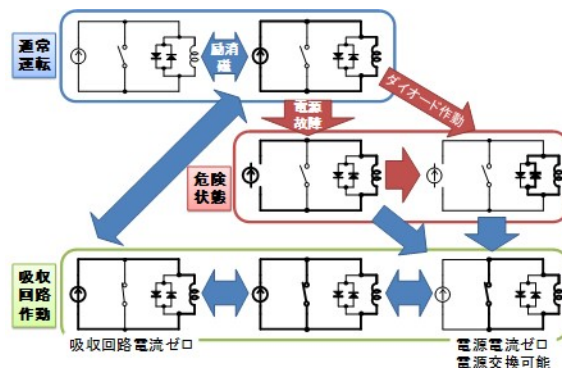


図 5 電源励磁 HTS 磁石の保護方法

① (3) 開発内容：電源制御基板修理 (図 5, 6, 7)

2013 年 7 月 22 日に、マグネット励磁用電源のトランジスタバンク基板 3 枚と制御基板 1 枚に腐蝕が発見された。トランジスタを基板に接続している部分が青白く腐蝕していた。腐蝕していない箇所にも水滴が落ちたような跡が発見された。この基板は冷却水管から伝導冷却される構造となっている。本事象は以下に挙げるようなことが原因で、震災後、長時間空調のない部屋に置かれていたため、部品が劣化したためと推測される。

- ・ 電源が運転されない状況で冷却水 (チラーにより 20°C に制御) が通水されていて、かつ電源が設置されている制御室内の湿度が高い場合の結露。
- ・ 冷却水が通水されていなくとも、制御室空調 (除湿) が不十分であった場合、昼夜の気温差による結露。

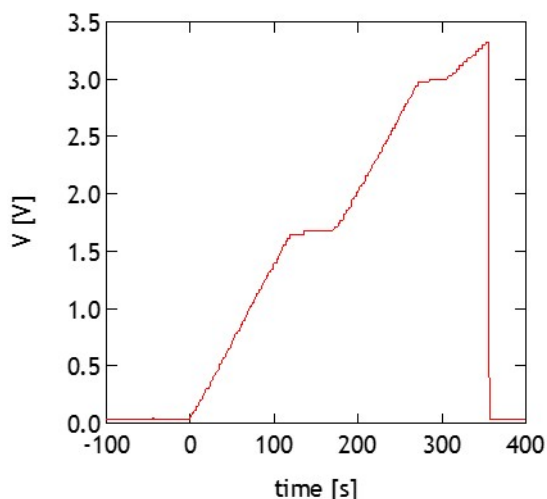


図 6 過電圧インターロック動作試験。検出電圧 3.33V で電流出力ゼロ (電圧ゼロ) となり、正常動作が確認された。

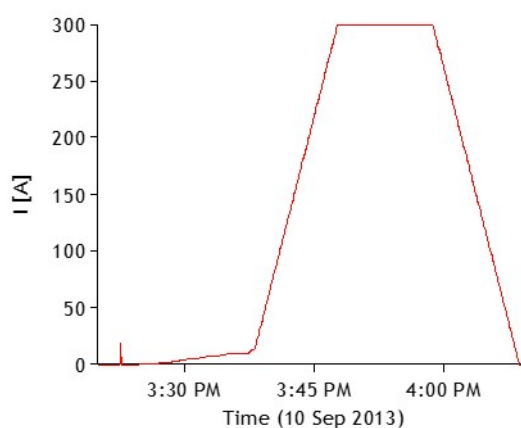


図 7 マグネット励磁用電源のトランジスタバンク基板および制御基板交換後試運転。電流出力は短絡した。電源定格の 300A まで問題無く出力できることが確認された。

これら基板はマグネット励磁用電源制御における心臓部であり、この状況では励磁危険と判断し、トランジスタバンク基板 3 枚と制御基板 1 枚を交換することとした。

交換用のトランジスタバンク基板 3 枚および制御基板 1 枚は 9 月 3 日に納品された。しかし、3 枚のトランジスタバンク基板のうち 1 枚に半田不良箇所を発見したため、再交換となった。最終的に 9 月 10 日に全基板交換が終了し、9 月 11 日に出力端短絡による試験運転を行った。その結果、電源は定格の 300A まで問題無く出力できることが確認された。

① (4) 開発内容：磁石用電源の長期間の連続運転に必要な技術開発 (図8、9)

エネルギー吸収回路の有用性がどの程度かを調べるために、模擬実験を行った。試験には、理研に設置した電源励磁の超伝導磁石を超 1 GHz NMR磁石の模擬磁石として用い、電源には理研に設置したDanfysik社の本番と同型電源を用いた。エネルギー吸収回路については内蔵されている電磁開閉器の同型器を用意した。

実験手順として、電源励磁状態の磁石を、電源側のダンブボタンで意図的に遮断し、磁石内の保護ダイオードに電流が流れる状態を作った。その後、エネルギー吸収回路を作動させたところ、保護ダイオードに流れていた電流がエネルギー吸収回路を通るようになった。さらに電源を操作して元の電流値を流したあと、エネルギー吸収回路の回路を切り離れたところ、元の電源励磁状態に復帰した。それにより、磁石内のダイオードが作動して、ヘリウムガスが磁石から噴出している状態から、エネルギー吸収回路を使って、元の安定した電源励磁状態に復帰できることが確認できた。

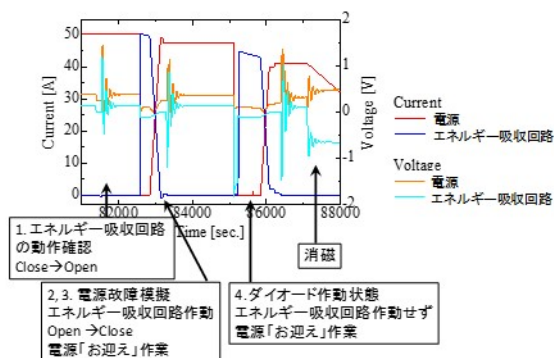


図 8 50A 時の試験内容

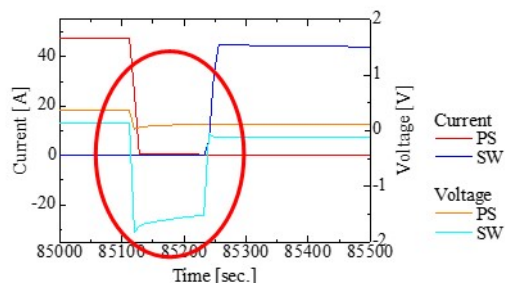


図 9 ダイオード作動と作動状態からの復帰 (赤丸内)



図 10 断面積 1000mm²のブスバーによる電線路

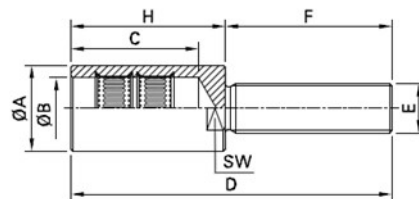
超伝導磁石では、最終的に保護用のダイオードを作動させることで焼損を回避する仕組みになっているが、エネルギー吸収回路を用いれば電流の減衰はわずかなものに行うことができる。エネルギー吸収回路が作動した状態は徐々に電流が減衰するが非常に安定した状態であり、万が一電源などが故障した場合の安全装置として非常に信頼できることを意味する。つまり、何か問題（たとえば停電や電源故障など）が発生した時は、エネルギー吸収回路を作動させ徐々に電流が減衰していく間に問題を解消し、そこから電源で駆動する状態に戻ることが可能である。

さらに、同じ先端計測分析技術・機器開発事業のコンパクト3テスラMRI装置の開発のプロジェクトチームで起こった事象について2013年度のはじめに京都大学の福山先生、浦山先生のご厚意により情報をいただいた。その知見からエネルギー吸収回路を強化する必要があるという結論に至った。

そこで、停電時などにも積極的にエネルギー吸収回路を使用できるように装置の改良を行った。どのような停電時や異常時でも安定して作動する追加のエネルギー吸収回路を並列に追加する作業を進めた。これは電源が遮断されると自動的に閉じる (Normally Close) の電磁開閉器を用いて達成されている。これらの多くの利点を確認できたためエネルギー吸収回路について特許出願を検討中である。

① (5) 開発内容：電線路ブスバーの開発 (図10)

電源機器と磁石をつなぐための従来のキャプタイヤケーブルでは導体の抵抗が大きすぎるため、電流源が喪失した場合に、早期にクエンチに至るという問題点があるこ



条件	既製品	開発品
室温[$\mu\Omega$]	29 \pm 1	17 \pm 1
室温で挿してからLN2中へ[$\mu\Omega$]	20 \pm 1	10 \pm 1
LN2中で回転[$\mu\Omega$]	220 \pm 10	10 \pm 1
LN2中で抜き差し[$\mu\Omega$]	906 \pm 50	13 \pm 1
室温に戻す[$\mu\Omega$]	29 \pm 1	21 \pm 1

図 11 新規に開発したソケット

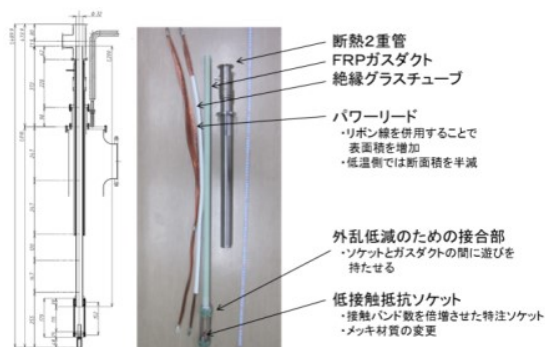


図 12 開発した電流リード。低接触ソケットの詳細は図 11 と同じ。

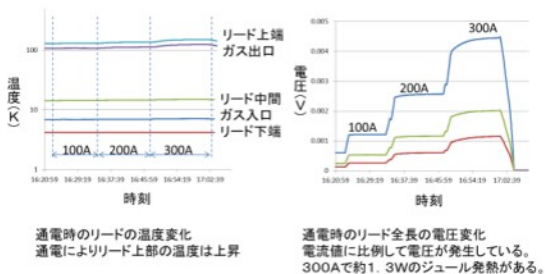


図 13 開発したパワーリードの動作試験。300A までの通電試験を行い、発熱などを調べた。

とが判明した。電線路の導体抵抗を低減するためにブスバーによる配線に変更し、また、短絡回路を追加することによって、電流源喪失からクエンチに至るまでの時間を大幅に延長可能となった。

① (6) 開発内容：電流リードと低接触抵抗ソケットの開発 (図11,12, 13)

2012年度に開発した高信頼性ガス冷却電流リードはソケットによって抜き差し可能なものとなっているが、既製品のソケットは低温における接触抵抗が大きく、通電時の発熱が想定より大きいことが判明した。そのため、低温における接触抵抗が小さいソケットの開発が必要となった。

接触抵抗は接触面積のみならず、接触圧、接触面の材質などのさまざまな条件に依存するが、低温での接触抵抗は接触面のメッキ材質に大きく依存することが本開発によって判明した。さまざまなメッキ材質のソケットを調べることによって、低温における接触抵抗が既製品の1/70以下の低接触抵抗ソケットを開発することに成功した。

① (7) 開発内容：マグネット電源用冷却水設備の改善(図15,16)

1.03 GHz NMR マグネットは、水冷の直流電流マグネット電源によって常時運転される計画である。本マグネットは1年以上の長期にわたって運転される見込みであり、既設の実験冷却水設備では対応できないため、本電源を専用に冷却する冷却水設備を備えている (マグネット電源冷却水用チラー)。マグネットの運転時に停電が発生した場合の安全対策を再確認した結果、マグネット電源冷却水温度の上昇により、冷却水温度異常保護装置が作動し、マグネット電源が停止するお

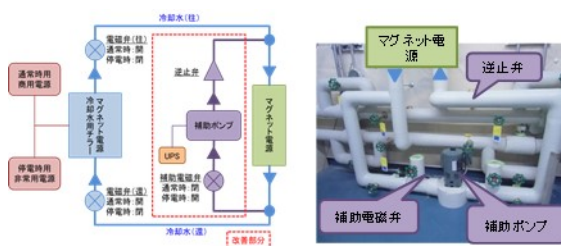


図 14 改善されたマグネット電源冷却水設備。配管内の冷却水を循環させるための補助ポンプおよび停電時に補助ポンプを稼働させるための無停電電源装置 (UPS) を追加

装置	通常時	停電発生時	
		停電中	非常用電源供給
商用電源	供給	遮断	
非常用電源	待機	待機	供給
マグネット電源冷却水用チラー	稼働	停止	稼働
電磁弁 (注)	開	閉	開
電磁弁 (逆)	閉	閉	閉
マグネット電源冷却水	循環	停滞	循環
マグネット電源冷却水温度	安定	上昇	安定
マグネット電源	稼働	冷却水温度上昇のため安全装置が作動し停止するおそれ	

図 15 停電時のマグネット電源用冷却水の状況 (従来)

装置	通常時	停電発生時	
		停電中	非常用電源供給
商用電源	供給	遮断	
非常用電源	待機	待機	供給
マグネット電源冷却水用チラー	稼働	停止	稼働
電磁弁 (注)	開	閉	開
電磁弁 (逆)	閉	閉	閉
マグネット電源冷却水	循環	停滞	循環
補助ポンプ (P5)	停止	稼働	停止
電磁弁3	充電	供給	充電
電磁弁4	閉	開	閉
マグネット電源冷却水 (補助)	閉	循環	停滞
マグネット電源冷却水温度	安定	循環内に残っている冷却水を循環させることでもマグネット電源の温度上昇を抑制	
マグネット電源	稼働	冷却水温度上昇による安全装置の作動を防ぐ	

図 16 停電時のマグネット電源用冷却水の状況 (改善後)

それがあることがわかった。

1.03 GHz NMR システムにおいては、商用電源停電時に、非常用発電機より必要な電源を供給することになっている。しかしながら、非常用発電機より電源が供給されるまでに約 10 秒間の待機時間が必要であり、その間、マグネット電源冷却水用チラーによる冷却水の循環は停止される。よって、非常用発電機より電源が供給された後、マグネット電源冷却水用チラーによる冷却水の循環が再開されるまでに、マグネット電源の温度が上昇することが懸念される。マグネット電源冷却水の温度が、冷却水温度異常保護装置が作動するまで上昇した場合、マグネット電源は停止し、マグネットに供給されている電流が遮断され、磁場の減衰、またはマグネットのクエンチを引き起こすことが懸念される。

マグネット電源冷却水用チラーによる冷却水の循環が停止した状態で、冷却水配管に残った冷却水を循環させ、停電時のマグ

ネット電源冷却水の温度上昇を抑えるための装置を追加した。既存の冷却水用配管に、マグネット電源冷却水用チラーと並列に配管内の冷却水を循環させるための補助ポンプと停電時に補助ポンプを稼働させるための無停電電源装置 (UPS) を追加した。

① (8) 開発内容: 窒素徐冷 (液体窒素で長期間ゆっくり冷やす) を可能とする無人化技術(図 17)

液体窒素による予冷・移送方式として、ベッセル、真空断熱配管、簡易配管の3種類を取り上げ、移送効率、コスト等の種々の観点からの優劣に関する机上での評価をした。超1 GHz NMRシステムの液体窒素予冷には、数千L以上の液体窒素と、10日間以上の時間を要するので、連続移送の可否、必要人員の抑制等も評価の大きな因子となる。ベッセル方式は、ベッセル交換が必要なため、連続移送と必要人員に難点がある。真空断熱方式は初期コストが莫大になることと敷設の簡便性・柔軟性に難点がある。断熱性と可撓性の観点から、断熱材として独立発泡型のクロロプレン材を選択した。

被覆厚みを決定するために、厚みを10mm～60mmまで10mm間隔で変えた移送管を作製し、

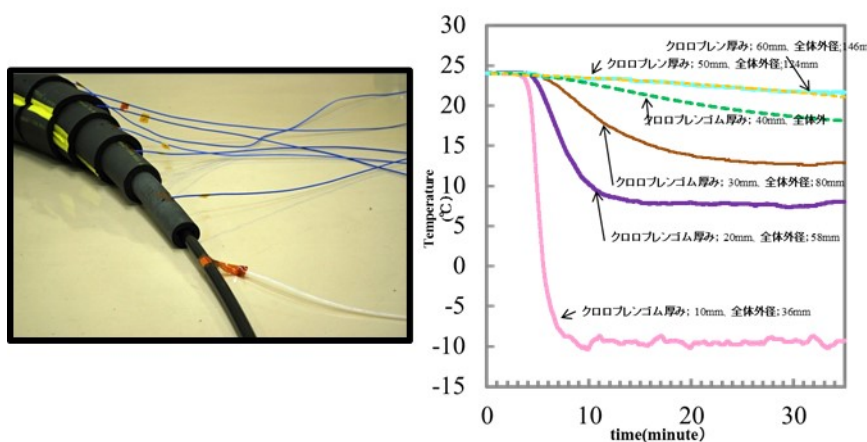


図 17 被覆厚み決定実験の外観 (左) と被覆材厚み決定実験結果 (右)

液体窒素移送時の表面温度を測定することにより、断熱性を評価した。

厚み40mm以上で断熱性は向上し、被覆表面での結露が見られなかった。被覆材の熱伝導率、被覆材の表面放射率、熱伝達率の基礎物性値から、熱侵入量を求めると、

厚み10mm ; 59W/m、厚み20mm ; 39W/m、厚み30mm ; 30W/m、厚み40mm ; 19W/m、厚み50mm ; 16W/m、厚み60mm ; 14W/mとなった。被覆厚み40mm以上では、20W/m以下となり、40mm以上にすると明らかに熱侵入量が低減されることが分かった。以上のデータから、実規模への適用には、安全を見て厚み70mmのクロロレン被覆材を使用することとした。

超1 GHz NMRシステムへの適用のためには、50m級の移送が必要である。50m級のクロロレン被覆材を用いた簡易移送配管を作製し、実際に液体窒素を移送する予備試験を実施した。500Lの液体窒素ベッセルから全長55mの移送管を介して、200Lのベッセルへの移送試験を実施した。移送開始後約10分で液体窒素は貯蔵開始され、67分後には200L充填された。従って、3L/分の移送速度であった。500Lのベッセルの液体窒素の減量は約300Lであり、30%が気化ロスした。移送管の全熱侵入量から計算したロス量は約15%であり、残り15%のロスは両側の接続部分で発生していると考えられる。

屋外の液体窒素の汲出し中継点から、超1 GHz NMRシステムへの移送管の敷設状況を示した。屋内の通路部は、ラックを用いて天井下、約2 mの高さに敷設し通行し易いようにした。NMRシステム側には、分岐部を設けて、複数の経路から液体窒素による冷却ができるようにした。

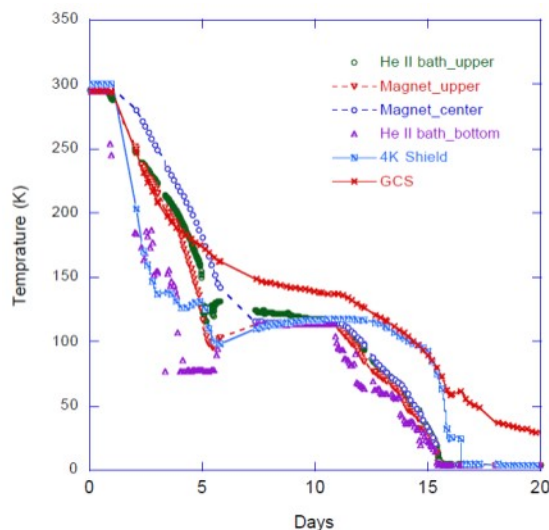


図 18 2002 年の同型装置の冷却例

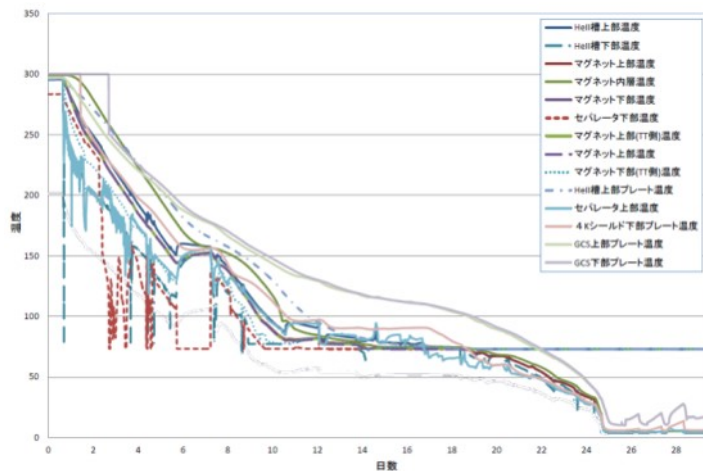


図 19 コイルおよびクライオスタット各部温度推移

① (9) 開発内容：乾燥・予冷・ヘリウム冷却・超流動冷却(図18,19)

従来、真空排気と乾燥窒素によるフラッシング洗浄を3回以上行う手順が標準となっていたが、今回は簡易的な露点評価方法を考案し、ヘリウム系の乾燥作業を実施した。

簡易断熱配管を製作し、屋外の大型液体窒素貯槽（30000L）からクライオスタットまで配管することで、小流量で連続的に予冷却を行った。100K以下に予冷却することおよび冷却過程でコイル内温度差が30Kを超えないことを目標とした。

100K以下となったコイルおよび各槽を、液体ヘリウムで本冷却する際も、小流量の連続供給に心掛けた。延べ液体ヘリウム使用量および大気放出量を最小限にとどめることを目標とした。

超流動冷却器によりHeII槽内を1.8K以下に冷却する運転を試みたが、冷却系ヘリウム排気配管内圧力損失が大きく、1.8K冷却における冷却能力に余裕が無いことが判明した。

圧力損失原因をJTライン熱交換器部分への空気の混入と想定し、不純物の状態調査およびJTラインの部分昇温を実施し、空気成分の除去を行ったが、再冷却を行った結果、初回の圧力損失が残存することが判明した。空気混入以外の原因を検討し、構造上の原因と水分の混入を疑い、常温まで完全昇温することとした。

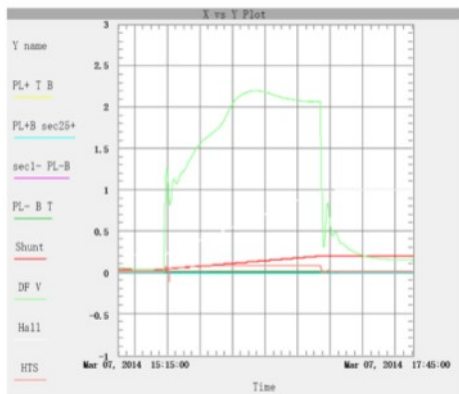


図 20 2014 年に測定したコイル両端電圧。(図中 DF V) (測定条件は 2010 年と同じ)

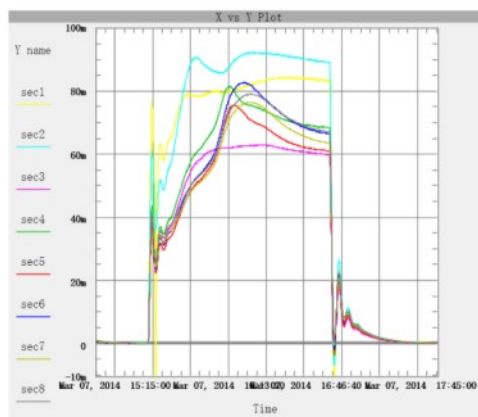


図 21 2014年に測定したコイルセクションごとの電圧変化

① (10) 開発内容：震災前の状態へ復旧と確認（実機通電試験）(図20,21)

上記の開発を実施したのちに超1 GHz NMRマグネットを4.2Kまで冷却して10Aまでの通電試験を行った。0.1A/minの速度で励磁を行い、メインコイルに発生した電圧の変化は2010年に測定した時とほぼ同様であることを確認した。

また、今回はさらにセクション電圧を細かくモニターできるように測定装置を接続し、より詳細に磁石の状態が把握できるようにした。セクションごとに発生したインダクタンス電圧は、インダクタンスマトリックスから計算した設計値にほぼ比例した。10A通電時に発生した中心磁場も設計どおりの値になったため、磁石が健全であることが確認できた。

なお、通電時の磁石のセクション電圧の計測結果から磁石の1か所がクライオスタットに対して地絡していることを示唆する振る舞いが見られたが、通常の動作の支障にはならないことが確認できた。

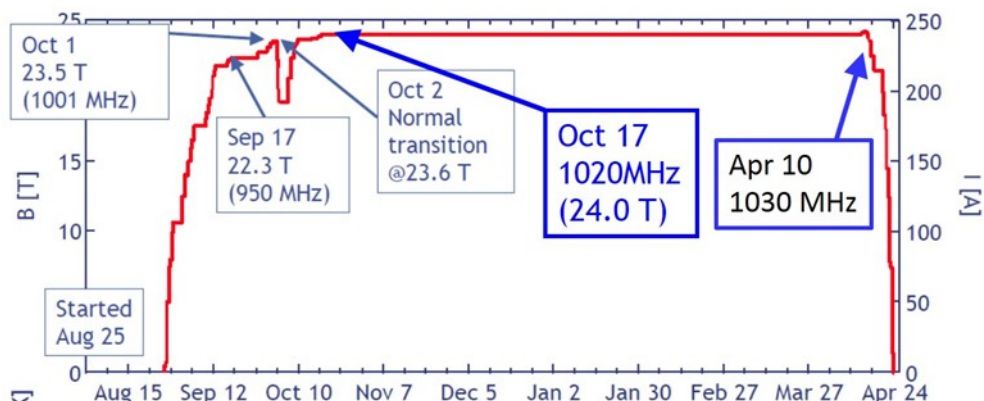


図 22 ゼロ磁場から最高磁場 1030MHz までの励磁の様子。横軸は 2014 年 8 月 25 日から励磁を開始、約 2 ヶ月かけて 1020MHz まで到達。2015 年 4 月 10 日には設計上可能な最高磁場 1030MHz を達成。

① (1 1) 励磁技術の開発と実証(図 22, 23, 24, 25)

励磁は 2014 年 8 月 26 日から開始された。Fig. 4 に 24.0 T 到達までの磁場 (電流値から計算) と He II 槽温度の変化を示す。長丁場になることが予想されていたため、当番表を作成し、NIMS メンバーが交代で励磁作業を行った。全 25 セクションに分割されたコイル電圧をマルチプレクサモ

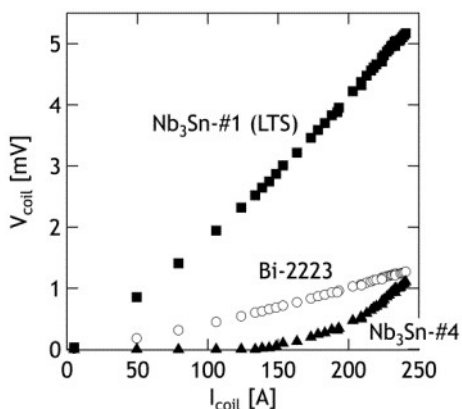


図 23 Coil voltages as a function of coil current for Bi-2223 innermost coil, Nb₃Sn #1, and Nb₃Sn #4.

ジュール付 Keithley 2700 マルチメータを用いて全てモニタしながら慎重に進められた³²⁾。

電流値増加に伴って He II 槽温度が上昇しているのは、Fig. 5 に示すように、Nb₃Sn コイルの NS-1 から 3 までと NS-4 の一部を含むセクション (Nb₃Sn #1) が最初から常伝導電圧を発生していたためと、Bi-2223 最内層コイルが半田接続部を含むためである。加えて、通電電流が 120 A を超えたあたりから NS-5 の内側から 2 番目のセクション (Nb₃Sn #4) が徐々に常伝導転移している。これらの電圧は高々数 mV であり、安定である (常伝導伝播しない) ことから、超伝

導接続部の常伝導転移と判断される。

Bi-2223 最内層コイル以外からの常伝導電圧発生は想定外の事象であった。通常の永久電流モード運転超伝導磁石であれば、常伝導電圧を確認した時点で励磁を中止していたであろう。なぜなら、抵抗が存在すれば永久電流モード運転は不可能だからである。しかし、本磁石は常時電源駆動であるため、励磁が続行された。

10月2日にはNb₃Sn コイル NS-6 の最外層 (Nb₃Sn #6) が常伝導電圧を発生したことが、He II 槽温度の急激な上昇から検知された³²⁾。このため、徹夜で減磁し、翌日にはこのセクションの超伝導復帰が確認された。

Nb₃Sn コイルにおけるこれらの常伝導電圧は、いずれも超伝導接続部の常伝導転移と判断された。常伝導転移した接続部の特定や、その原因についての詳細は現状では明らかではない。しかし、改造修復 (本解説 2.2 節) 後に補修部を含めた接続部の健全性が確認されていたことを考えると、震災によって接続部が劣化した可能性は否定できない。

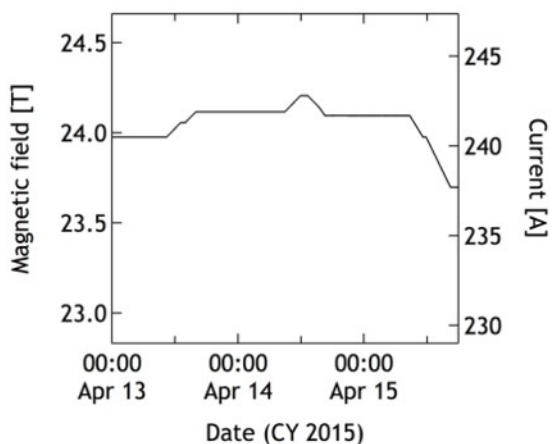


図 24 Magnetic field (calculated from coil current) and current at 24.2 T (corresponding to 1030 MHz).

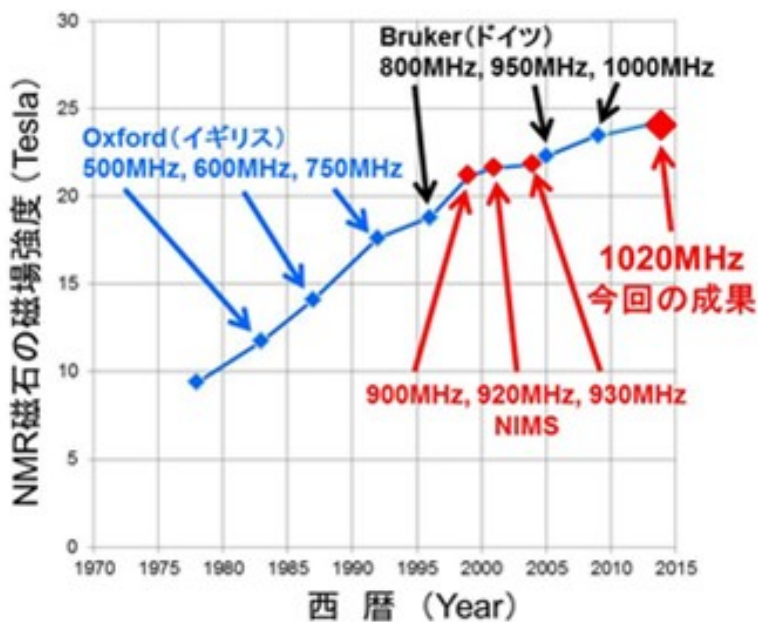


図 25 NMR 磁場強度の推移。世界記録が更新された年とその当時の最高磁場強度。

複数箇所から常伝導電圧を発生している Nb₃Sn コイルの状況は、この磁石が、いつどの箇所が常伝導転移してもおかしくない満身創痍の状態であることを示唆していた。加えて、He II 槽への熱負荷が当初設計値の 5 倍近くになっていた。これらの状況を鑑み、当初設計値 (1030 MHz) で長期運転するのは危険であるとの判断から、1020 MHz (24.0 T) で運転することになった。同年 10 月 14 日に 24.0 T に到達し、翌週から磁場補正作業が開始された。

24.0 T 到達後、超伝導シムコイル、鉄シムおよび室温シムコイルを用いて磁場補正を行い、さらに様々な NMR 計測を行いながら室温シムコイル調整が繰り返された。この 1020 MHz NMR 磁石としての半年にわたる連続運転後、Bi-2223 最内層コイルの設計を検証するために、当初目標値であった 24.2 T (1030 MHz 相当) 励磁を行った。24.2 T 発生時の電流値を Fig. 6 に示す。磁場を約 1 時間保持した間に NMR 測定によって磁場値を確認した。この時点 (2015 年 4 月 14 日) では、我々の 24.2 T は実用超伝導磁石の発生磁場世界記録であった。

NMR 磁石としては世界最高磁場となる 1020MHz を達成した。本来ならば 2012 年度に完成させて Bruker (ドイツ) の 1000MHz (2009 年に達成) を抜き返す予定だったが、震災・ヘリウム供給危機・代表者交代等により 2 年遅れて再開した。この成功の意義は高温超伝導酸化物を用いた世界初の実用型磁石であり、超伝導磁石開発の新時代を切り拓いたことである。NMR の総合性能は磁場だけでは決まらないので、

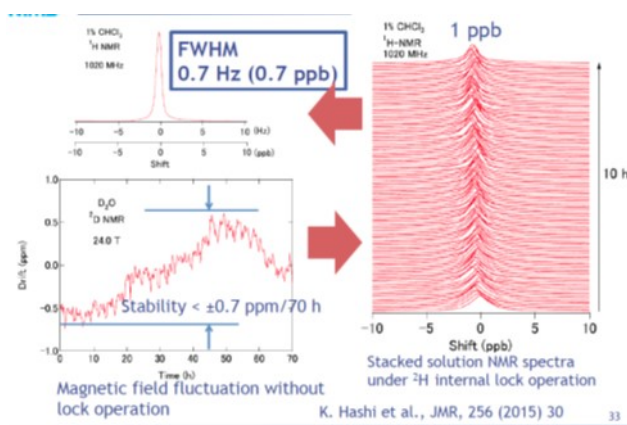


図 26 1020MHzにおいて高精度な NMR 測定を行うために、磁場安定度を調整した。約 1 ヶ月かかって溶液のタンパク質測定などにも十分に耐えられる磁場安定度 0.7Hz(0.7ppb)/10hr を達成した。

②計測システムの開発とNMR測定の実証

② (1) 開発内容：超1 GHz HTS-NMR磁石の磁場均一度・安定度の評価 (図26,27)

超1 GHz NMR磁石を定格まで励磁して磁場均一度、安定度を評価する予定であったが、今年度中に定格まで到達することができなかった。しかし、4.2Kまで磁石を冷却した時に、10Aの電流を通電し磁場の安定度を評価することができた。超1 GHz NMRを10Aで通電し、そのときの電流変動を測定した。測定にはコイル両端電圧から計算される電流変動をフーリエ変換することで求めた。また、出力電流値の大きさに関係なく電流変動の振幅はほぼ一定であることから、1.03 GHzの磁場を出す定格電流値 (250A) を基準にしてどれくらいの磁場変動になるか計算した。地震が発生する前の2010年にも10Aで同様の測定を行っており比較したところ、低周波成分において2010年より電流変動が小さくなった。これは電源の制御基板を変更したためではないかと考えている。いずれにせよ、以前に理研で行った500 MHz LTS/HTS磁石を用いた磁石における磁場変動より小さく、十分にNMR測定が可能であることがわかる。

固体NMR測定を行う際に、NMRスペクトルの線形によっては外部ロックが必要となる。外部ロック回路を改良するために新たな高周波機器を導入した。この装置はFPGAを用いており、信号の変化などにより柔軟に対応することが可能である。

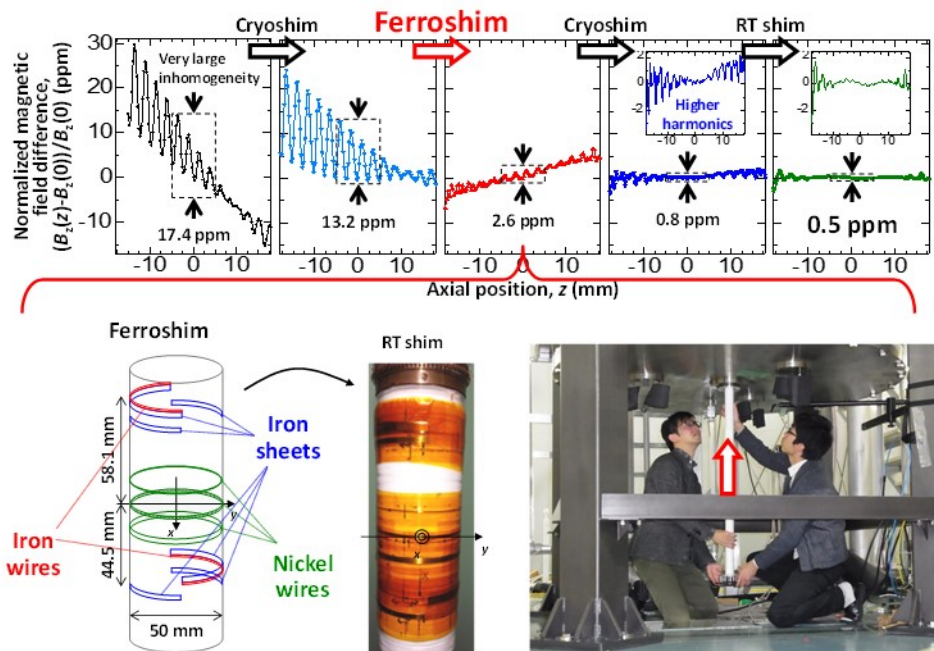


図 27 1020MHz において高精度な NMR 測定を行うために、磁場均一度を調整した。約 1 ヶ月かかって溶液のタンパク質測定などにも十分に耐えられる磁場均一度 0.5ppm/10mm φ を達成した。

② (2) 開発内容：標識ペプチドの酸素 (^{17}O -1D) および膜タンパク質アクアポリンの炭素 (^{13}C -2D) NMR測定の確認(図28,29)

超1 GHz NMR磁石を定格まで励磁してNMR測定を行う予定であったが、今年度中に磁石を超流動ヘリウム温度まで冷却できなかつたためNMR測定を行うことができなかった。定格まで励磁した際に使用する予定の ^{17}O で標識したペプチドはかなり前に合成したものであるため、変質してしまっている可能性がある。これを確認するために前に測定した磁場である500 MHzのNMR装置を用いて ^{17}O で標識したペプチドのNMR測定を行い、前と変化していないことを確認した。

図29は膜タンパク質の炭素 ^{13}C の2次元NMRスペクトル。右下の緑図が1020MHz-NMR装置の結果。左上の青図は比較のため700MHz-NMR装置の結果。この図の見方は、全ての炭素原子同士の総当たりリーグ対戦表のようなもので、縦軸と横軸は個々の炭素の信号が現れる周波数を表し、等高線の高さが信号の強さ（対戦結果）を表わしている。ここで対戦結果とは、特定の2個の炭素間の距離が近い（信号が強い）か遠い（信号が弱い）ことを表している。特に赤枠内の部分を比較すると、1020MHzでは一つ一つの信号がシャープになった結果として信号同士の重なり合いが減少（分解能が向上）している様子が良くわかる。

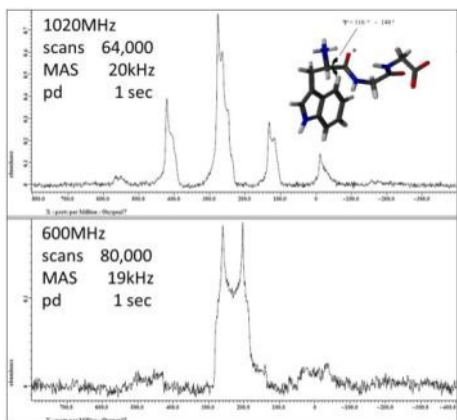


図 28 ^{17}O NMR in WGG peptide taken at 1020 MHz (upper) and 600 MHz (lower) for the comparison.

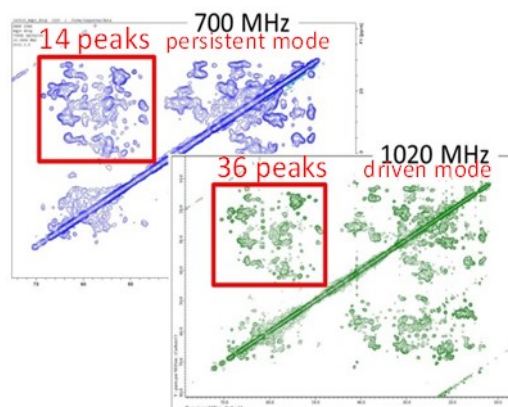


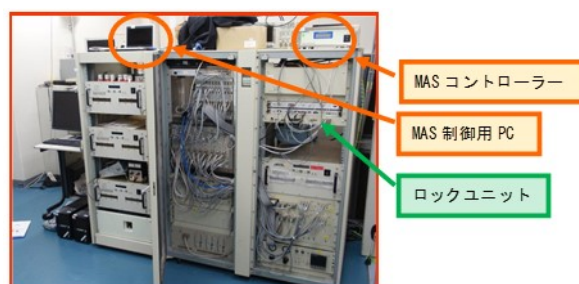
図 29 膜タンパク質の炭素 ^{13}C の 2 次元 NMR スペクトル。右下の緑図が 1020MHz-NMR 装置の結果。左上の青図は比較のため 700MHz-NMR 装置の結果。

② (3) 開発内容：950MHz観測対応 (図30、31)

1030MHzだけでなく励磁途中の950MHzでも信号を観測することになったため、分光計の観測周波数の切替操作を実際に行い、1030MHz、950MHzとも測定可能になることを確認した。950MHz観測ができるプローブを用意した。

固体プローブ対応として、固体プローブ用エア配管、配線を敷設し、MASコントローラーで回転を制御できるように接続した。

標準ロックユニットを入手し、昨年度試作品で実施した改造を適用してロックユニットを完成させた。



テスラ値設定	MHz	T
1030MHz	1029.75	24.186
950MHz	949.95	22.312

図 30 1030MHz と 930MHz の両方に対応できるように改造した分光計コンソール (写真) と周波数・磁場強度対応表。

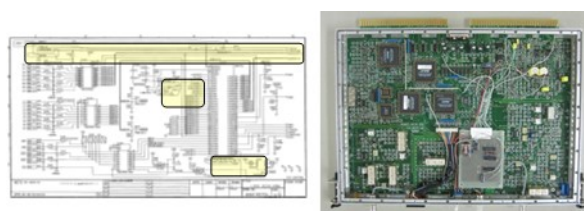


図 31 周波数ロックユニット。左図は改造部分の設計図、右図は改造を行ったロックユニット実機。

3. 4. 5 展望

今後、高磁場 NMR は、従来のようなタンパク質や有機化学の枠にとらわれず、無機物も含む材料科学全般への展開など新しい役割が期待されており、日米欧が開発競争をしている。すでに欧州では 1200MHz-NMR の開発プロジェクトが始動しているとアナウンスされている。また米国でも、1200MHz 級の次世代 NMR 開発の提案が全米科学アカデミーから政府に対して答申されている。

我が国では 1200MHz 級 NMR の開発はまだ計画立案段階だが、現在日本は二つの点で優位に立っている。一つ目は、高温超伝導線材の性能と実績において日本企業が最も優れていることであり、二つ目は日本だけが高温超伝導体を用いた NMR 磁石を実際に開発した経験を持つことである。これらの優位性を活かし発展させるための次期計画を立案中である。

また、高温超伝導体に期待されているニーズは、必ずしも高磁場化だけではなくて、磁石の小型化や超大口径磁石の実現等々、多様化したユーザーニーズに幅広く応えられることにも大きい価値がある。今後は、高温超伝導体を用いた多様な NMR 磁石や MRI 磁石の開発が加速すると考えられる。