

(技術資料)

マテリアルDXに向けたマテリアルズ・インフォマティクスの紹介

古賀健治*¹ (博士(工学))・狩野恒一*¹・大政和之*²・加々尾慎哉*²

Introduction to Materials Informatics for Material DX

Dr. Kenji KOGA・Koichi KANO・Kazuyuki OMASA・Shinya KAGAO

要旨

マテリアルDXは、研究者やエンジニアが材料の性質や挙動を理解し、最適な設計を行うための包括的なプラットフォームとして注目を浴びている。このプラットフォームは、様々な材料の特性を予測し、製造プロセスにおける影響をシミュレートすることで、高度な材料設計を支援している。

本稿では、金属3D積層造形の中でも非常に高い自由度を持ち、異なる材料を同一試料内で組み合わせ可能なDirect Energy Deposition (DED) 方式を用いた実験技術と量子シミュレーション（第一原理計算）技術をもとに、Fe-Co-Ni系の軟磁性材料の材料探索を行った事例について紹介する。

Abstract

Material DX is attracting attention as a comprehensive platform for researchers and engineers to understand materials' properties and behavior and achieve optimal design. This platform supports advanced material design by predicting the properties of various materials and simulating their impact on the manufacturing process. This paper introduces an example of a material search for a Fe-Co-Ni-based soft magnetic material. The search uses quantum simulation technology (first-principles calculation) and experimental technology based on the Direct Energy Deposition (DED) method. The DED method, among other 3D additive fabrications, offers a high degree of freedom and allows the combination of different materials within a given sample.

検索用キーワード

マテリアルズ・インフォマティクス, 金属3D積層造形, 第一原理計算, 磁性材料, ハイスループット計算

まえがき = 最近、文部科学省はマテリアルDX（材料デザイン・イノベーション基盤技術）のプラットフォーム活用を提唱している¹⁾。マテリアルDXは、材料研究開発のリードタイム短縮と新規材料創出を促進するために、最先端の分析解析技術やデータベースの活用を主眼としている。

このプラットフォームは、分析解析技術によって得られた多岐にわたる材料データを活用する。X線回折、赤外分光、電子顕微鏡などの技術を駆使して、材料の構造や特性に関する情報を収集し、そのデータを統合することで新たな洞察を得る。これにより、効率的な材料設計プロセスが可能となる。

また、分析解析のリードタイム短縮を実現するために、高速かつ効率的なデータ処理手法や試作技術が開発されている。ハイスループットな試作・評価技術は、大量の材料の評価を迅速に行うことを可能にし、データ生成技術の向上によって数値計算がより精密になっている。

本稿では、文部科学省が推進するマテリアルDXの理念に基づき、軟磁性材料を対象とした計算科学的アプローチと積層造形技術を組み合わせたハイスループットな試作手法に焦点を当て、予測結果の検証手法について紹介する。

1. マテリアルDXに向けた計算科学的アプローチ

本章では、計算科学的アプローチとして、ナノシミュレーション技術の一つである第一原理計算を活用した事例について述べる。

第一原理計算は、実験データに合わせるための調整パラメータを用いず、原子の種類と位置だけで電子状態を計算でき、得られた電子状態から体積弾性率や磁気特性などさまざまな物性値を算出することができる。

計算の対象はFe-Co-Niの3元系であり、考慮する結晶系はBCC (Body-Centered Cubic) と FCC (Face-Centered Cubic) 構造として磁化の網羅的な計算を実行した。DFT (Density functional theory) 手法は、KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) を採用した^{2), 3)}。計算パッケージとしてはAkaiKKRを使用し、不純物の取り扱いにはCPA (Coherent Potential Approximation) を適用した^{4), 5)}。CPAはUnit Cell内で不規則的な配置による影響を平均的な有効媒質に置き換えて合金ポテンシャルを決定するため、合金系の計算が可能である。この方法により、各計算モデルの対称性を考慮して1原子のみとして扱うことができる。

図1に第一原理計算を用いたBCC構造とFCC構造の磁化の計算結果を示す。なお、コンタ図は後述する補間

*¹ (株)コベルコ科研 計算科学センター *² (株)コベルコ科研 材料ソリューションセンター

モデルを適用した。

BCC構造の計算結果においてはFe-rich領域で最も磁化が大きく、Co-rich、Ni-rich領域の順に磁化が減少している。FCC構造の計算結果はFe-rich領域では磁化が消失していることがわかる。

コンタ図の作成では、FCC構造の磁化における不連続性が問題となるため、第一原理計算結果から得られた各エネルギーと磁化を用いて補間モデルの構築を行っている。図2(a)、(b)にFCC構造の磁化について、深層学習モデルとサポートベクターマシン回帰(以下、SVRという。)モデルを2通りで検討した結果を示す。

深層学習モデルのアーキテクチャは、入力層から複数の中間層を経由して出力層へと進む構造で、各層には活性化関数としてSwishを採用しており、組成比を入力として受け取り、エネルギーや磁化の予測値を出力する。なお、中間層である全結合層は6層である。

SVRモデルは、カーネルにはRBFカーネルを採用し、正規化パラメータC、カーネル係数gamma、不感帯 ϵ についてグリッドサーチによる探索を実施した。具体的にはCは(1, 10, 100)、gammaは(0.1, 1, 10, 100)、 ϵ は(0.001, 0.01, 0.1)を対象とした結果、Cは10、gammaは10、 ϵ は0.01が探索された。そのうえで図2の結果を比較した時、(a)は良好な予測精度が確認されるいっぽうで、(b)は特に磁化が0および最大値に近い領域で予測精度が著しく悪化している傾向が確認された。これは不連続領域付近でのモデル追従性が悪化しているものと解釈される。これらの結果より、本研究における予測モデルでは深層学習モデルを採用した。

図2(c)は、深層学習モデルによる補間精度の検証

結果を示している。訓練データセットには、CoとNiの組成比が0%から100%までの10%刻みで分布する66点が含まれている。いっぽう、テストデータセットは、CoとNiの組成比が約14.29%(100/7%)から約85.71%(600/7%)の範囲の15点で構成されている。ここでテストデータは訓練データの組成範囲内にあるものの、具体的な組成比の値は訓練データには含まれていないことに注意が必要である。このように異なる組成比を用いることで、モデルの汎用性と補間能力を評価している。

図2(c)に示すテストデータを用いた予測結果では、決定係数が0.995と非常に高い予測精度を達成している。これは訓練データと異なる組成比に対しても、深層学習モデルが高い予測精度を維持できることを示しており、モデルの汎用性と信頼性を示唆している。

図3に、第一原理計算の結果を基にランダムスピン状態と強磁性状態のエネルギー計算からランダムスピン解のエネルギーを求め、キュリー温度(T_c)を算出した結果を示す。例えば、BCC構造のFeが100%の組成の T_c は約1,488 Kである。これは一般的に知られているFeの T_c の約1,043 Kよりも高い値である。実際の T_c は、有限温度における物質の振る舞いを反映したものであるが、本計算結果は0 K(絶対零度)の条件下におけるものであり、温度依存性を直接的に考慮することが困難なため、差異が生じたものと考えられる。なお、有限温度におけるハイゼンベルグモデルを適用することで T_c の計算精度が向上する可能性がある。

BCC構造の場合、Niが主成分の領域での T_c の最小値は約62 Kと低い温度となる。FCC構造の場合、Coが主成分の領域で T_c の最大値は約1,228 Kで高い値となる。

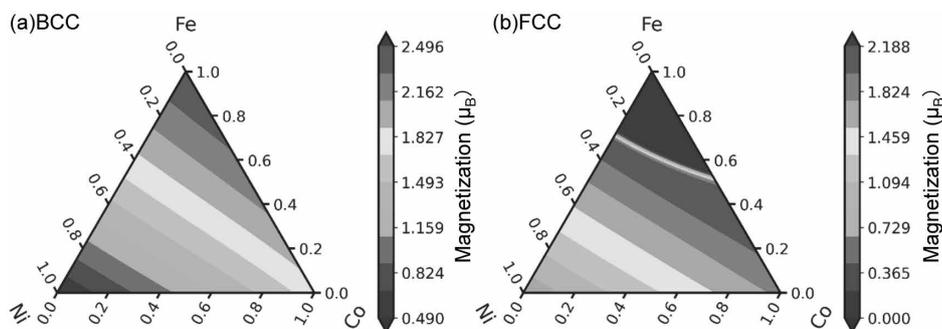


図1 KKR-CPA法を用いたBCC構造とFCC構造の磁化のコンタ図
Fig.1 Contour plots of magnetization for BCC and FCC structure calculated using the KKR-CPA method

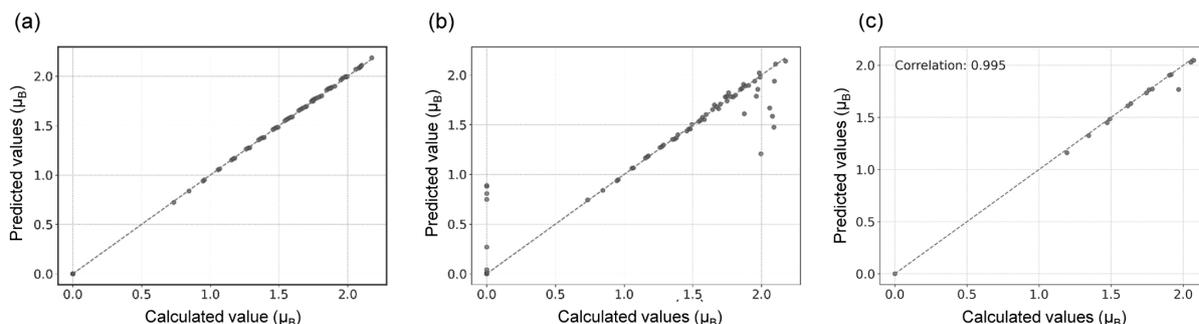


図2 実測値と予測値の磁化の散布図
(a) ディープラーニングモデル (b) サポートベクターマシン回帰モデル (c) ディープラーニングモデル (テストデータ)

Fig.2 Scatter True vs. Predicted magnetization
(a) Deep learning model (b) SVR model (c) Deep learning model (Test data)

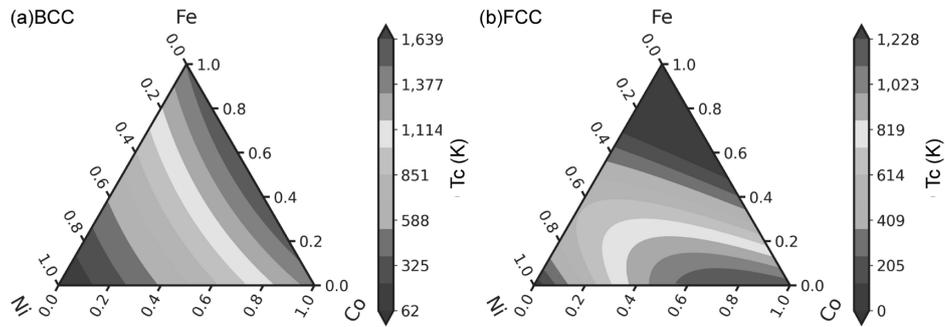


図3 KKR-CPA法を用いたBCC構造とFCC構造のTcのコンタ図
 Fig.3 Contour plots of Curie temperature for BCC and FCC structure calculated using the KKR-CPA method

いっぽう、Niが主成分の領域でTcの最小値は0 Kとなっており、この値は磁気的な寄与が認められないことを示す。

これらの結果から磁化の不連続問題があるFCC構造においても、第一原理計算結果から得られた各エネルギーおよび磁化を用いて補間モデルを構築することにより、磁化におよぼす組成のスクリーニングが可能であることが示された。

また拡張として、分子場近似を用いて各組成と相においてTcを算出し、有限温度における磁化の振る舞いを詳細に予測することが可能である⁶⁾。ただし、分子場近似の精度上の問題で実験との乖離(かいり)がある。

このように第一原理計算を用いて網羅的に磁化やTcの計算が可能となり、材料探索の効率化を図ることができる。

2. マテリアルDXに向けた金属3D積層造形活用

2.1 積層造形法の活用

積層造形法(AM: Additive Manufacturing)は、3D形状データから直接製品を製造できるため、多品種同時製造や複数部品からなる製品の一体成形、複雑形状の部材の成形が可能という特徴があり、その普及が進んでいる。とくに金属AMは、形状制御と組織制御を組み合わせた機能制御を実現でき、新しい機能創造プロセスとして期待されている。主要な金属AM方式の一つであるPBF(Powder Bed Fusion)では、金属粉末を使い、EB(Electron Beam)やLB(Laser Beam)を走査して粉末を溶融・堆積し、三次元造形物を形成する。PBFは高精度な造形を得意とするいっぽうでスループットが低いいため、小さな部材に向いている。大型部材の製造に適したAMとしてDED(Directed Energy Deposition)方式がある。

DED方式では、複数の粉末を同時に使用できるタイプがあり、レーザー造形部に送り込む数種類の粉末の速度を個別かつ連続的にプログラム制御することが可能である。これにより、組成の自動制御が可能となっており、組成調整のための作業者の手動干渉が減り、積層造形の効率と制御精度が向上する。したがって、組成が連続的に変化した材料試作の効率アップにもつながる。

DED方式は、組成の自動制御を応用して、異なる材料の組み合わせや、試作物内で複数の部品を一度に製造

することが可能である。軟磁性材料の傾斜材は、磁場を効率的に制御することができ、今後電子機器や電気機器などの応用分野で重要な役割を果たすと考えられる。本章では、軟磁性材料を対象としてDED方式を用いた傾斜材の作製および評価について紹介する。^{7)~13)}

2.2 原料粉末および装置・作製条件

軟磁性材料の傾斜材の作製では、ガスアトマイズ法で作成されたパーメンジュール(Fe-Co-V)粉末とパーマロイ(Fe-Ni-Mo)粉末を用いた。粒形サイズは45~150 μmである。また、積層造形用のベースプレートにはSS400材を用いた。

使用した装置は、三菱重工工作機械株式会社(現在のニデックマシンツール株式会社)製指向性エネルギー堆積法(DED方式)の金属3DプリンタLAMDA200である。造形条件として、レーザー出力は1,000 W、ノズルの稼働速度は800 mm/min、レーザー径はφ2 mmとし、粉末キャリアガスおよび積層箇所のシールドガスはArとした。

本事例では、A:パーメンジュール(Fe-Co-V)粉末とB:パーマロイ(Fe-Ni-Mo)粉末を使い、A:B=①0:100、②25:75、③50:50、④75:25、⑤100:0(wt%)のAとBの組成を変化させた5相の積層造形材(傾斜材)を作成した。造形サイズはおおよそ□40 mm×40 mmであり、高さは45 mmである。図4に試作品(左上図)、

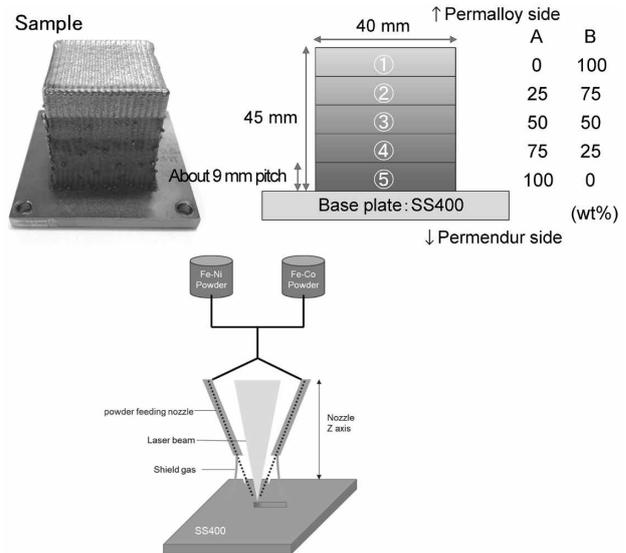


図4 試作品、積層造形イメージおよびDED方式の模式図
 Fig.4 Sample, Layered Additive Manufacturing Imagery and DED Methodology Schematic⁸⁾

積層造形イメージ（右上図），DED方式の模式図（下図）を示す。

積層造形後の傾斜材は，均質化処理として2段階熱処理を実施している。一段階目は加熱速度200℃/hrで700℃まで昇温して2 hr保持し，その後炉冷とした。二段階目は加熱速度120℃/hrで820℃まで昇温して10 hr保持し，その後500℃まで100℃/hrで冷却した後炉冷とした。

2.3 評価方法

作製した傾斜材材料の評価は，XRD (X-ray diffraction) による結晶構造解析，EPMA (Electron Probe Micro Analyze) による組成分布，ピッカース硬さ分布，リング試験片を用いた直流磁気測定，EBSD (Electron Back Scattered Diffraction Pattern) による結晶サイズ評価を行った。図5にXRD分析結果，EPMA分析結果，硬さ分析結果を示す。

図5右上に日本電子株式会社製EPMA分析装置によるライン分析結果を示す。AとBの組成を変化させた5相の傾斜材（A = ①0 : 100, ②25 : 75, ③50 : 50, ④75 : 25, ⑤100 : 0 (wt%)）が作成できており，粉末の混合比率を予定どおりに変化させた積層造形ができていることが示された。

図5左下に，株式会社リガク製SmartLab（全自動多目的X線回折装置）による二次元検出器を用いたXRDライン分析結果を強度マップとして示す。傾斜材の先端

のパーマロイから末端のパーメンジュールまで1 mmピッチで測定データ取得を行った。パーメンジュール側の結晶相はBCC構造であり，パーマロイ側の結晶相はFCC構造であることを確認した。さらに，FCCとBCC構造の混相領域が認められた。

図5右下の硬さ分布の測定結果から，FCCとBCC構造の混相領域付近で硬さが増大するという特異的な変化も認められた。また，BCC構造がリッチな方が硬いという特徴が認められた。

図6はリング試験片を用いた試料No.1～No.5の直流磁気特性評価を示す。AからBへ変化するにつれて最大磁束密度も増加する傾向がある。FCCとBCC構造の混相領域付近である試料No.4に関しては，他の試料と比較して保磁力（残留磁束密度）が10倍以上となっており，他の試料より高い保磁力を有している。また，比透磁率も1/10以下であり，他の試料に比べて低いという特異的な変化を示した。

図7，図8に代表例として試料No.2，試料No.4のEBSD分析結果を示す。図9にEBSD分析から見積もった平均結晶粒径サイズを示す。なお，平均結晶粒径は面積寄与率に基づくArea fraction法で算出した結果である。FCCとBCC構造の混相領域付近である試料No.4の粒径サイズは試料No.1が数百ミクロンオーダーに対して，数十ミクロンオーダーであることがわかる。

図7に示す試料No.2のIPF Map (ND方向) には円弧

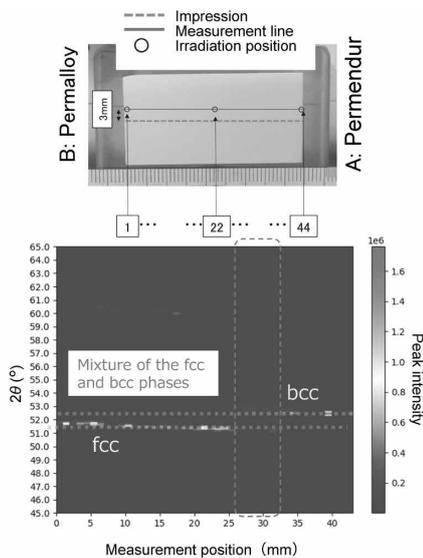


図5 XRD, EPMA および硬さの実験結果
Fig.5 Experimental results of XRD, EPMA and Hardness

Sample No.	Maximum magnetic density	Residual magnetic flux density	Coercivity	Maximum permeability
	B_m (T)	B_r (T)		
1	0.96	0.55	39	9,436
2	1.18	0.51	115	2,057
3	1.50	0.64	148	2,132
4	1.30	0.65	1,943	170
5	2.26	0.73	159	2,095

*Maximum magnetic field H_m 10000(A/m)

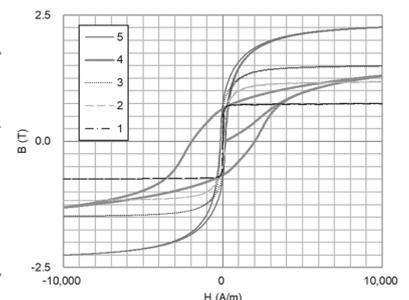


図6 磁気特性の実験結果
Fig.6 Experimental result of magnetic property

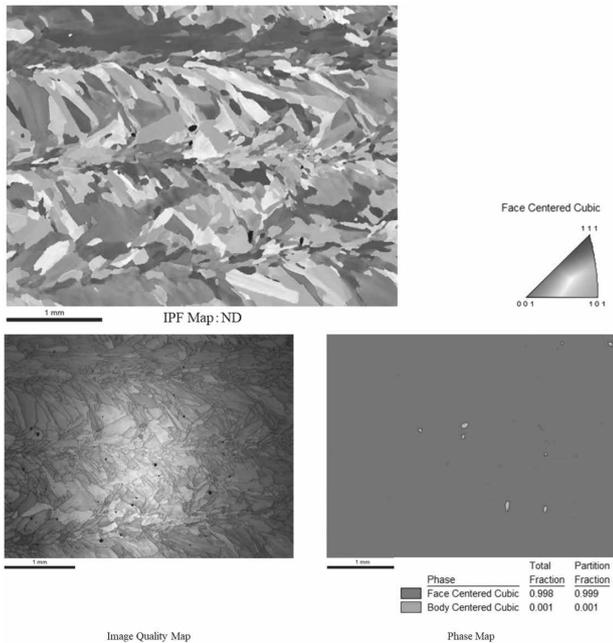


図7 試料No.2のEBSD分析結果
Fig.7 EBSD Analysis Results of Sample No.2

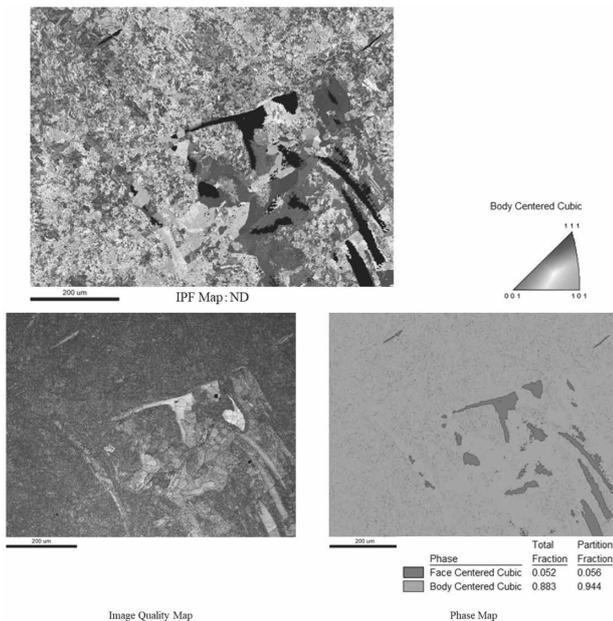


図8 試料No.4のEBSD分析結果
Fig.8 EBSD Analysis Results of Sample No.4

からなる鱗（うろこ）状形態が観察され、溶融プール構造となっている。走査レーザー照射部に積層粉末が局所溶融・凝固を伴った溶融プール形状となっていると考えられる。図8のEBSD分析結果から試料No.4には材料の結晶構造変化に伴った再結晶と考えられる微細化が認められた。特異的な硬さ分布の変化は、試料No.4の組織の微細化によるものと考えられる。

試料No.4が他の試料と比較して保磁力の増大、比透磁率の低下が認められている理由も微細組織を呈していることによると推察される。微細化による表面積および微細粒子の粒界同士の界面効果の増加により、磁壁のピンニング効果で保磁力が増大し^{14), 15)}、磁束の伝達が障害されることに起因して透磁率が低下したと思われる。

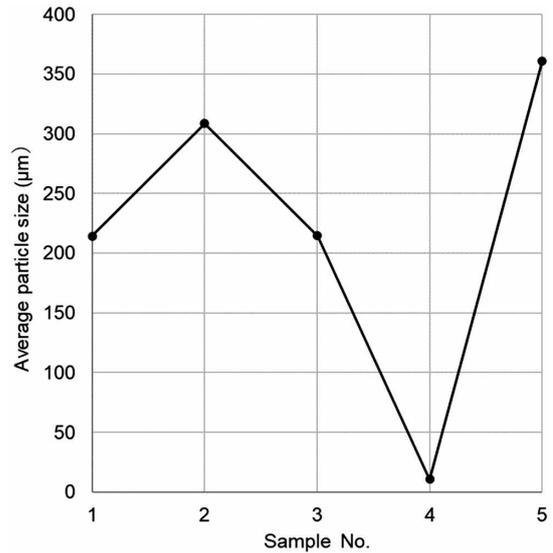


図9 平均結晶粒径サイズの比較
Fig.9 Comparison of average grain size

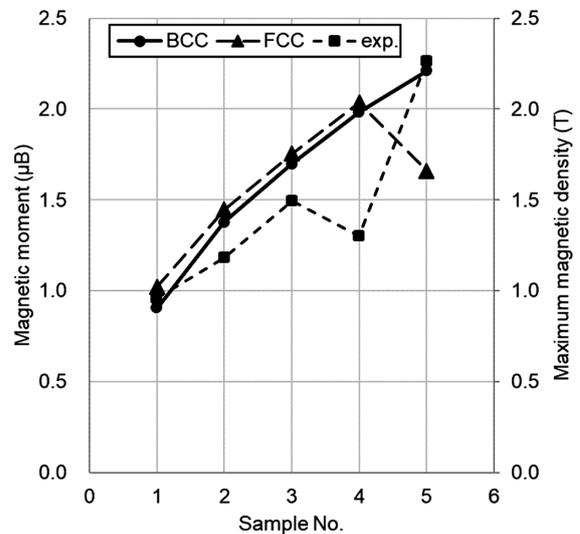


図10 磁気特性の実験結果と計算結果の比較
Fig.10 Comparison of experimental and calculated magnetic properties

図10は、EPMA分析結果の組成情報を基に第一原理計算を用いたBCC構造とFCC構造の磁化の計算結果と実験で得られた最大磁束密度の比較である。磁気モーメントと最大磁束密度の間には密接な相関が存在することが広く認識されている。これは磁気モーメントが物質の磁性を示す基本的な物理量であり、その総和が磁化を構成し、さらに磁化が磁束密度に直接影響を与えるためである。

計算結果は、単相構造（BCC構造もしくはFCC構造）の領域（No.1～No.3, No.5）において実験結果の傾向と一致している。しかし、BCC構造とFCC構造の混相領域における変化については、現行の計算では十分に説明できない。

このようにパーメンジュールとパーマロイの組成を変化させたことで、FCCおよびBCC構造を持つ単相サンプルでは、上述した第一原理計算による計算科学アプローチと良好な相関が見られることと、複雑な組織構造を有する混相領域では第一原理計算による計算科学アプロ

一チだけでは磁気特性の変化を完全に説明できないことを一度の試作で明らかにすることができた。計算で予測できる領域を増やし、よりスループットを高めるためには、マイクロマグネティックシミュレーションを活用し、磁性材料の組織予測や磁気ダイナミクスの理解を深める必要がある。特に金属3D積層造形によって得られる磁性材料の組織と磁気特性の変化について、より詳細な予測を行うことが期待される。

むすび = 今回、マテリアルDXとして第一原理計算を用いた網羅的な探索および金属3D積層造形を用いた軟磁性材料の傾斜材を試作・評価する手法の活用事例を紹介した。

第一原理計算を用いた計算科学アプローチを活用することで、網羅的な材料探索が可能である。また、金属3D積層造形手法の一つであるDED方式を使用した傾斜材は単一のサンプルから複数の異なる組成物の特性に関する情報を取得できる。金属3D積層造形手法を用いて効率的な実験を活用した第一原理計算結果の検証により、計算結果の妥当性を確認した上で網羅的スクリーニングが可能となる。また、第一原理計算結果を傾斜材試作にフィードバックすることで、さらなる効率化と最適化が可能と思われる。

参 考 文 献

- 1) 文部科学省. マテリアルDXプラットフォーム構想実現のための取組.
https://www.mext.go.jp/content/20201223-mxt_kibanken01-000011734-10.pdf, (参照2023-12-21).
- 2) J. Korringa. *Physica*. 1947, Vol.13, p.392.
- 3) W. Kohn and N. Rostoker. *Phys. Rev.* 1954, Vol.94, p.1111.
- 4) P. Soven. *Phys. Rev.* 1967, Vol.156, p.809.
- 5) H. Ehrenreich and L. M. Schwartz. in *Solid State Physics*. Vol. 31, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1976).
- 6) P. Weiss. *J. Phys. Theor. Appl.* 1907, Vol.6, p.661.
- 7) A. Paganotti et al. *J. Alloy. Compd.* 2019, Vol.811, 152029.
- 8) V. Chaudhary et al. *J. Alloy. Compd.* 2020, Vol.823, 153817.
- 9) A. Paganotti et al. *Mater. Chem. Phys.* 2021, Vol.261, 124215.
- 10) L. Tan et al. *Sci. Rep.* 2022, Vol.12, 9504.
- 11) W. Teh et al. *Addit. Manuf.* 2022, Vol.58, 102983.
- 12) T. Nishimura et al. *Corros. Sci.* 2000, Vol.42, p.1611.
- 13) R. S. Sundar and S. C. Deevi, *Int. Mater. Rev.* 2005, Vol.50, p.157.
- 14) W. Everhart et al. *Appl. Sci.* 2019, Vol.9, 3701.
- 15) R. H. Yu et al. *J. Appl. Phys.* 1999, Vol.85, p.6655.