

近年、これまでの試作実験・評価、理論、シミュレーションにデータサイエンスを組み合わせるマテリアルズ・インフォマティクス(Materials Informatics, MI) 技術が注目されている。この技術は機械学習をもちいた内挿補間的な予測により、効率的に新材料の材料探索をおこなうことができる。MI技術を適用した材料探索は、実験やシミュレーションなど大量の材料データを必要とし、データ取得が大きなウェイトを占めるため、効率的に材料データ取得するための実験やシミュレーション方法が各種検討されている。

効率的な材料データ取得方法は、ハイスループット手法と呼ばれ、実験的なアプローチと計算的なアプローチの2つがある。前者には、①従来手法の効率化、②コンビナトリアル実験があり、後者の代表は第一原理計算などの材料シミュレーションである。これらアプローチで取得したデータ群を、機械学習による最適化技術を活用し、網羅的なスクリーニング(パーティクルスクリーニング)や最適条件探索(アクティブラーニング)により、さらに試作実験の工数を減らし効率化をはかることができる。それ以外のデータ取得方法として、公開データベースの活用もある。例えば、海外では、無機材料の第一原理計算の計算結果のデータベースである「Materials Project」がある¹⁾。国内では、物質・材料研究機構(NIMS)の物質・材料データベースである「MatNav」があり²⁾、高分子、無機材料、金属材料などのデータを教育、研究開発を目的にサービス提供されている。

本報では、ハイスループット手法のデータ取得方法に関して、当社の多くの実績の中から、以下3つの事例について紹介する。

- ・従来技術の効率化
- ・コンビナトリアル実験(薄膜材料、バルク材料)
- ・第一原理計算による材料シミュレーション



技術本部
計算科学センター

こが けんじ
古賀 健治



技術本部
材料ソリューション事業部
機能材料技術室

かが おしんや
加々尾 慎哉



技術本部
計算科学センター

かの こういち
狩野 巨一



技術本部
計算科学センター

ひらた ゆうき
蛭田 優貴

塑性加工(伸線、熱間押出、圧延(熱間・冷間)、熱処理)という工程を経て、評価材(線材、丸棒、板材)で評価をおこなう。

従来手法を効率化するハイスループット手法は、プロセス工程を時間短縮し、効率化することに重点をおいている。例えば、微量成分をコントロールした複数の溶製材作製やAM(Additive Manufacturing)技術、金属3D積層造形法(第2図)をもちいて、1度に複数の素材を作製し、塑性加工や熱処理条件のバリエーションを増やす、あるいは成分組成を傾斜的に変化させた素材を作製するアプローチがある³⁾⁻⁶⁾。

1.2 コンビナトリアル実験

コンビナトリアル実験は、1つの試料内に、組成の異なる複数の相を共存形成することで、短時間に効率的に材料情報を収集できる。本方法は大量のデータを処理できる機械学習とも親和性が高いため、注目されている。コンビナトリアルとは、「組合せ」を意味しており、1つの試料内に多種多様な組み合わせの材料を作製し、効率的に評価をおこなうことをいう。ここでは、当社で実績あるコンビナトリアル実験として、薄膜材料および粉末材料の試料作製方法の事例を紹介する。

1.2.1 Ce-Irの薄膜材料の事例

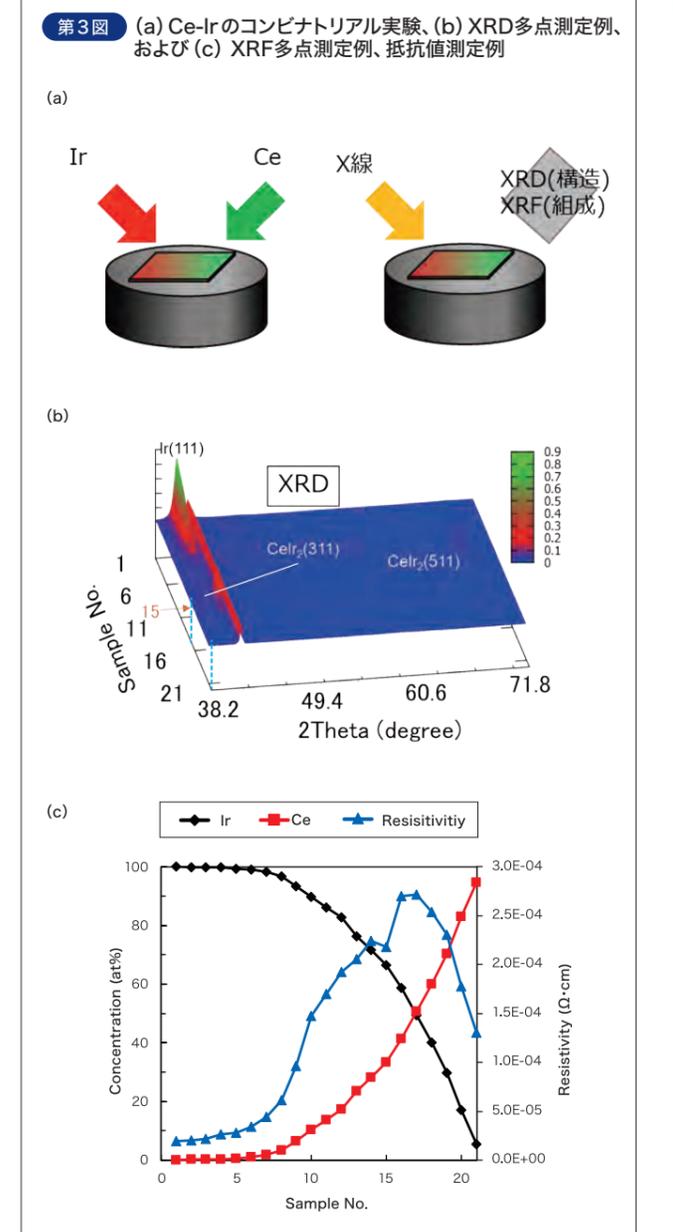
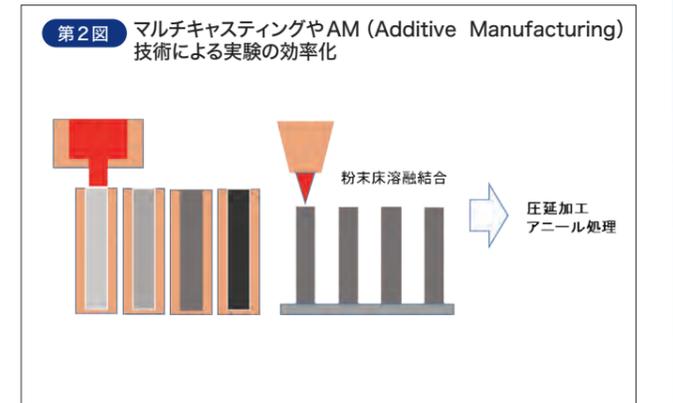
2元系の薄膜材料として、電子放出材料Ce-Irの試料作製の事例を説明する。

薄膜材料では、濃度勾配を持たせた試料を薄膜上へ成膜し、一枚のウエハ上で多種のサンプルを調製でき、かつ基板温度や分圧を調整して合成条件に傾斜変化を与えることができる。Ce、Irの金属ターゲットを準備し、スパッタリング法をもちいてサファイア基板にCe-Irの組成傾斜の付いた膜の成膜をおこなった。また、特性評価をおこなうために、ラインアンドスペースの固定メタルマスを使用して、電極を形成した。

コンビナトリアル薄膜材料の特性評価は、組成変化、条件の傾斜変化による物性変化の多くの情報を取得できるため、網羅的に評価できる手法が求められる。

本報で作製したCe-Irの組成傾斜膜の特性評価は、結晶構造のマッピング評価ができるXRD多点測定、組成情報が取得できるXRF多点測定、物質の変化に伴った抵抗の変化を確認するためにI-V測定をおこなった。第3図に(a) Ce-Irのコンビナトリアル実験の模式図、特性評価例として、(b) XRD多点測定結果、および(c) XRF多点測定結果、抵抗値測定結果を示す。

第3図(b)の左上から右下の方向へ、純Irから純Ceに組成変化させているが、組成変化に伴って、CeIr₂化合物が形成されている。CeIr₂はCe-Irの2元系状態図から化学量論組成の領域が広く化合物を形成しやすいと考えられる⁷⁾。第一原理計算手法からCeIr₂の形成エネルギーが他のCe-Ir化合物と比較して低く、安定相であることも報告されている⁹⁾⁻¹⁰⁾。CeIr₂の組成範囲は、Sample No.15付近であり、XRFの組成分析の結果とも対応している。このようにコンビナトリアル実験は、組成傾斜膜を作成することで、特定の組成領域を絞り込むことができる。

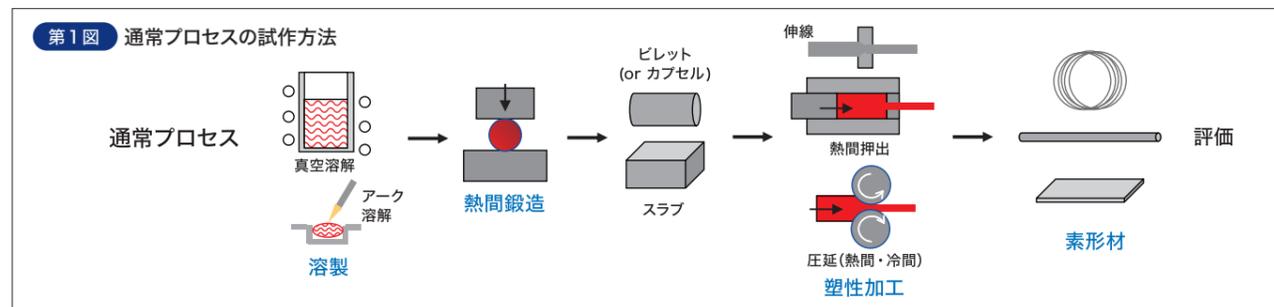


A-1 ハイスループット手法

1.1 従来手法の効率化

従来手法では、1つの成分組成につき1個の試料を作製し、その特性を調べるために評価をおこなう。試料作製・評価は、成分

組成毎に繰り返して、データを取得するため、多大な時間と労力、コストが掛かる。具体例として、通常プロセスの試作実験方法を第1図に示す。真空溶解法やアーク溶解法をもちいて、所定の成分組成につき1個の溶製材を作成し、熱間鍛造でピレットに加工、



1.2.2 粉末材料の事例

圧粉体、および圧粉焼結体を対象としたバルクコンビナトリアル実験について紹介する。バルク材においても材料探索の効率化のために、組成、組織等が異なる反応相を、単一試料中にできるだけ多く生じさせる必要がある。本手法は、複数の元素を、さまざまな組み合わせで、かつ、さまざまな配合比で反応させることにより、多くの反応相を生じさせることができる。

第4(a)図に示すような外枠の内部に領域分割が可能な治具を配置しおのおの、粉末をそれぞれ充填した。第4(b)図に粉末の充填状況を示す。なお、治具は8つの領域に分かれているが単純化するため、4つの扇状の領域分割となるように充填している。治具を引き抜いた後、室温、圧力：490MPaの条件でCIP処理を行い、直径30mm×厚さ2~3mmの圧粉体を作製した。第4(c)図に、CIP処理により固化成形した圧粉体の写真を示す。作製試料の外観から4つの領域にきれいに分割されている。このような配置にすることで、4種類の粉末の領域(粉末A+E、B+E、C+E、およびD+E)を持ち、2種類の粉末の異なる組み合わせ(粉末A+EとB+E、粉末B+EとC+E、粉末C+EとD+E、粉末A+EとD+E)を有する4つの界面が存在する。また、4種類の粉末の組み合わせ(粉末A+E~D+E)を有する1つの交点を持つ。異なる領域の組み合わせによって9つの領域を同時に形成することができる。A~Eの元素は、それぞれCu、Ag、Al、Zn、Snである。

粉末焼結体の作製は、接合界面反応相をえるために、圧粉体を焼成した。圧粉体をアルミナ製容器に入れて、環状炉により、加熱温度：600℃、加熱時間：3時間、雰囲気：N₂フローで加熱処理を施しておこなった。また、単純に複数粉末を混合した混合粉末をもちいて、同一条件で、圧粉体を作製・熱処理を施し、比較用サンプルを作製した。

分析結果の一例として組織観察を取りあげる。おのおのの焼結体からなる領域、隣接する2つの領域の界面近傍、4つの領域が交わる交点近傍についても組織情報のデータが取得可能となる。また、異なる相の数、およびおのおのの領域の界面における相の分散状態を確認できる。第5図、第6図は粉末焼結体の2つの領域の界面近傍(D+EとA+Eの界面)のSEM観察結果、および

EDX分析結果の一例を示す。SEM観察結果から、観察箇所によって、組織サイズが異なり、針状化合物、球状化合物で組成が異なる。第6図上図の黒色の粒子はAl-Cu-Zn化合物である。白色、灰色の針状のような形状がAl-Cu-Zn-Agが含まれているが、前者がZn-Agが主成分であり、後者がCuリッチのように成分が大きく異なる。また、第6図下図の球状粒子はCu-Znが主成分であり、また周辺部分はZn-Ag-Snである。1つの界面だけで5相の合金が認められる。

今回紹介したバルクコンビナトリアル実験の手法では、作製した多元系合金の界面、および4つの領域が交わる中心部付近のSEM観察(反射電子像)において、10種類以上の相が確認できた。単純混合した焼結では、4種類程度であり、バルクコンビナトリアル実験の有効性が示された。

本報では、評価の一例としてSEM観察を紹介したが、さまざまな多点測定可能な分析評価技術と組み合わせ、測定箇所座標位置を同一箇所の測定点でおこなうことで、結晶、組成、物性データを紐づけし、機械学習に適用し易いデータ収集が可能となる。

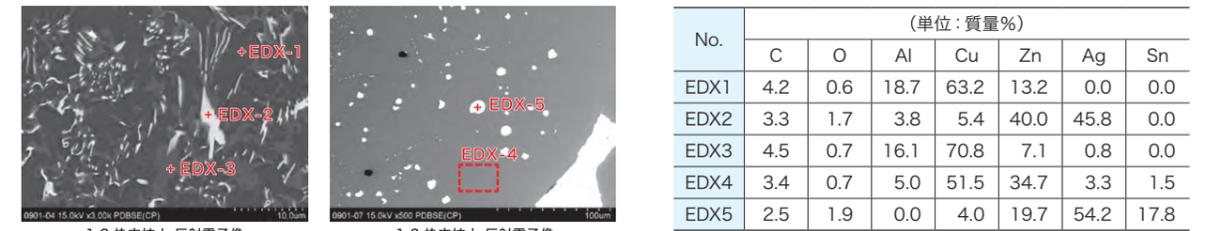
1.3 第一原理計算による材料シミュレーション

コンピュータシミュレーションは実験より、短時間でデータ取得する手法として期待されている。第一原理計算を活用した網羅的な材料シミュレーションは利用法の1つである。

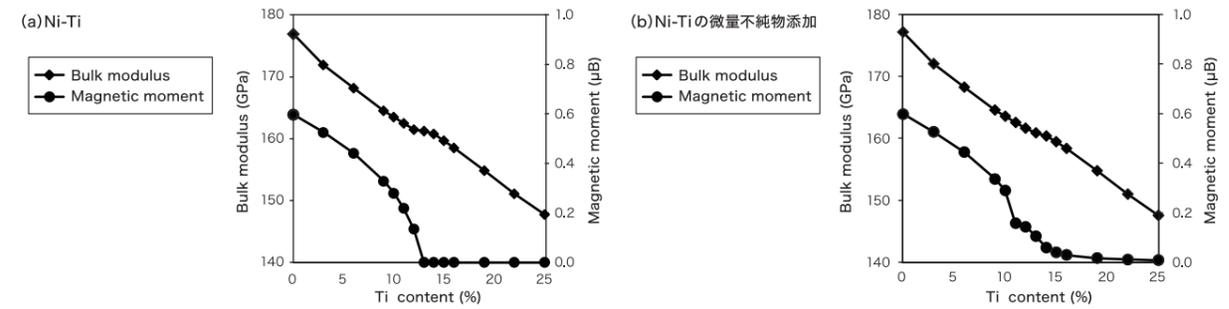
第一原理計算は代表的なナノシミュレーションの手法であり、実験にフィットするようなパラメータをもちいず、原子の種類と位置だけで電子状態が計算できる。計算により、得られた電子状態から磁気特性、電気特性、および機械特性などさまざまな物性値を計算することができる。

第一原理計算では、不純物の微量添加を考慮する場合、Super Cell Approximation (SCA)、Virtual Crystal Approximation (VCA)、およびCoherent Potential Approximation (CPA)¹¹⁾の3つの手法がある。SCAをもちいた場合、最小単位のUnit Cell(単位胞)から不純物を微量添加した大きなマルチセルを仮定するため計算コストが高い。また、VCAでは、計算コストはUnit Cellと

第6図 粉末圧粉体のSEM観察の一例(反射電子像、およびEDX分析結果)



第7図 Ni-Tiの体積弾性率、および磁気モーメント



変わらないが、不純物の影響を精度は良く計算することができない。CPAはUnit Cell内で不規則的な配置による影響を平均的に有効媒質に置き換えることができ、合金ポテンシャルを決定するため、合金系の計算することができる。

本報では、第一原理計算手法の1つであるグリーン関数法に基づく、KKR-CPA法をもちいた材料シミュレーションを紹介する。KKR-CPA法は、CPAを適用することで合金系材料の電子状態を精度良く計算することができる。ここでは、第一原理計算によるNi-Ti合金の体積弾性率、磁気モーメントの変化について取り上げる。

第7図にNi-Ti合金の体積弾性率、および磁気モーメントの計算結果を示す。第7図(a)はNiに対してTiの添加量を変化した結果である。第7図(b)はNiとTi以外に第3元素として不純物が存在した場合の計算結果である。

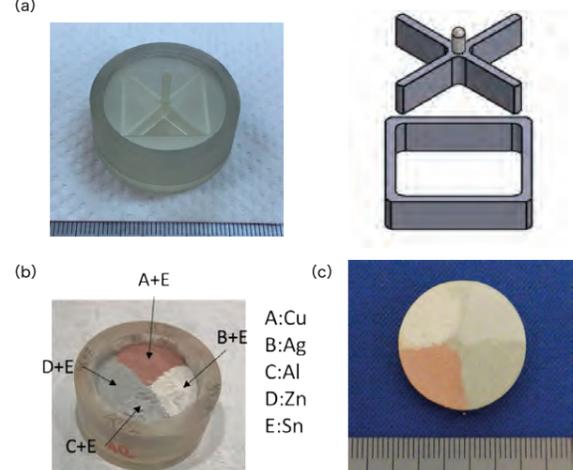
第7図(a) Ni-Ti合金の場合、Tiの添加量(Tiの占有率)が増加するにつれて、体積弾性率と磁気モーメントが減少する傾向を示す。Tiの占有率が13%程度で磁気モーメントが消失している。磁化の消失するTiの占有率付近で体積弾性率にも微小変化が認められる。

第7図(b)のNi-Ti合金に微量不純物の添加した場合は、第7図(a)のNi-Ti合金と比較して、Tiの添加量が増加するにつれて、磁気モーメントの変化が緩やかになる。磁気モーメントは、Tiの占有率が13%程度で磁気モーメント消失にともなった変曲点を持たずに、徐々に磁気モーメントが減少する。

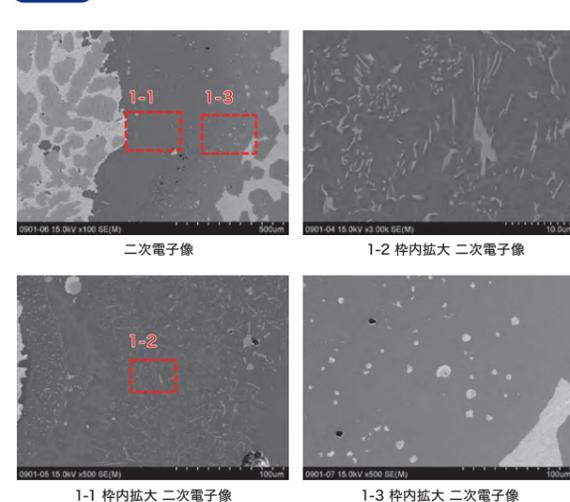
今回、紹介した第一原理計算を活用することで磁気モーメントが消失する添加量を把握することができる。

この手法の活用方法として、例えば、磁気モーメントが向上、低下にする添加元素や添加量の網羅的な材料探索の計算が可能となる。

第4図 成形治具(a)、粉末充填状況(A~E:5元素)、および作製した圧粉体(b)の外観写真



第5図 粉末圧粉体のSEM観察の一例(二次電子像)



機械学習やMIは、新しい材料探索には有効な手段ではあるが、データの量や品質により、予測精度が変化するため、少ないデータでも予測精度を上げる手法が求められている。今回紹介したデータ取得技術は当社の取り組み内の3つの事例であり、MIを適用する上で時間短縮・効率化に有効な手段である。

当社は日々、さまざまな機械学習手法をもちいた材料開発支援を行っており、さらに少ないデータを上手く活用するアプローチ(スパースモデリング、転移学習)や深層学習による画像生成などにも取り組んでおり、今後も紹介していきたい。

参考文献 1) A. Jain et al.: APL Materials, Vol. 1 (2013), p.011002.
 2) MatNaviサービス利用約款 : https://mits.nims.go.jp/agreement/MatNavi_agreement_ja.pdf
 3) H. Springer, D. Raabe: Acta Materialia, Vol. 60 (2012), p.4950.
 4) C. Baron, H. Springer: steel research int. Vol. 90 (2019), p.1900404.
 5) D. Farrugia et al.: Procedia Manufacturing Vol. 50 (2020), p.784.
 6) H. Knoll et al.: steel research int. Vol. 88 (2017), p.1600416.
 7) H. Okamoto: Journal of Phase Equilibria Vol. 12 (1991), p.563.
 8) D. J. Fredeman et al.: Phys. Rev. B Vol. 83 (2011), p.224102.
 9) J. E. Saal et al.: JOM Vol. 65, (2013), p.1501.
 10) S. Kirklin et al.: npj Computational Materials Vol. 1 (2015), p. 15010. Available from: <https://oqmd.org/materials/composition/Celr2>
 11) H. Shiba: Prog. Theor. Phys. Vol. 46 (1971), p.77.