

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05058

研究課題名(和文) 溶質原子ナノクラスタリングの高精度予測とそれを応用した新機能性材料の創出

研究課題名(英文) Precise prediction of solute nanoclusters and creation of new functional materials based on them

研究代表者

榎木 勝徳 (Enoki, Masanori)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60622595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理計算に基づく組織シミュレーションによる磁石材料の探索に取り組んだ。局所原子位置緩和の問題を克服するため、規則構造の初期緩和と選別の手法を構築した。また、 $\text{FeM}(\text{N}, \text{Vac})_3$ 副格子構造モデルを使用して、異なる置換型元素による相互作用の評価と組織計算を行った。その結果、Mnを添加した合金系が安定で高い磁気モーメントを持つことが示された。さらに合成実験では、 $\text{Fe}_{90}\text{Ti}_5\text{N}_5$ および $\text{Fe}_{90}\text{Mn}_5\text{N}_5$ の粉末試料をボールミル法で合成したが、軸比の増大は確認されなかった。窒素挿入方法の見直しと測定法の改善の検討が今後の継続課題として残る。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究からMnを添加した合金系が安定かつ高い磁気モーメントを持つ可能性が示された。この知見は、高性能な磁石材料の開発に寄与し、モーターや発電機のエネルギー変換効率や性能の向上につながる可能性がある。また、組織シミュレーション法を用いた材料設計や新しい合金の解析や評価は重要であり、正確な予測と効率的なスクリーニングにより、新たな材料開発を加速し、マテリアルズインフォマティクスの学習データ生成にも利用できる。

研究成果の概要(英文)：The researcher conducted a search for magnetic materials using organization simulations based on first-principles calculations. To overcome the issue of local atomic relaxation, we developed methods for initial relaxation and selection of regular structures. Using the $\text{FeM}(\text{N}, \text{Vac})_3$ sublattice structure model, we evaluated interactions with different substitutional elements and performed organization calculations. The results showed that alloy systems with added Mn were stable and exhibited high magnetic moments. In the synthesis experiments, we synthesized powder samples of $\text{Fe}_{90}\text{Ti}_5\text{N}_5$ and $\text{Fe}_{90}\text{Mn}_5\text{N}_5$ using the ball milling method, but an increase in aspect ratio was not observed. Reconsidering the nitrogen insertion method and improving the measurement technique remain ongoing challenges for future investigations.

研究分野：金属材料

キーワード：第一原理計算 ナノクラスター 組織制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ハイブリッドカーや火力発電タービンにおけるエネルギー変換効率を左右するハード磁石材料には、高い飽和磁気モーメントと高い保磁力の両立が求められる。鉄基のハード磁石材料は鉄原子が有する高い磁気モーメントから広く使用されるが鉄原子のみでは保磁力が低く、希土類元素を添加することにより、保磁力を補強した磁石材料が市場に流通している。しかし、希土類元素の供給安定性と原料コストが課題となる。

一方、Fe-Co 二元合金の理論計算では、結晶構造をひずませることで保磁力の起源となる結晶磁気異方性エネルギー (MAE) が非常に高くなることが示されている。このアイデアは、希土類元素フリーの新しいハード磁石材料候補として注目されている。このような結晶構造の「ひずみ」を利用した材料設計は Fe-Co 二元系のみならず、他の合金系にも適用できる可能性がある。しかし、結晶構造を任意にひずませる必要性から、薄膜のようなエピタキシャルに成長させた試料の実験に限定されておりバルク材料への展望が開けていない。

そこで、研究実施者は鉄着材料に添加元素を加え、それを窒化することで現れる添加元素と窒素のナノクラスターに着目した。このナノクラスターは二次元の層状の形状を取っており、層状ナノクラスターの周囲には原子径のミスフィットにより高い正方ひずみが生じる。これをバルク磁石の開発に応用できる可能性がある。さらに、層状ナノクラスターの形成は添加元素と窒素原子間の引力型相互作用によって引き起こされるため、第一原理計算によってこれを適切に評価することで予測可能であり、計算機を利用することで材料探索が行える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高性能な磁性材料の開発を目指し、原子スケールでの組織予測と物性評価に基づいた材料探索を行うことである。特に、ハード磁石材料の磁気特性は結晶粒と材料組織の両方に影響を受けるため、原子スケールの組織予測に基づく新しい材料設計手法を開発する必要がある。組織と相の両方が材料の特性に大きな影響を与えるため、組織制御は材料工学における重要な冶金技術であり、材料開発の分野においてフェーズフィールドをはじめとする様々な計算手法が活用される。しかし、計算手法のスケールの違いによるギャップの相違が問題となり、相と組織の特徴を同時に評価することが困難である。本研究では、原子レベルの第一原理計算を基点として、その相互作用を用いたマイクロ組織シミュレーションを可能にすることで、組織発展を詳細に計算しつつ、生成相の物性評価までを一貫して行う計算手法の開発を行う。また、その手法を用いて、溶質元素のクラスタリング挙動を予測して、特性の高いバルク磁石材料の開発を目指す。具体的には、温度、組成を変数として合金のマイクロ組織の変化に焦点を当て、溶質元素毎のクラスタの生成能と原子配列を解明する。特徴的なクラスタを持つ合金を合成し、その特性を評価する。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算を使用したマイクロ組織の予測、および合成実験の物性評価を行った。

(1) 第一原理計算による組織予測と磁気特性評価: 組織シミュレーションでは、第一原理計算から得られた多数の規則構造のエネルギーを基に、クラスタ展開法を使用して多体の相互作用を決定した。その後、モンテカルロシミュレーションを実行し、原子位置の交換に基づいて平衡組織を計算した。組織シミュレーションの結果から層状クラスタのような特徴的なクラスタリングを起こす系については、得られた局所構造を切り取り、構造モデルを単純化した後、第一原理計算から磁気モーメントおよび磁気異方性エネルギーのような物性値を評価することで特性の予測を行った。また本研究着手前は、原子位置を格子点上に固定したモデルを用いた精度の低い計算しか行えなかったが、計算手法の改良を検討しつつ研究を実施した。

(2) 試料合成実験および構造解析: R2 年度末に実施者の所属する研究室の教授が退官となったため、研究期間後期は実験装置が自由に使えない状況となったが、計算から得られた候補合金に対して、ボールミルと低温熱処理を用いた試料合成を行なった。Fe₄N, Fe, M (遷移金属) の粉末サンプル (純度 3N 以上) を使用し、Fe₉₀M₅N₅ となる組成比で秤量した後、ステンレス製のポッドに投入し遊星型ボールミル (フリッチュ社 P-7) を使用して混合・微粉化を行なった。得られた微粉末試料をペレット状に油圧プレスを用いて整形、圧縮した後、真空雰囲気電気炉を使用し、所定の温度で熱処理を行なった。得られた試料の結晶構造を RIGAKU 製の Ultima-IV X 線回折装置を使用し評価した。

4. 研究成果

(1-1) ひずみの影響を相互作用に取り入れたモンテカルロ計算

過去に構築した組織シミュレーション法では局所的な原子位置緩和を行わない規則構造（無ひずみの BCC 格子点上に原子を固定した規則構造）のエネルギーを用いて有効クラスター相互作用の評価を行ったが[1]、この条件を用いた背景として、以下のような局所原子位置緩和計算に関する問題点が挙げられる。本研究が対象とする BCC 格子中に侵入型原子が固溶するような系では、侵入型サイトが狭いことに起因して窒素の固溶に伴い、窒素原子周囲の原子位置が大きく変位する傾向にある。さらに窒素原子の配置によっては、原子変位が複雑になることで、緩和後の規則構造が BCC 構造から大きく逸脱する規則構造が存在する。このような規則構造が混在するエネルギーセットをクラスター展開法に用いた場合、その誤差が大きくなり第一原理計算から評価したエネルギーを再現できなくなる。したがって、局所原子位置の緩和を考慮した解析を行うためには、このような問題を克服することが課題となった。

そこで、本研究では以下のような二つの手順で、このような原子変位が複雑になる規則構造の除去を試行した。まず、規則構造が BCC 構造から大きく逸脱する一つの要因として、無ひずみの BCC 格子点上に原子を配置した構造では、N-Fe 最近接原子対の原子間距離が非常に小さく（ $\sim 1.4 \text{ \AA}$ ）、その原子間に強い斥力が働くことが挙げられる。初期の緩和計算の段階ではこの力に応じて原子位置が大きく変位する。この時、過剰に原子位置が動くことで本来の平衡位置から大きく逸脱した構造が現れる。そこで、初期構造の原子位置をあらかじめ調整して、強い斥力が働くことを防いだ。具体的には N の最近接にあたる Fe 原子の位置を N-Fe の距離が第二近接 N-Fe 対程度（ $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ）の距離になるように再配置した。

また、そのような初期構造の修正後においても窒素原子の配置の仕方によっては、原子変異が複雑になる構造が現れたことから、そのような構造の計算結果をクラスター展開から除外した。構造の選別には、エネルギー-体積 ($E-V$) 曲線を作成し、初期条件（本研究では体積）を変えた場合に系統的に原子位置が緩和する傾向がみられるかどうかを指標として利用した。具体的には、それぞれの規則構造に対して複数の異なる体積に固定した条件で、局所原子位置の緩和計算を行い、構造のエネルギーを求めた。また体積を変えた構造を作成するにあたり、結晶格子は BCC の対称性を保ったまま等方的に軸長を変えた構造を作成した。このようにして計算した局所原子位置緩和後の構造のエネルギーと体積の関係をプロットし、それらが Murnaghan 状態方程式の理論曲線に十分従う規則構造のみを抽出することで規則構造の選別を行った。

この手法を採用することで、規則構造の初期緩和および選別を行わない場合は、この誤差が一構造あたり 500 meV/site と非常に大きな値となっていたが、本研究手法を適用した規則構造のエネルギーを用いた場合は 40 meV/site 以下と精度が大きく改善する結果が得られた。

(1-2)組織シミュレーションおよび磁石材料の探索

BCC-(FeM)(N,Vac)₃ 副格子構造モデルを使用して置換型元素 M の種類を Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Nb、Zr、Mo、Al、Si に変えて、相互作用の評価と組織計算を行った。計算手法にはクラスター展開法とモンテカルロ法を使用した。これらの添加元素の中で、Ti、V、Mn、Mo、Nb、Zr の置換型元素については、図 1 に示されるような一原子層からなるクラスターが形成されることが明らかとなった。図 1 は BCC 格子中の Fe 原子を非表示として、M 原子を大きな球で、N 原子を小さな球で表示している。

続いて、このようなクラスターが現れた合金系に対して層状クラスターの存在する局所構造を切り出し、構造モデルを作成することで第一原理計算による磁気特性の評価を行った。その結果、特に Mn を添加した場合において、安定性が高くかつ高い磁気モーメントを持つことが明らかになった。図 2 の構造モデルは金属原子と窒素の比が Fe₁₆N₂ と等しくなるように作成した構造モデル(Fe₇MnN)である。この構造モデルを使用して計算した生成エネルギーと磁気モーメントの値を Fe₁₆N₂ の値に対して比較したものを表 1 に示した。Mn-N の層状構造を有する化合物のエネルギーは Fe₁₆N₂ よりも大きく安定的であり、磁気モーメントは Fe₁₆N₂ より僅かに低い値と予測された。このことから Mn を添加し窒化することで、磁気特性が高いとされている Fe₁₆N₂ に近い磁気モーメントを有した構造がより安定的に合成できる可能性がある。

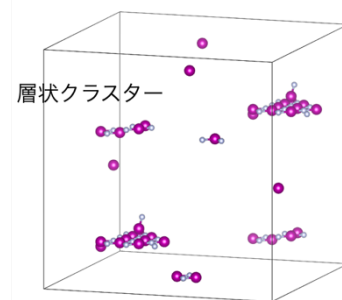


図 1 層状クラスターが現れた組織シミュレーション結果

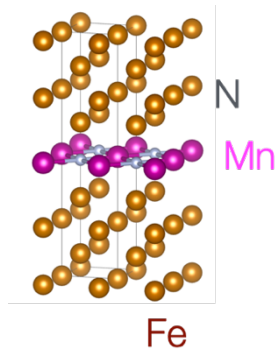


図 2 Fe₇MnN 層状構造

表 1 Fe₁₆N₂ と Fe₇MnN の第一原理計算結果の比較

構造	生成エネルギー (kJ/mol)	磁気モーメント (μ_B /metal)
Fe ₁₆ N ₂	-6.92	2.38
Fe ₇ MnN 層状構造	-9.18	2.28

(2)合成実験

本結果については R2 年度末に実施者の所属する研究室の環境が変わったため、研究期間後期は実験装置が自由に使えない状況となり十分な検討に至らなかった。

Fe₉₀Ti₅N₅ および Fe₉₀Mn₅N₅ の粉末試料に対して、ボールミルを使用した材料合成を行なった。その結果、X 線回折から BCC 型の固溶体を得られた。ボールミルままでは回折ピークは幅が広がり、ひずみが多く入った結晶であることが確認された。その後、500°C にて 10 h 保持するとピークの先鋭化が確認され、ひずみが除去されることを確認した。得られた構造は BCC であり期待したような軸比の増大は確認することができなかった。これには以下の原因が考えられる。

窒化量の問題：本研究ではボールミルを合成方法に選択したため窒素がうまく合金中に入り込まなかった可能性がある。ミリング過程において窒素が気相として抜けた可能性が考えられ、合金中に十分に窒素が取り込まれていないため軸比の増大が見られなかった可能性が指摘される。

クラスターの配向性：層状構造の配向の不均一性も考えられる。合成過程で層状クラスターが発現した際に配向が揃っていない可能性がある。その場合、ランダムな方位のナノクラスターの分布により正方ひずみが陽に確認されなかったと考えられる。

窒素の挿入方法の見直し、および窒素量、局所ひずみの測定法を改善する必要があり、これらの点については今後も継続して検討を進める予定である。

[1] 榎木勝徳, 大谷博司, “BCC-Fe における Ti, N 原子のナノクラスター形成のモンテカルロシミュレーション,” 鉄と鋼, vol. 105, no. 2, pp. 334-342, 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Enoki Masanori, Minamoto Satoshi, Ohnuma Ikuo, Abe Taichi, Ohtani Hiroshi	4. 巻 63
2. 論文標題 Current Status and Future Scope of Phase Diagram Studies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 407 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Enoki Masanori, Takahashi Kota, Mitomi Soei, Ohtani Hiroshi	4. 巻 107
2. 論文標題 Electron Theory Calculation of Thermodynamic Properties of Steels and Its Application to Theoretical Phase Diagram of the Fe-Mo-B Ternary System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane	6. 最初と最後の頁 923 ~ 933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Enoki Masanori, Takahashi Kota, Mitomi Soei, Ohtani Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Electron Theory Calculation of Thermodynamic Properties of Steels and Its Application to Theoretical Phase Diagram of the Fe-Mo-B Ternary System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2963 ~ 2972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-189	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Enoki Masanori, Sundman Bo, Sluiter Marcel H. F., Selleby Malin, Ohtani Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Calphad Modeling of LRO and SRO Using ab initio Data	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 998 ~ 998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met10080998	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Enoki Masanori, Osawa Yohei, Ohtani Hiroshi	4. 巻 106
2. 論文標題 Thermodynamic Analysis of the Formation Process of Metastable Carbides in Iron?Carbon Martensite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane	6. 最初と最後の頁 342 ~ 351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-098	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大谷博司, 榎木勝徳
2. 発表標題 第一原理計算に基づく理論状態図の作成
3. 学会等名 日本金属学会 2023年春期 (第172回) 講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大谷博司, 榎木勝徳
2. 発表標題 ハイレントロピー合金における規則-不規則変態挙動の熱力学的解析
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期 (第171回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 榎木勝徳, 大谷博司
2. 発表標題 金属材料中の準安定ナノクラスター
3. 学会等名 日本物理学会 2022 年秋季大会 シンポジウム 物質中に現れる準安定性の科学
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Enoki, H. Ohtani
2. 発表標題 Thermodynamic Analysis on a Formation Mechanism of Metastable Carbides During Tempering of Fe-C Martensite
3. 学会等名 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Enoki, H. Ohtani
2. 発表標題 第一原理クラスター展開を用いた合金中の SRO と MSAD の評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大谷博司, 榎木勝徳
2. 発表標題 CrFeCoNiM (M=Pt, Pd)合金の熱力学的性質の評価
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期 (第169回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎木勝徳, 大谷博司
2. 発表標題 クラスター展開法を用いたCantor合金の平均二乗原子変位の評価
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期 (第169回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大谷博司, 榎木勝徳
2. 発表標題 ハイエントロピー合金の強度に及ぼす因子の熱力学的検討
3. 学会等名 本金属学会 2022年春期 (第170回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎木勝徳, 大谷博司
2. 発表標題 鉄 - 炭素系マルテンサイトにおける準安定炭化物の生成過程の熱力学的検
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 2022年春季 (第183回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 榎木勝徳, 大谷博司
2. 発表標題 FCC-FeにおけるB原子対の固溶状態と拡散挙動の電子論的考察
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期 (第170回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 顔 魯春, 榎木 勝徳, 大谷 博司
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションの機械学習モデル
3. 学会等名 日本金属学会 2020年春期(第166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大谷 博司, 榎木 勝徳
2. 発表標題 電子論計算に基づく理論状態図の構築
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎木 勝徳, 大谷 博司
2. 発表標題 クラスター展開モンテカルロ法による α -Fe 中の i-s 相互作用の評価
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎木 勝徳, 大谷 博司
2. 発表標題 Cantor合金における短範囲規則化傾向と機械的特性との関係
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期(第167回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 乾 晴行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 内田老鶴圃	5. 総ページ数 296
3. 書名 ハイエントロピー合金	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 計算装置、プログラム、記憶媒体及び磁性合金	発明者 榎木 勝徳	権利者 国立大学法人 東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-196651	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------