

東北大学知のフォーラム・実践データ駆動科学オンラインセミナー 第9回
「次世代放射光による先端可視化技術とAIの協奏 –マテリアル・デザインの社会実装を目指して–」

放射光X線吸収分光イメージングと機械学習による 鋼材腐食の反応系列及び生成物空間分布の可視化

○高山裕貴¹、森拓弥²、小澤敬祐³

¹兵庫県立大学 大学院 理学研究科 / ひょうご科学技術協会、
²株式会社コベルコ科研、³株式会社神戸製鋼所

2021/08/23

略歴・研究内容

2013年 慶應大院 理工学研究科 物理学専修 修了 (博士(理学))

2013年 理化学研究所 放射光研究センター 基礎科学特別研究員

2016年 兵庫県立大院 理学研究科 X線光学分野 助教

ひょうご科学技術協会 放射光研究センター 客員研究員

SPring-8兵庫県ビームラインBL24XU担当

(タイコグラフィ/走査型X線顕微鏡)

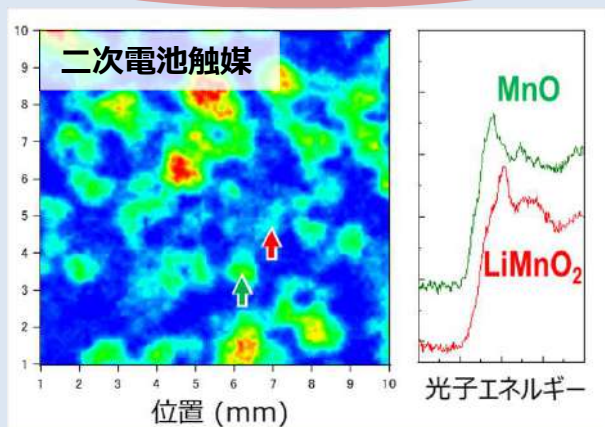
- コヒーレントX線を活用したレンズレスナノイメージング法の開発
- 構造-機能相関可視化のための解析法の開発
- 物質/生命/食品科学・産業応用

物質機能の起源を放射光で見る

物質構造の不均一分布をミリからナノの空間階層に亘って内部まで可視化

X線光学素子を用いたイメージング

吸収: 化学状態・原子配置

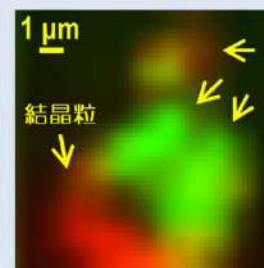


蛍光: 元素

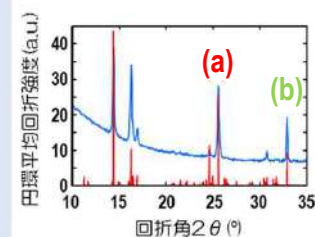
蛍光X線強度 (counts)



回折: 結晶相・歪み

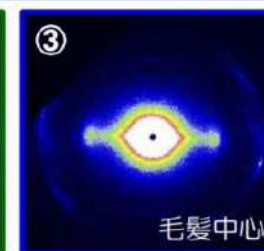
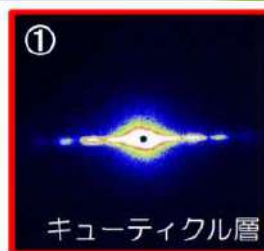
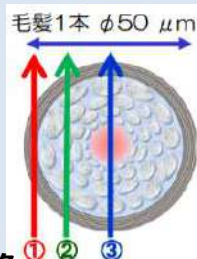


燃料電池触媒



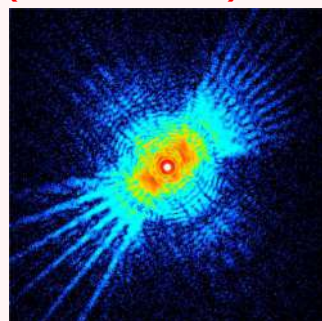
散乱: ナノ~メソ構造

毛髪

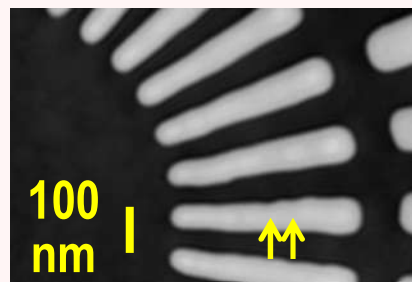


コヒーレントX線と計算機による
レンズレスナノイメージング

(タイコグラフィ)



リソグラフィ構造欠陥



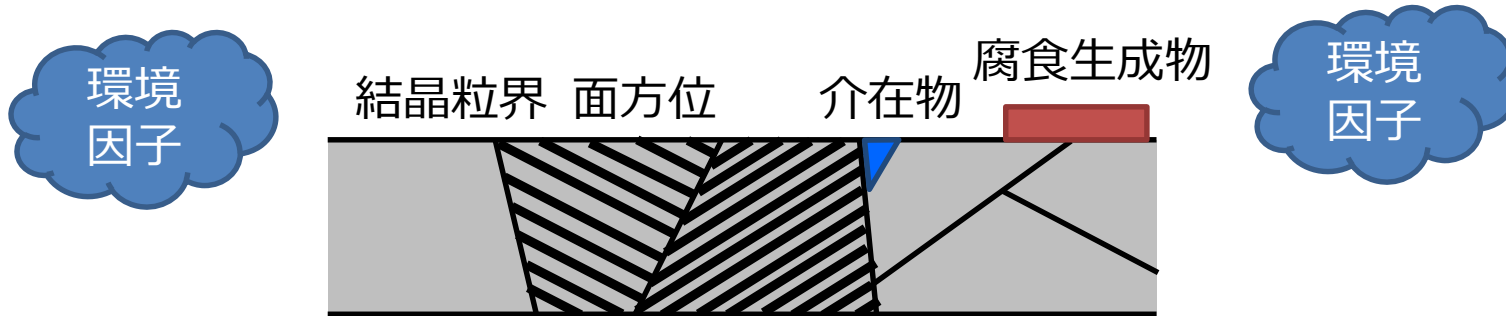
ナノ構造・化学状態分布の直接可視化

10²~10⁵個以上のスペクトルの
空間分布を画像化: ビッグデータ

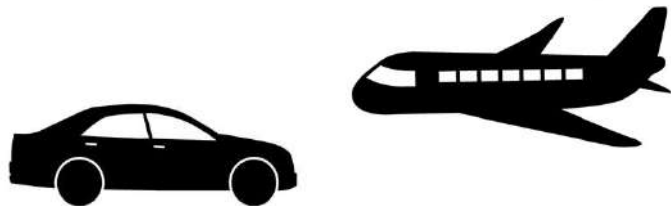
➤ これまで気付かなかった
秩序や相関を機械学習で明らかに

本研究：鋼材の腐食初期過程の可視化

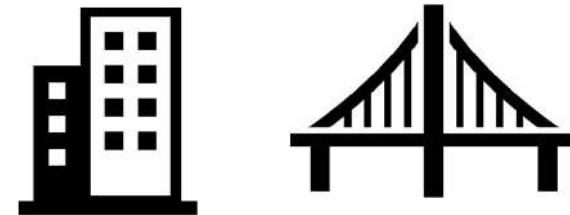
鋼材：マクロな強度や延性等をマイクロ組織構造により制御
腐食挙動も組織因子に影響される



輸送機：軽量・高強度化
耐食性低下の問題



建設：メンテナンスフリー・
劣化時期の予測



マイクロな腐食初期過程を組織因子や環境因子と
相関付けて理解し制御することが材料開発に重要

局所的な腐食反応とその進行度の空間分布を可視化₄

実材料・実環境での腐食反応可視化に向けて

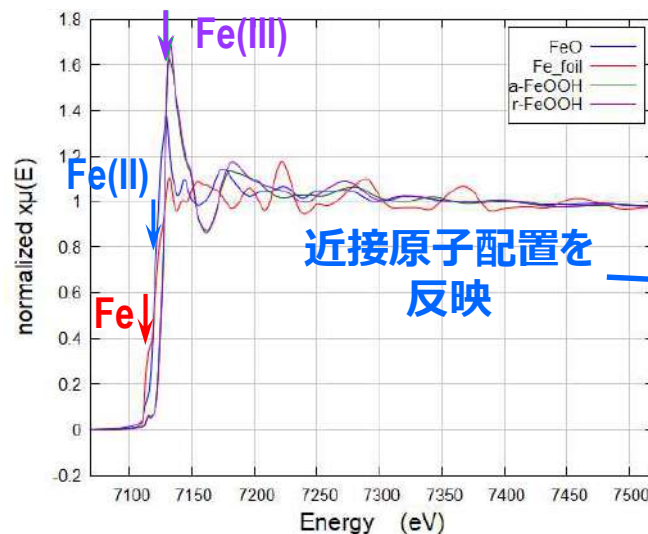
- 多様な腐食生成物を判別

結晶相(Fe_3O_4 , FeO , α -/ β -/ γ - Fe_2O_3 , α -/ β -/ γ - FeOOH), アモルファス相

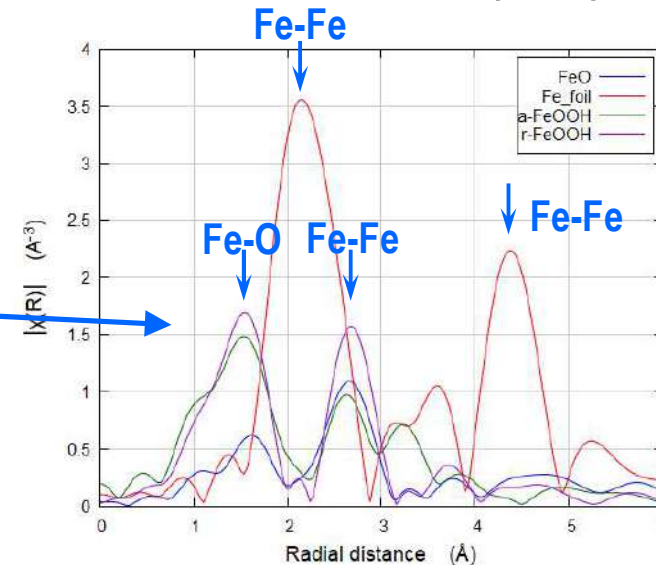
- 放射光X線吸収スペクトルイメージング

- 元素選択、結晶・非結晶を問わない
- 化学状態・近接原子間距離から生成物を評価可能

X線吸収微細構造(XAFS)スペクトル



動径構造関数(RSF)



- 供用施設で長期に亘る腐食反応の時系列を追跡することは難しい

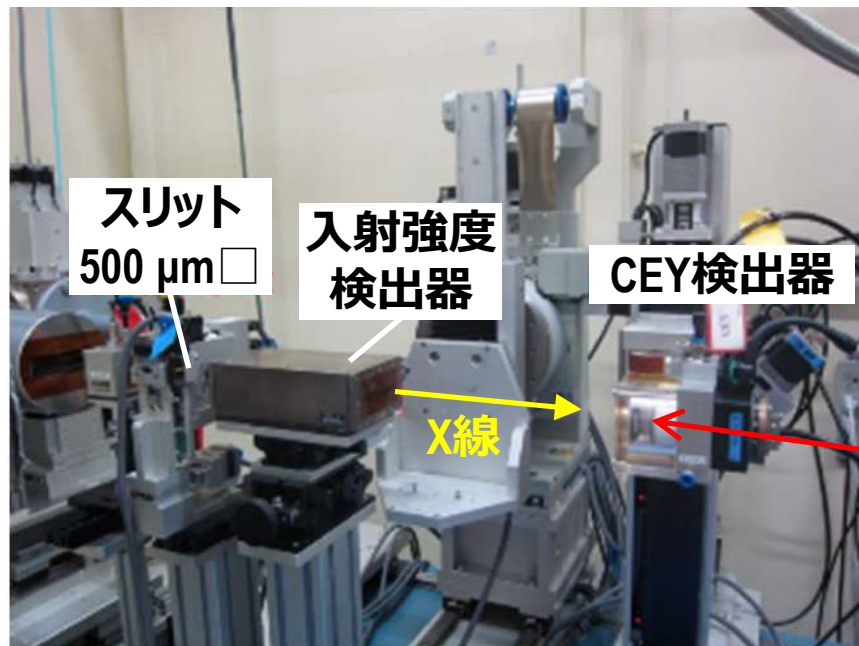
- 機械学習により静的なスペクトル画像から腐食反応の時系列を推定

腐食させた普通鋼のXAFSイメージング

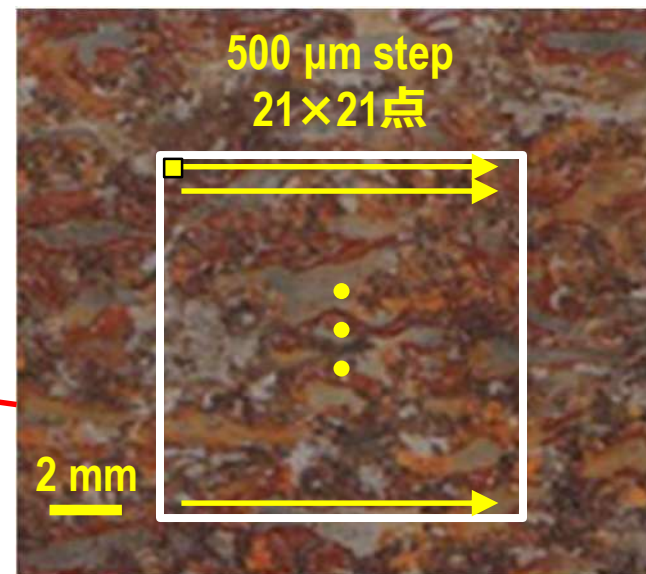
普通鋼(冷間圧延鋼板, SPCC)の初期腐食を評価。

- 塩水噴霧(10,000 ppm, 323 K) 6時間 及び 24時間
- 表面敏感な転換電子収量(CEY)法
 - 実材料断片などのバルク材料にも適用可能

SPring-8兵庫県ビームラインBL08B2



6時間腐食サンプル

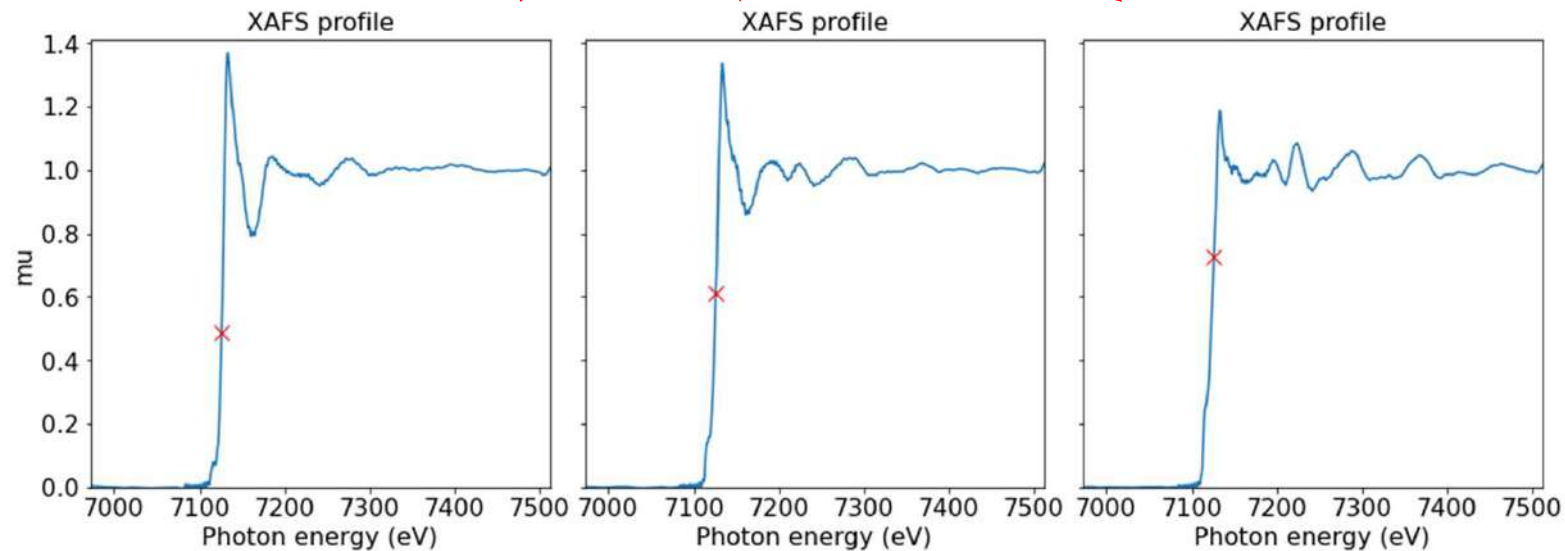
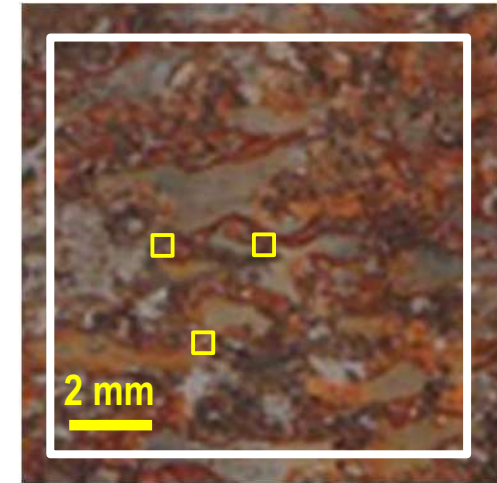
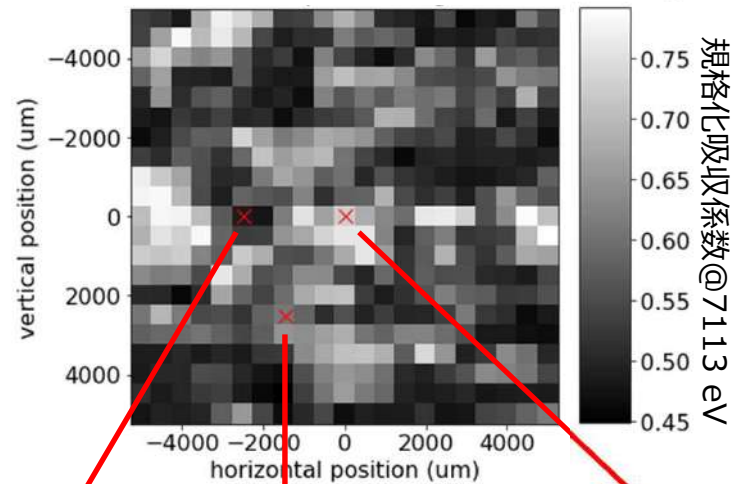


- Fe K吸収端、500 μm □ビーム、21×21点=441スペクトル⁶

腐食させた普通鋼のXAFSイメージング

- 光学顕微鏡像と相関のあるXAFSスペクトル画像。
- 照射位置毎に異なる振動構造のスペクトル。

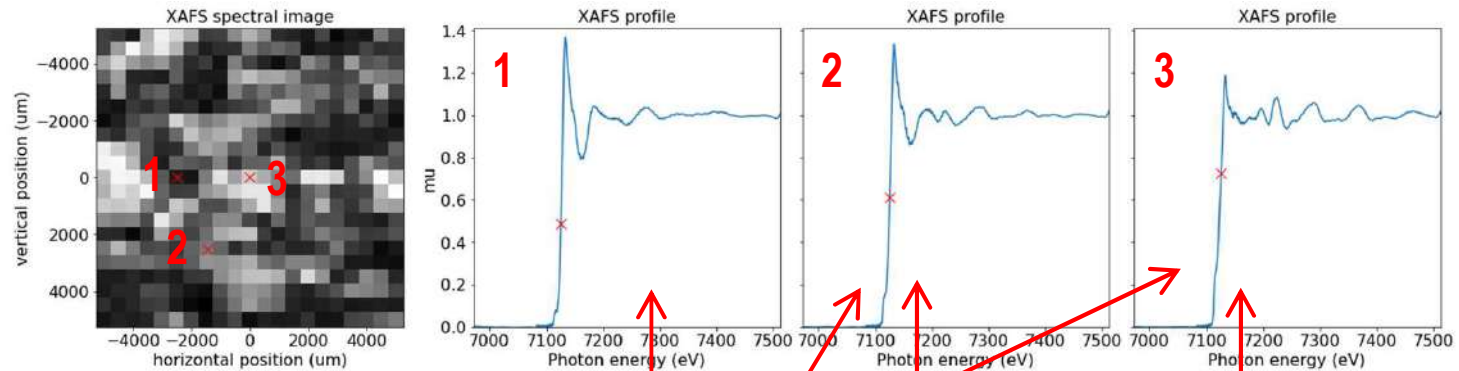
XAFSスペクトル画像(地鉄が白)



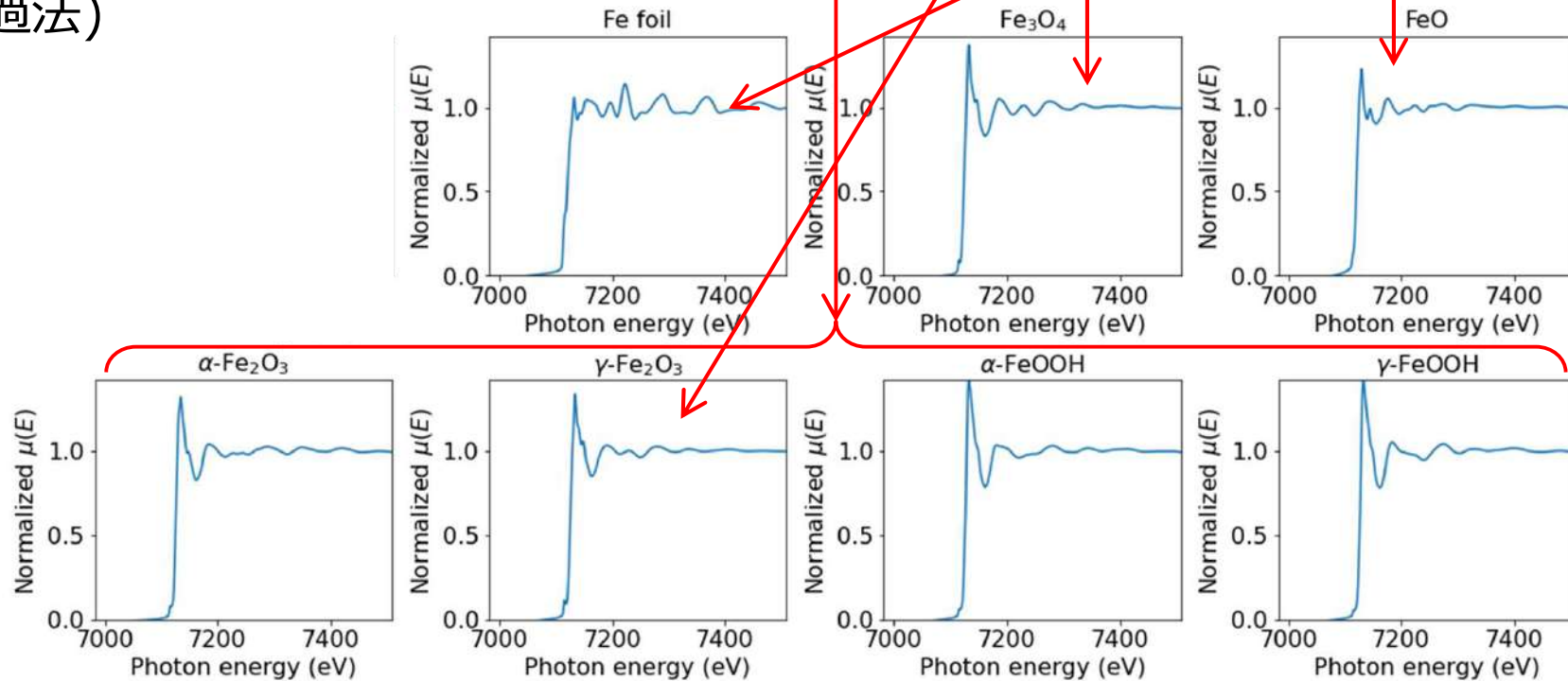
ビーム内の地鉄と(複数の)腐食生成物の混合スペクトル

腐食させた普通鋼のXAFSイメージング

腐食サンプル



標準サンプル
(透過法)



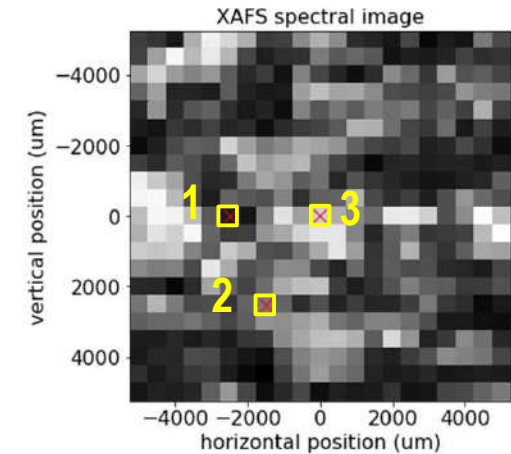
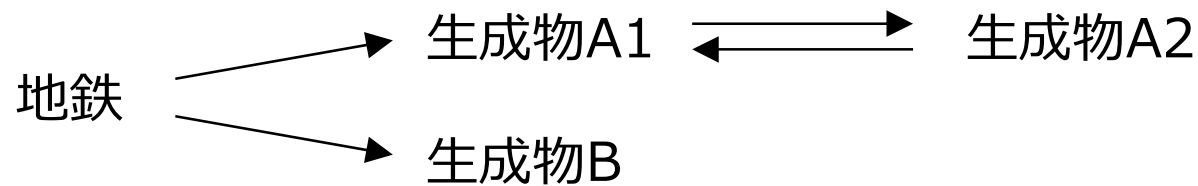
標準試料との比較では同定困難・生成順も不明

➤ 機械学習で推定

機械学習を用いた腐食反応系列推定

仮定: 腐食反応は空間的に不均一に進行

➤ 生成物は反応の進度に応じて様々な割合で分布



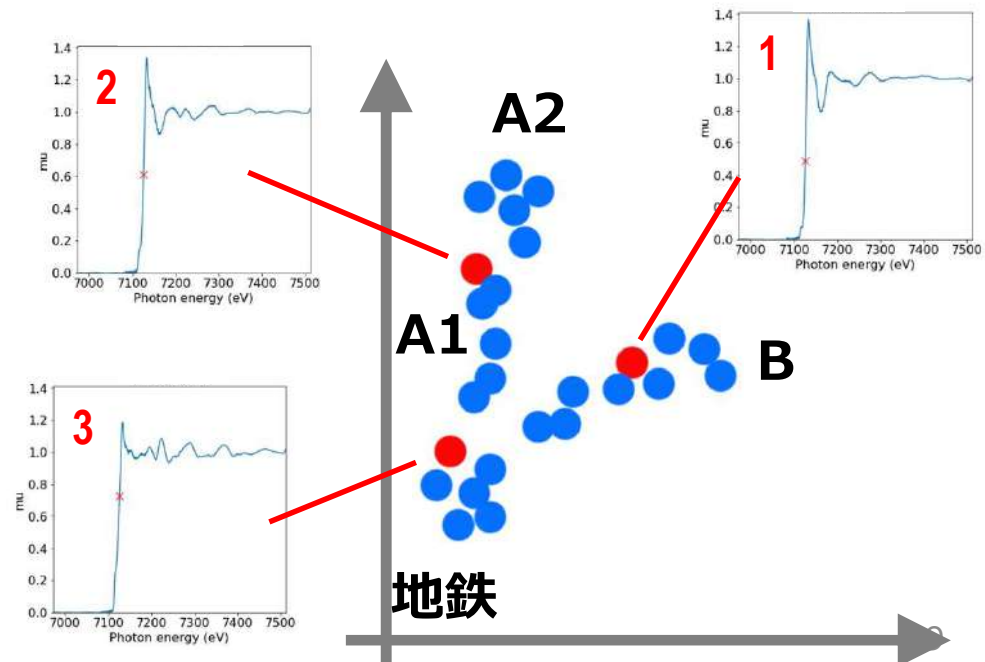
見方を変えると…

➤ ある腐食反応系列を様々なタイミングで計測したデータセット

ただし、時系列が分からない

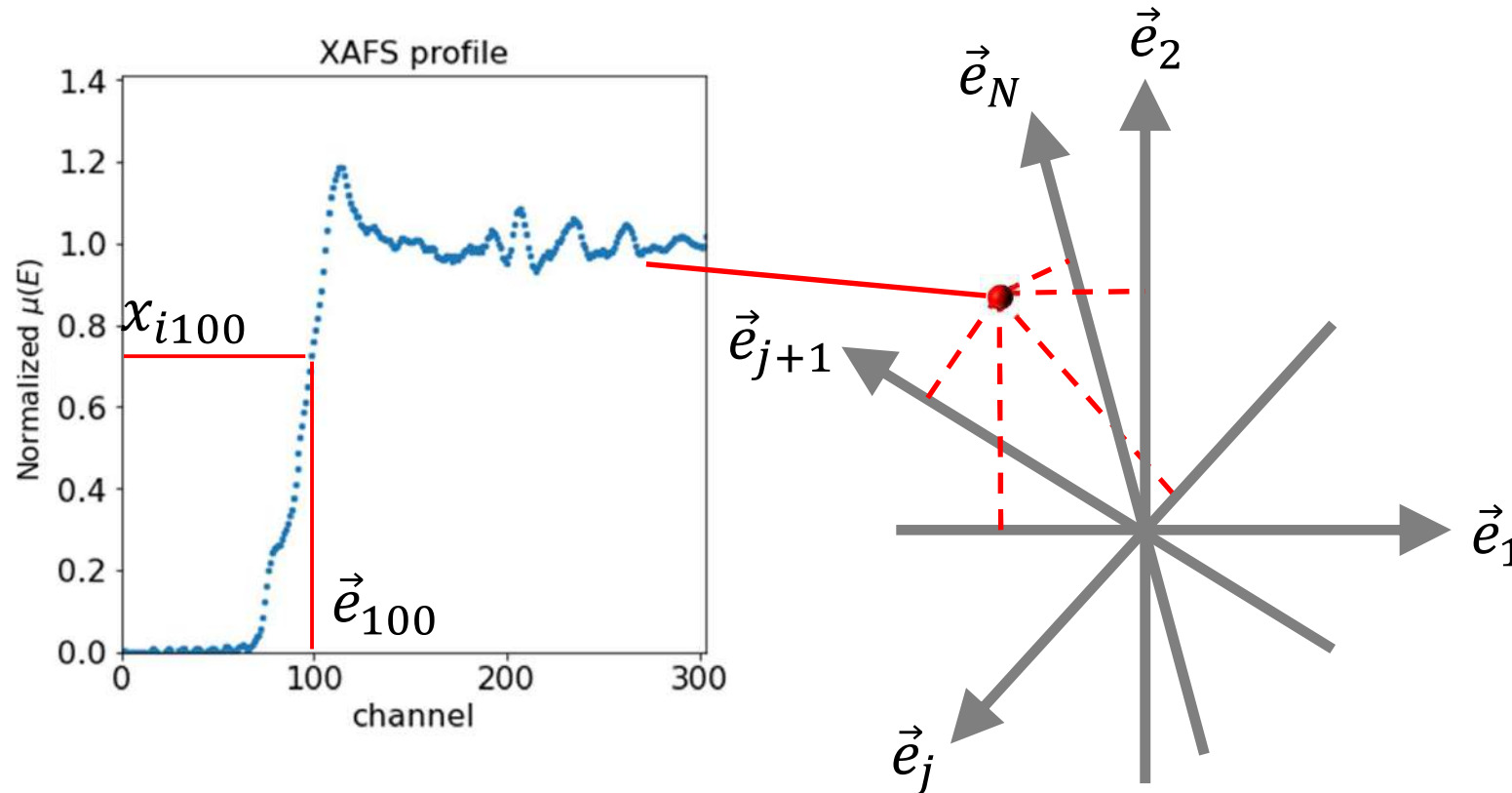
➤ マニフォールド学習

スペクトルデータセットの時系列を
推定して順にマッピング
反応系列を可視化



マニフォールド学習による反応系列推定

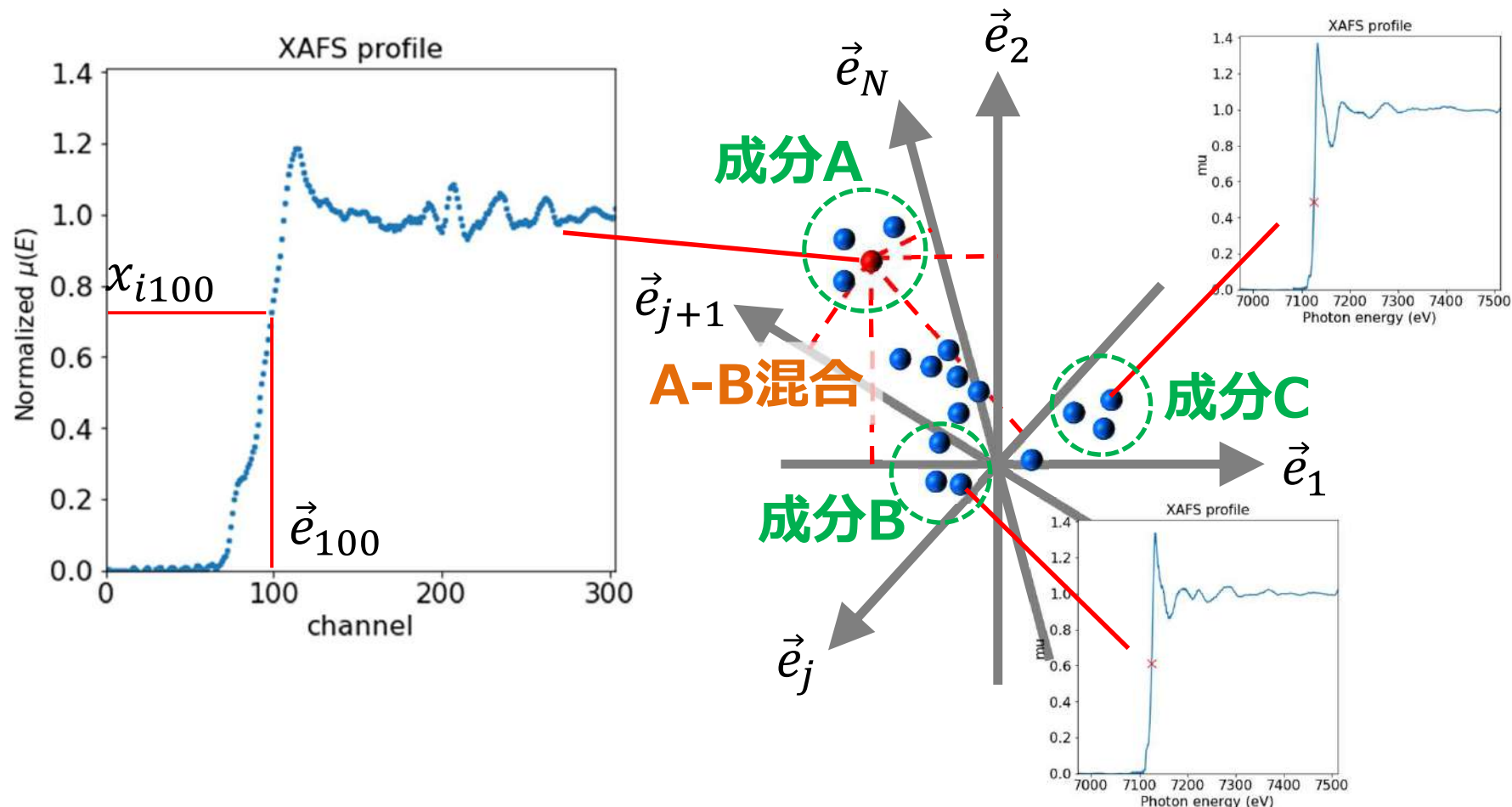
時系列の推定: 各スペクトルをデータ空間上に配置



個々のスペクトルは各計測チャンネルを座標軸とした
多次元データ空間上の1点

マニフォールド学習による反応系列推定

時系列の推定: 各スペクトルをデータ空間上に配置



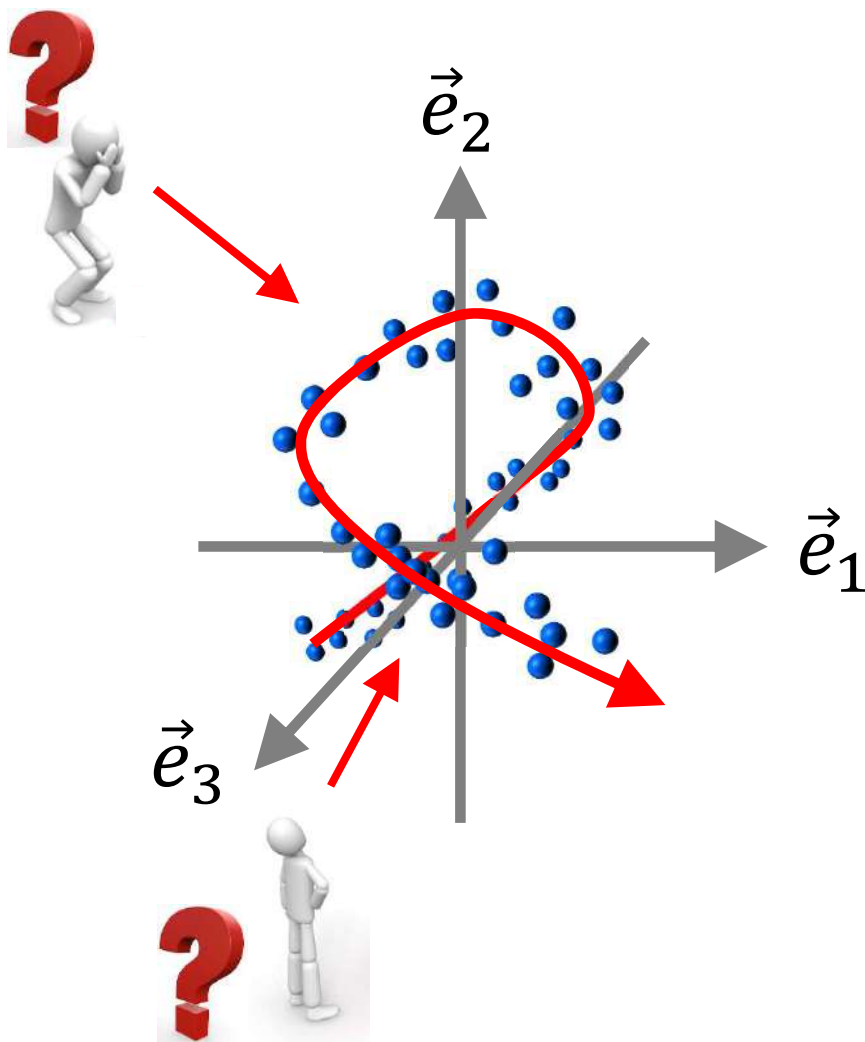
単成分のスペクトル点群はクラスターとなる

混合スペクトルは各成分の線形結合なのでクラスター間に連なる

➤ 反応系列(時系列)の順に並ぶ

マニフォールド学習による反応系列推定

時系列の可視化: 多次元空間は想像できない! 低次元空間に写す



方法1: 解釈し易い方向から見る

- **主成分分析**(線形変換)
距離の遠い(繋がりのない)
データ点が重なってしまう恐れ

方法2: データ点列に沿って 展開しながら配置する

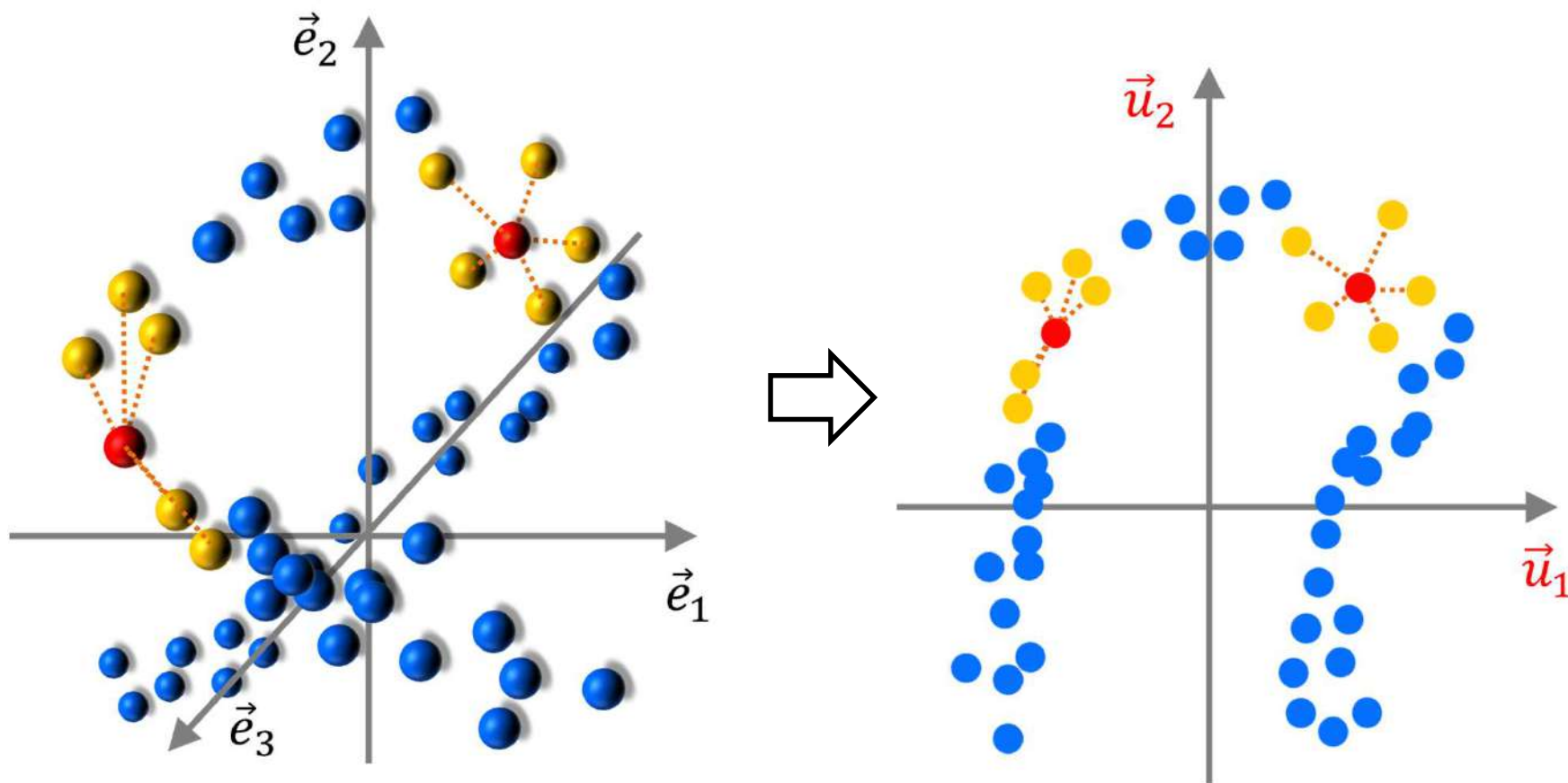
- **マニフォールド学習**(非線形変換)

マニフォールド学習による反応系列推定

修正局所線形埋め込み法

(modified Locally Linear Embedding, mLLE)

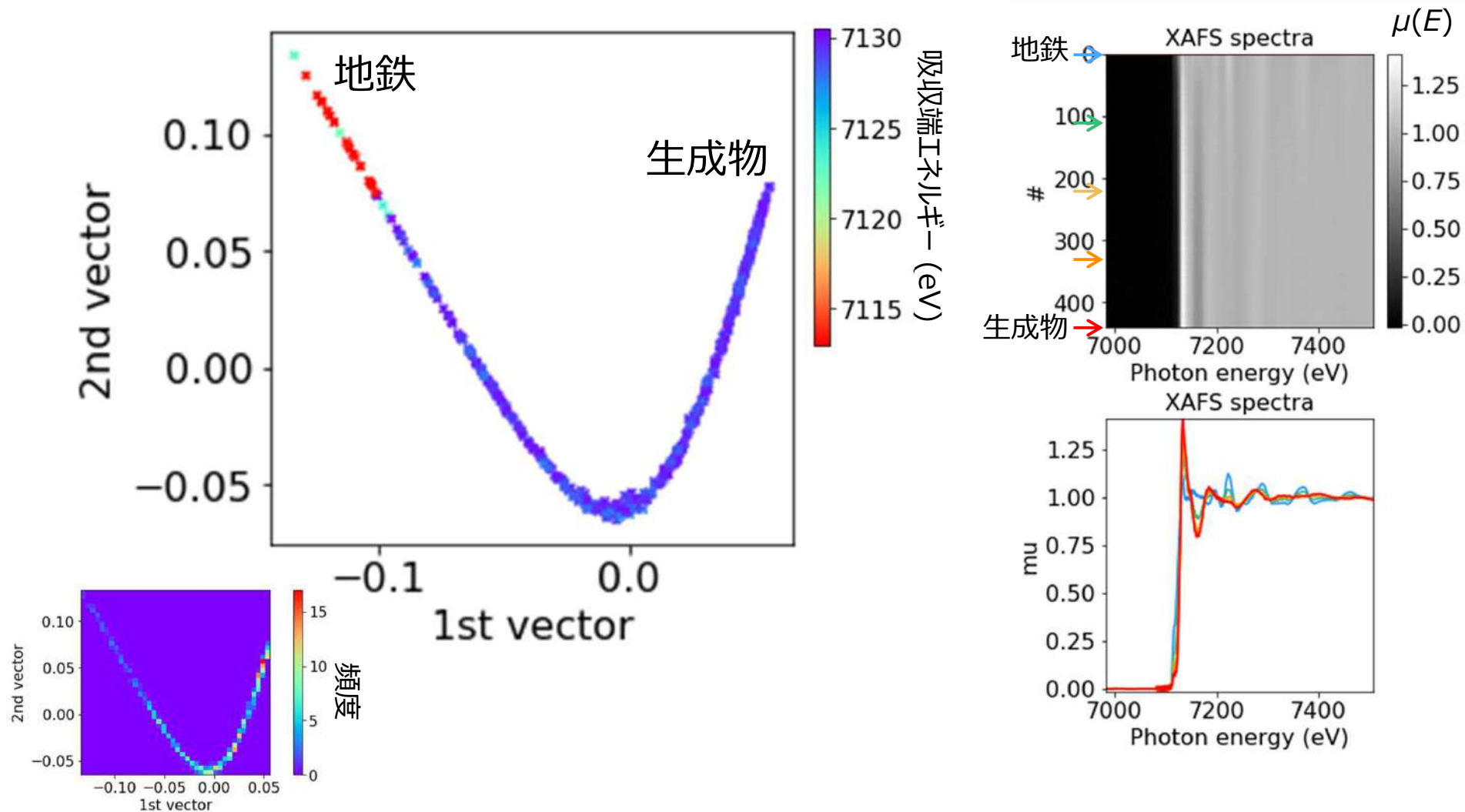
各データ点と近傍 N 点の相対配置を維持するよう低次元空間に再配置



Roweis, S. M. & Saul, L. K. (2000). *Science* **290**, 2323–2326.
Zhang, Z. & Wang, J. (2007). *Advances in Neural Information Processing Systems* **19**, pp 1593–1600.

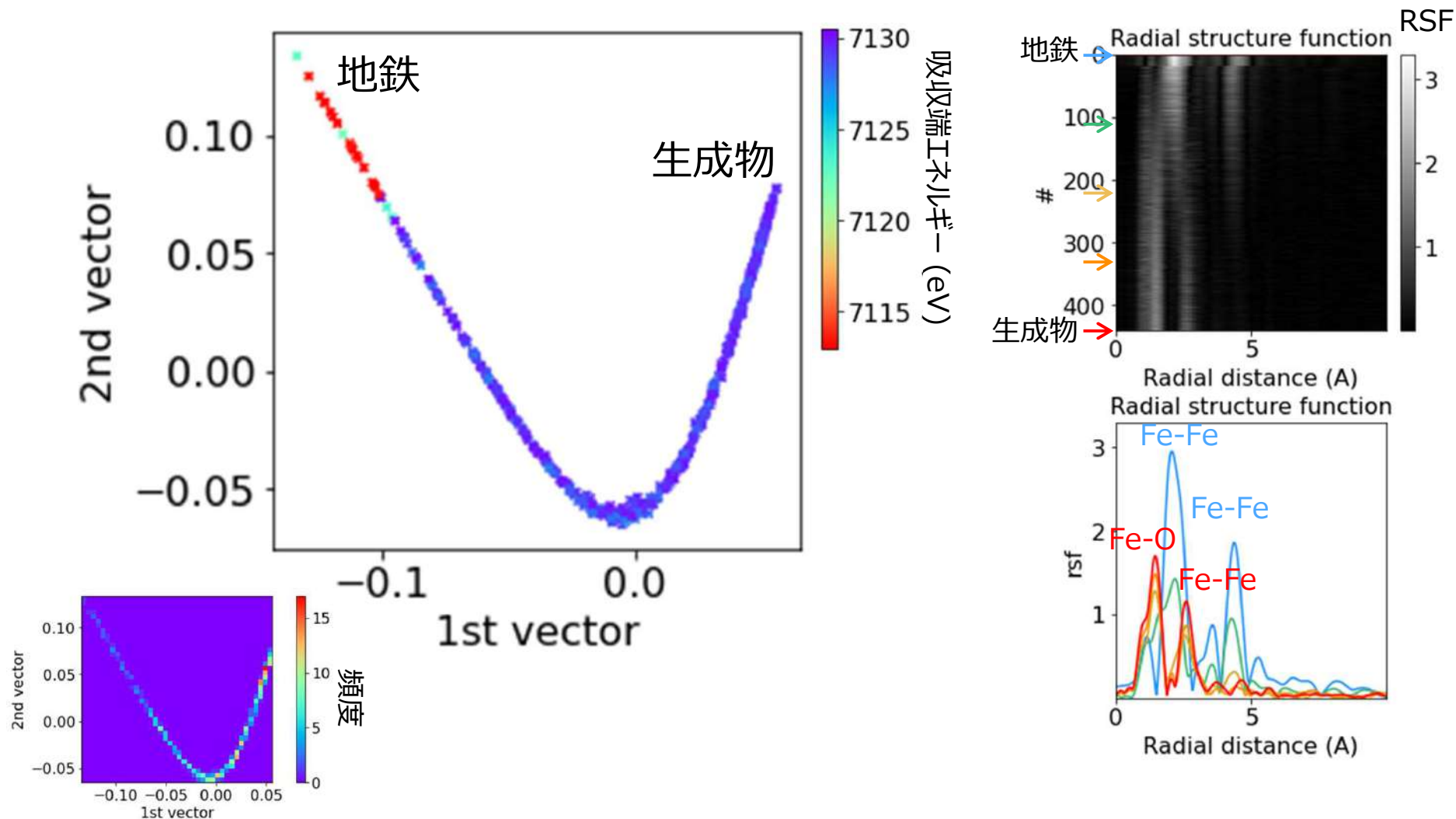
➤ 反応系列が可視化される！

6時間腐食試料のマニフォールド解析結果



第1ベクトルに沿って地鉄から酸化物へ組成比の順に配列

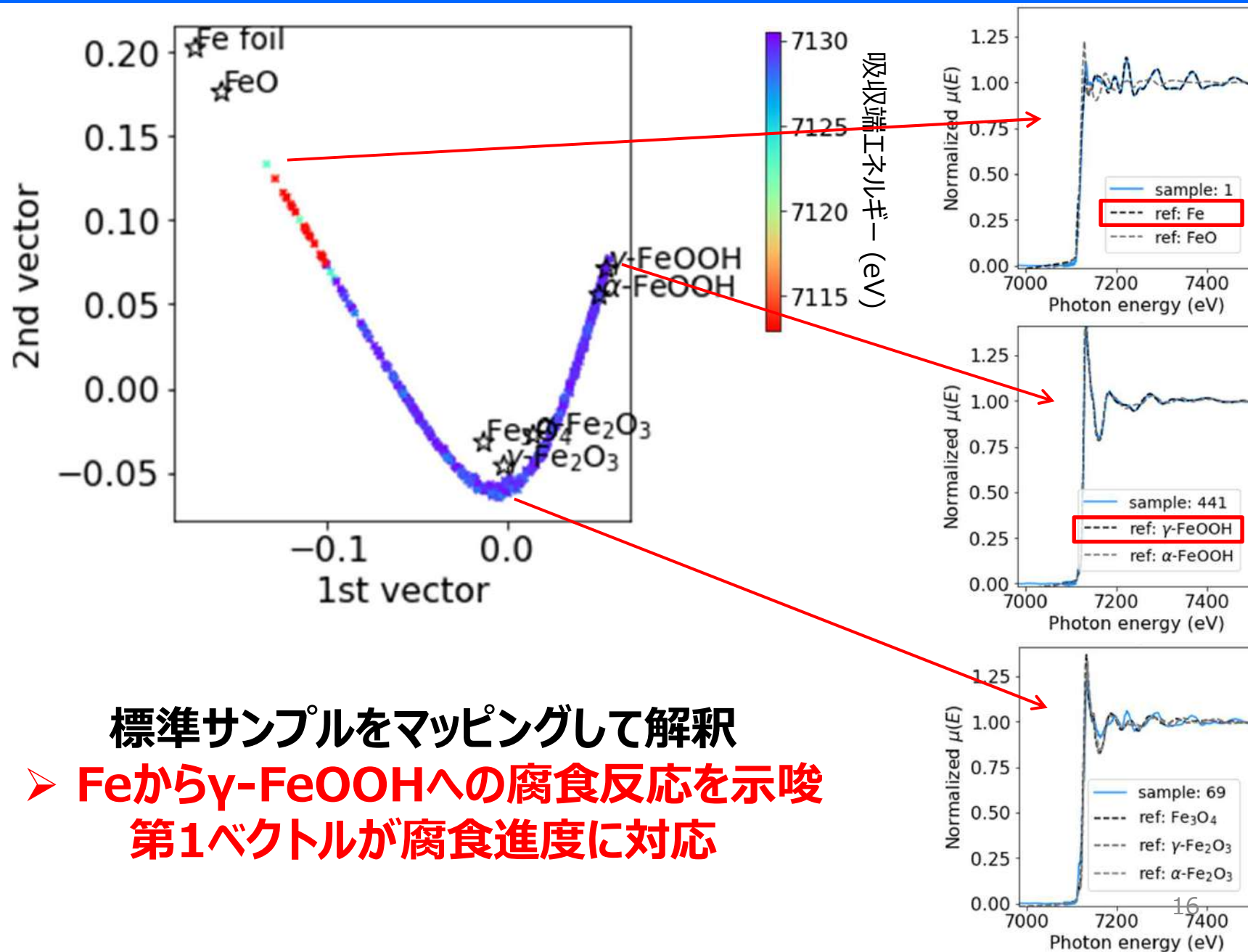
6時間腐食試料のマニフォールド解析結果



動径構造関数上では中間生成物(ピーク位置・幅の変化)は見られない
組成比の頻度分布に顕著な偏りは無い

➤ 地鉄上に酸化物1成分が成長中と示唆

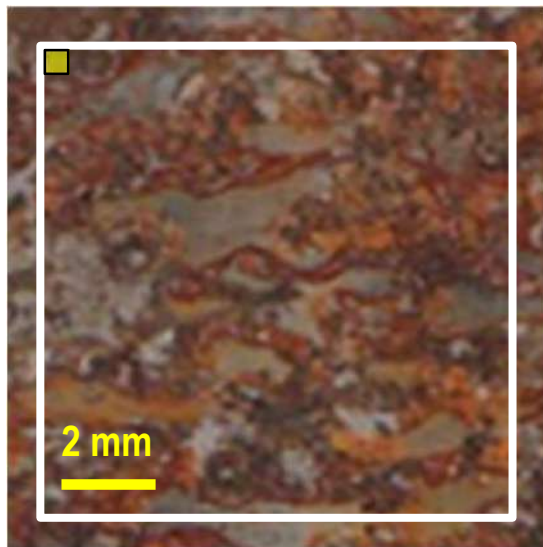
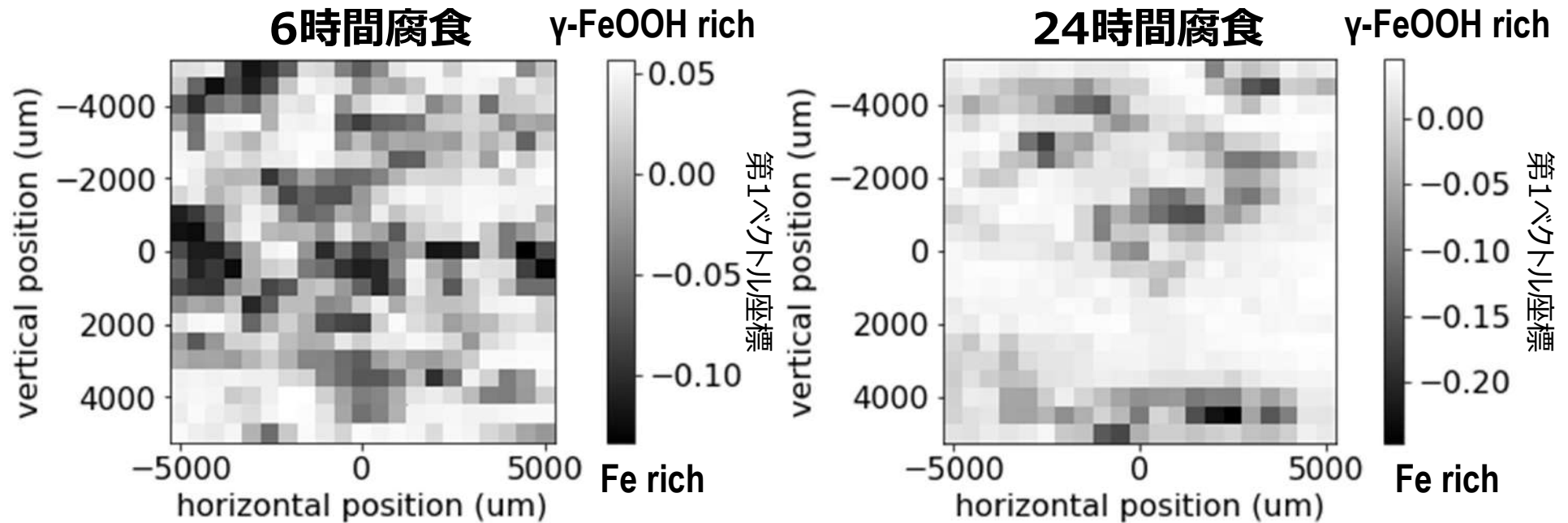
6時間腐食試料のマニフォールド解析結果



標準サンプルをマッピングして解釈

- Feから γ -FeOOHへの腐食反応を示唆
- 第1ベクトルが腐食進度に対応

マニフォールド学習に基づく腐食進度マップ



第1ベクトル上の座標で腐食進度を評価

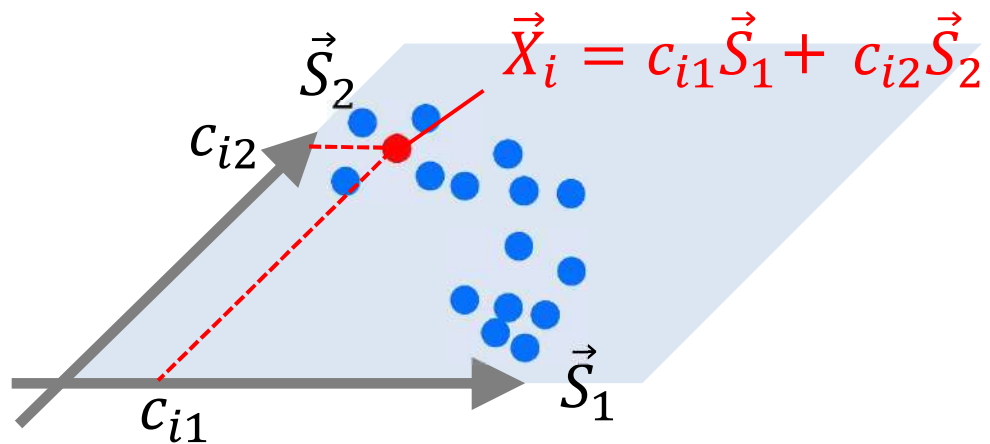
- 腐食進度を定性的に可視化
 - 組成比マップは標準試料スペクトルの線形結合で計算できる
 - 単成分試料を合成できない場合は？
- 成分スペクトルと組成比のブラインド推定

成分スペクトルと組成比のブラインド推定

計測データは成分スペクトルの線形和で表される

位置*i*のスペクトルデータ $\vec{X}_i \cong \sum_j c_{ij} \vec{S}_j$ \vec{S}_j : 成分スペクトル, c_{ij} : 成分比

➤ 全データで成立するよう共通の成分スペクトルとその成分比を推定



成分比・成分スペクトル強度共に、必ず非負の値を取る。

➤ **非負値行列因子分解**

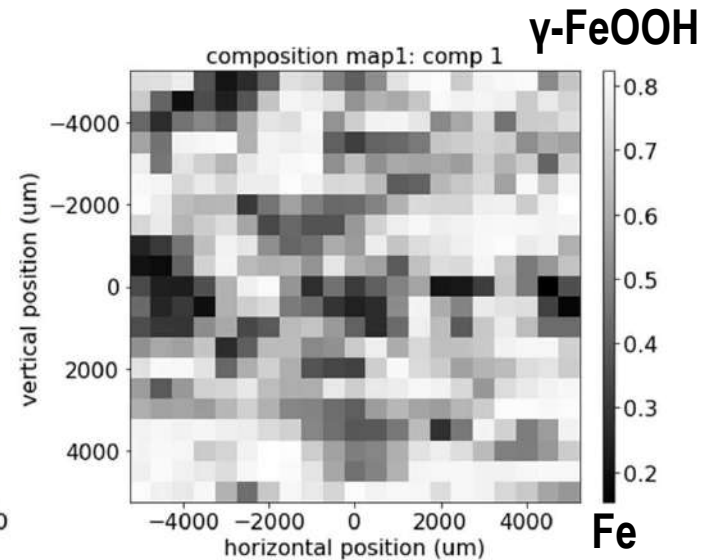
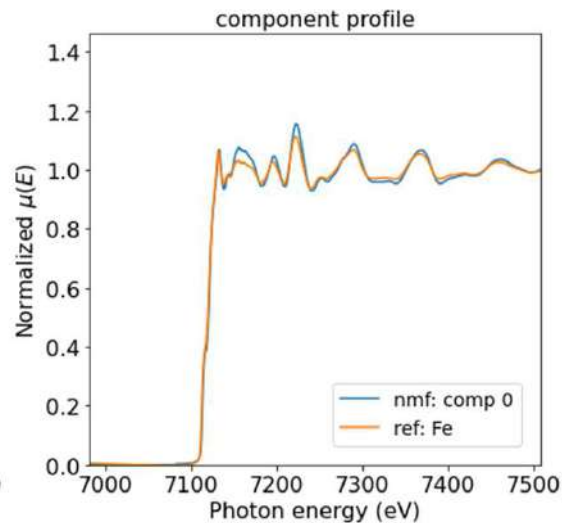
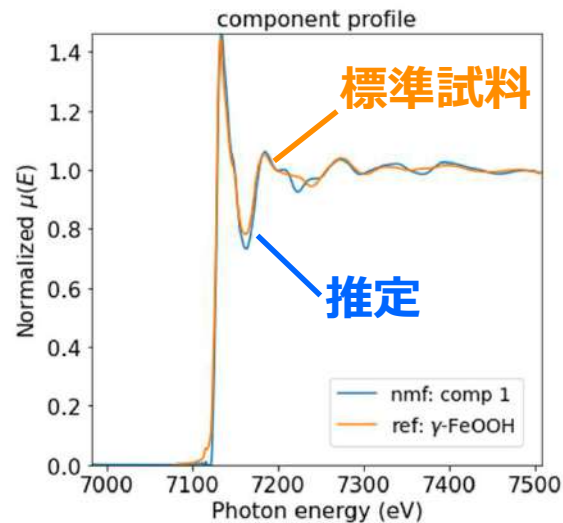
Lee, D. D. & Seung, H. S. (1999). Nature 401, 788–791

マニフォールド学習との連携により分離性能を向上

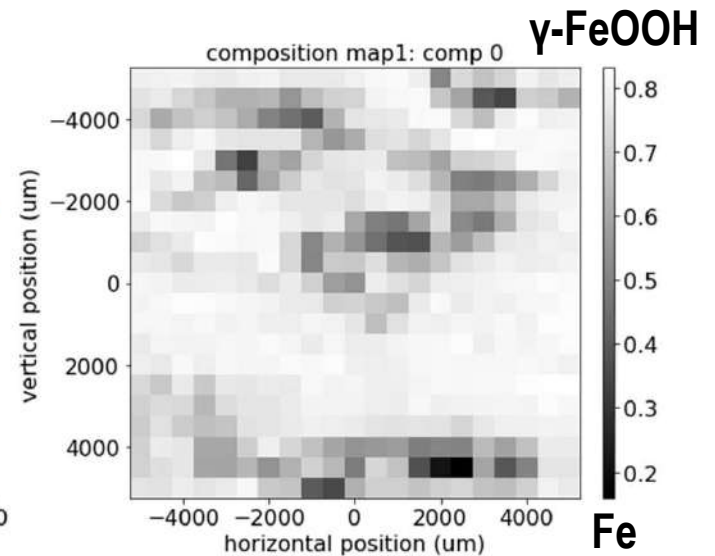
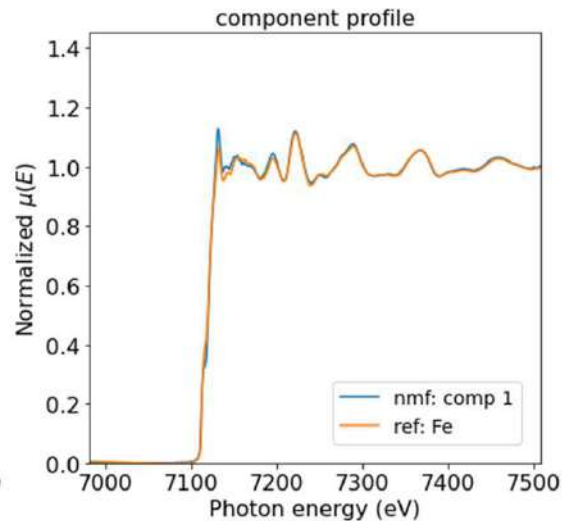
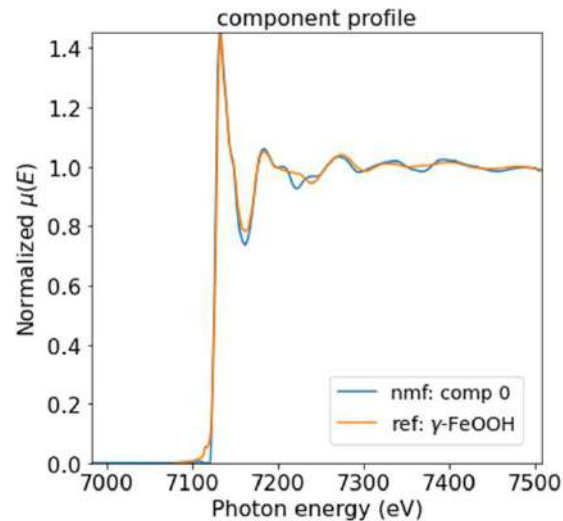
- 成分数は既知 (通常は調整パラメーター)
- データ分布に応じて更新量を調整、一方の成分への過剰フィットを防止

マニフォールド重み付き非負値行列因子分解

6時間腐食



24時間腐食



データ分布の偏りに依らず概ね良好な成分スペクトル推定を実現⁹

まとめ

普通鋼の塩水噴霧下での初期腐食過程を 放射光XAFSイメージングと機械学習によりデータ駆動的に可視化

- **XAFSイメージング**
転換電子収量法により、**バルク試験片表面の初期腐食を可視化**
- **マニフォールド学習**
静的なスペクトル画像から腐食反応時系列の推定を実現
実使用環境で腐食した鋼材の分析にも有効と期待
- **非負値行列因子分解**
単成分スペクトルをデータ駆動的に抽出し、組成分布を可視化
マニフォールド学習との連携で反応段階が偏っていても良好な推定結果

触媒など、単成分試料が合成できない場合や
サイズ効果が効いてくるような微粒子にも有効と期待