

近年、材料開発においては従来の試作・実験・理論計算に対して機械学習や深層学習といったデータサイエンスを融合させる材料インフォマティクスが注目されている。その適用にはビッグデータが必要となることから、高品質なデータを高効率に取得する計測インフォマティクスが求められている。本報告では、スペクトルマッピングデータの解析に対して計測インフォマティクスを適用し、鋼材表面の腐食生成物(鉄さび)の分類と分布状態の解析を行った事例について紹介する。



技術本部
EV・電池プロジェクト室

もり たくや
森 拓弥



技術本部
計算科学センター

ひるた ゆうき
蛭田 優貴



株式会社神戸製鋼所
技術開発本部
材料研究所
表面制御研究室

おざわ たかひろ
小澤 敬祐

C-1 計測インフォマティクスとスペクトルマッピングデータ解析における課題

計測インフォマティクスは、データ収集の効率化、データ解析の効率化、解析困難なデータの品質向上に有用な技術として期待されている。多くのデータを必要とする材料インフォマティクスにおいて、データ収集の効率化は不可欠であり、短時間でいかに多くのデータを取得し処理するか研究・開発を加速するうえ重要である。本章では、近年装置の発展とともに増加しているスペクトルマッピングデータに対する計測インフォマティクス活用事例について紹介する。スペクトルマッピングデータの概略図を第1図に示す。画像内の位置を示すX,Yの各座標点に、Z軸方向としてスペクトルデータの横軸であるX線エネルギーや2θ角度等を有するデータであり、取得するスペクトルの種類によって各座標点におけるさまざまな材料情報(化学結合や結晶構造等)を得ることが可能となる。その一例として、材料開発において一般的にもちいられるX線回折(XRD)のスペクトルマッピングデータへのAI適用事例を紹介する。

XRDは材料を同定する分析手法として広くもちいられている。試料から得られるXRDパターン(散乱角2θとそのときの回折強度)を、データベースに存在するさまざまな化合物のXRDパターンと照合することで、どういった結晶相が含まれるかを推定する。同一組成の物質であっても結晶構造の違いを判別することが可能であるため、さまざまな結晶相が生じる鉄さびなどの腐食生成物や合金の分析では有力なツールとなる。

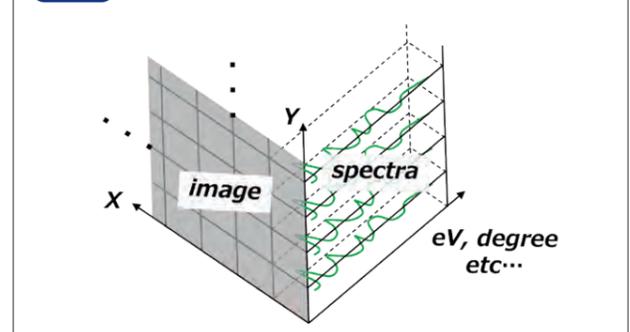
近年では、放射光をもちいることで、X線をμビームに成形し、高空間分解能を有した測定も実現可能となっている。これにより、試料内各点において取得したXRDパターンの解析結果を基に、試料内に含まれる化合物の空間的な分布を可視化するXRDマッピングの手法も開発されている。化合物の空間的な分布の把握は、材料の構造を把握する直接的なデータとなり、研究・開発の場においては非常に貴重なデータといえる。

マッピングにおける色分けには、特定ピーク面積やピーク強度比等をもちいることがある。この場合、XRDパターンが比較的明瞭に得られており、また結晶の配向性などが無い場合には、各ピークに同定される化合物の量の違いを反映する。一方で、複雑に回折ピークが出るものやピークが重なるもの、配向性により強度差が見られるものでは、ピークの強度値が必ずしも各結晶相の量などを反映しておらず、誤った解釈を招くこともある。

このようなマッピングを完全に解釈するには、分析対象の領域における全点の一つひとつ分析者が確認し、分析結果を出して、最適な値を選定しプロットすることができるのが最善である。しかし、対象領域には多くの場合数10万点といった膨大なデータを取得することから、全て手作業で解析することは現実的にはほぼ不可能である。

そこで、計測インフォマティクスがマッピングデータ解析へ広く適用されてきている。従来、専門家が行っていた、データを確認し同定・定量結果等をまとめるといった作業を自動化・高速化するとともに人による任意性を排除し、品質を高めることが期待される。

第1図 スペクトルイメージングデータの概略図



C-2 計測インフォマティクスによるマッピングデータの自動分析

2.1 XRDマッピング実験方法と試料作成方法

XRDマッピングの測定はSPring-8 BL16XUにて以下の条件で行った。入射X線エネルギーを10keVで固定し、ビームの微小化にはKB(Kirkpatrick-Baez)ミラーをもちい、ビームサイズを縦1.25μm、横2μmに成形した¹⁾。XRD検出には二次元検出器であるPILATUS 100kをもちい、検出器の設置角度は2θ=25°、試料から検出器までのカメラ長は153mmに設定した。炭素鋼板を15種類の異なる条件で大気腐食させ試料を得た。これら試料を樹脂埋めし、約10μm程度まで薄片化することで断面に対して透過法でのXRD測定の実現を可能とした。

第2図に薄片化試料の外観写真を示す。鋼材上に腐食生成物が保持された状態で、位置関係を損なわずにサンプリングされていることが確認できる。これらに対し、15試料のXRDマッピング測定結果として、合計114198点のXRDパターンを取得した。測定時間は分析範囲に依存するものの1試料あたり数時間程度、1パターンに対し約2秒であった。

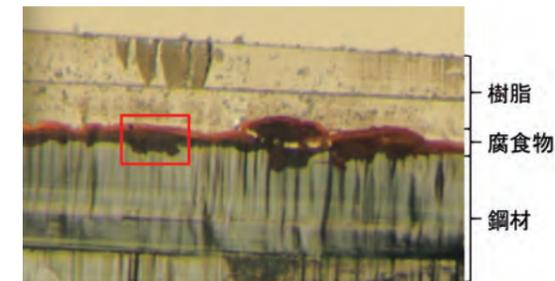
2.2 XRDマッピングにおけるAIモデルの構築

計測インフォマティクスとして、本事例では、人工知能(Artificial Intelligence:AI)を作成し、マッピングXRDデータの定性解析自動化に取り組んだ。第3図に今回のAIの有するモデル構造を示す。このAIモデルは全結合層のみで構成した人工ニューラルネットワークであり、散乱角2θと強度とからなるXRDパターンを約300次元の数値ベクトルとして取り扱い、モデルの入力層とした。また、対応する分類結果の確信度が分類数だけ並んだ数値ベクトルを出力層とすることで、入力されたXRDパターンに対する分類結果を与える構造を構築した。ここで確信度とは、AIモデルによるXRDパターンの分類の確からしさを示し、0~1で表現される。このAIモデルに対し、少数のXRDパターンを手作業で分類した結果を学習させ、残る未分類のXRDパターンを自動で判定させた。

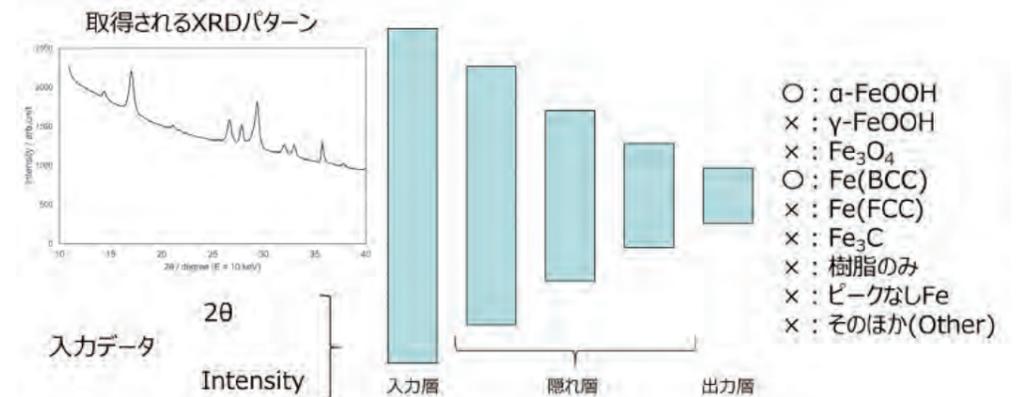
測定で得られたXRDデータを基に、AIモデルの構築・検証を行った。モデル学習用データ81点、モデル構築時の検証用データ29点、最終構築できたモデルの評価用データ29点を抽出した(全試料から計139点:総データ数の0.1%)。これらに対し、専門知識を持つ解析者が手作業で分類を行った。具体的には、解析対象の物質をFe₃O₄、α-FeOOH、γ-FeOOH、Fe(BCC)、Fe(FCC)、Fe₃C、樹脂のみ、ピークなしFe、そのほか(Other)に分類した。それぞれの物質を含む相は確信度1、含まない相は確信度0として設定し教師データとしてもちいた。

ここで、あえてピークなしFeを定義した理由は以下の通りである。解析を進める中で、Fe部分にX線が照射されているにも関わらず回折ピークが得られなかった箇所が見られた。これは、粗大な結晶粒にX線が照射された際に今回の検出器配置では、回折のシグナルが入らなかったためだと考えられる。しかしながら、回折ピークが得られなかったとしてもFeが存在することが明らかな箇所であったことから、樹脂のみの箇所と明確に区別するために定義した。

第2図 薄片化された腐食鋼材試験片



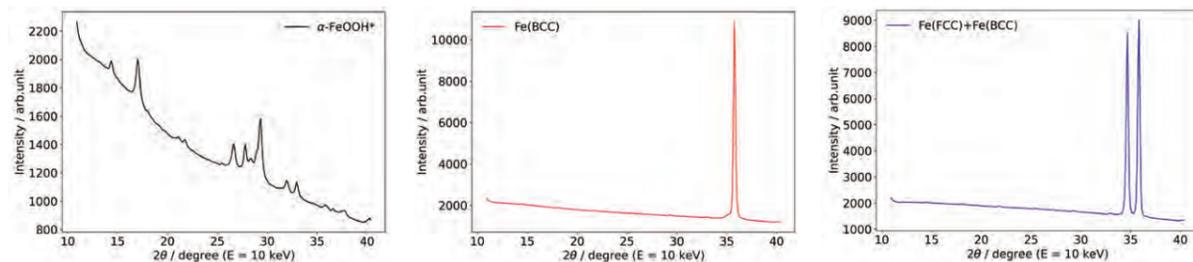
第3図 今回の解析方法のイメージ図(図中○は確信度1、×は確信度0である。)



第1表 ラベル正解率の正誤表

	Fe ₃ O ₄	γ-FeOOH	α-FeOOH	Fe(BCC)	Fe ₃ C	Fe(FCC)	樹脂のみ	ピークなしFe	Other
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
21									
22									
23									
24									
25									
26									
27									
28									
29									

第4図 XRDパターンと同定結果の一例 (*α-FeOOHと同定した回折パターンには、同定不明なピークも一部含まれる。)



2.3 AIをもちいた自動解析による分類検討結果

生成したAIによる検証用データに対する各相の判定結果の正誤表を第1表に示す。表中青が正解、赤が不正解となったクラスを示している。表中のFe₃O₄やα-FeOOH、γ-FeOOHといった腐食生成物については約98%と比較的高い正解率を示す。他方、基材のFeに関する成分においては、正解率で約89%程度であり、腐食生成物に関するクラスの正解率と比べて劣る結果であった。正解率が高かったα-FeOOHを含む位置の回折パターンと正解率が低かった基材のFe(BCC)、Fe(FCC)の回折とを比較した結果を第4図に示す。データの特徴を比較すると、腐食物については結晶構造として対称性が低く多くのピークが検出されるのに対して、基材のFe(BCC)およびFe(FCC)については単一のピークしか認められない。さらに、基材中の材料で正解率の低いラベルのデータの特徴としては、結晶性および配向性等の影響からピーク強度の変動も大きいこともあげられる。以上のことから、今回作成したAIにおいては、基材のFeに関する成分において正解率が低くなったものと考えられる。

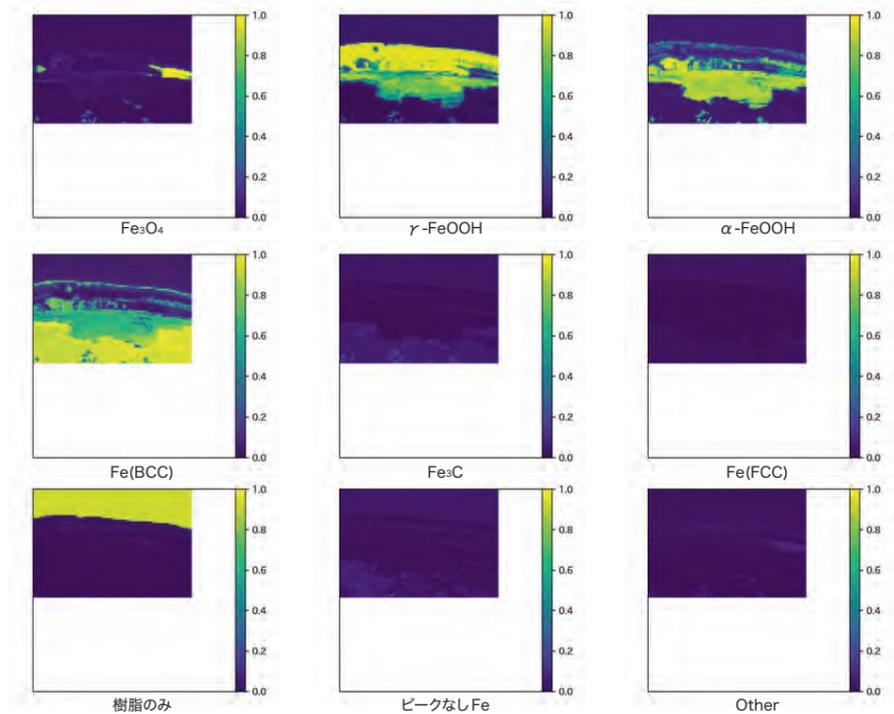
解析の一例として、第2図中赤□で示した箇所のマッピングXRD測定結果に対しAIにより分類した確信度マップを第5図に示す。各確信度マップにおいて黄色で示される箇所ほどその生成物が存在する可能性が高く、反対に緑よりも暗い色の部分では、存在する可能性が低いことを示す。確信度の分布により、現状のAIにおいて、各点で判定できているデータとできていないデータを確認することができる。確信度の低い点がわかるため、このような点を抽出し再解析を行い、教師データに追加することで、AIの

精度向上を効率的に行うことができる可能性がある。

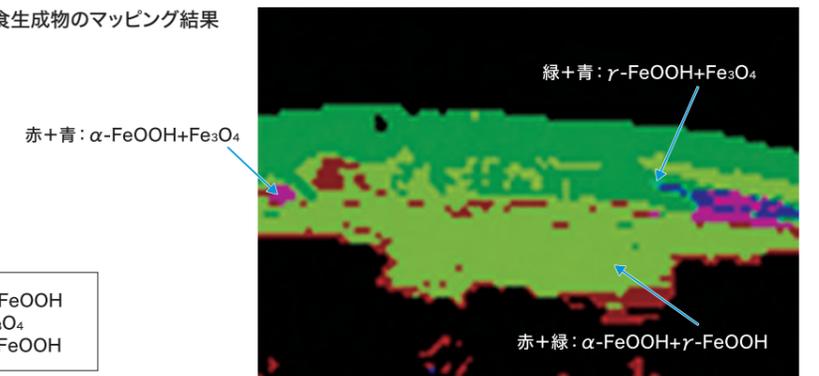
最後に、全データ数の内約0.1%に相当する教師データから構築されたAIによる分類結果の妥当性を判断するため、確信度が0.5以上である点は正であると考え、腐食生成物であるα-FeOOH、γ-FeOOH、Fe₃O₄に対しそれぞれ色でラベリングしたマッピング結果を第6図に示す。第6図の結果から、下部の地鉄側の侵食した腐食部において、α-FeOOHが主として存在し、かつγ-FeOOHと混ざり合った箇所が存在し、基材から離れた表面付近ではγ-FeOOHが主として存在することが確認された。鋼材表面ではFeイオンと大気中の酸素および水分の反応により生成した不安定なγ-FeOOHが熱力学的に安定なα-FeOOHへ相変態を起しており、外層に行くにつれ、酸素および水分量が増加するためγ-FeOOHの存在が優勢となっている様子が可視化されており、これはMisawa^{2,3)}らが提唱したさびの経年形成モデルとよい一致を示す。また、中間部の地鉄に近い箇所ではFe₃O₄とFeOOHが混在することが確認された。Evans^{4,5)}が提唱したモデルでは、濡れ状態でのFeイオンとFeOOHの還元反応によるFe₃O₄の生成とFe₃O₄の酸素による再酸化が生じると考えられており、さび中の電気化学反応により生じた生成物も可視化されていると考えられた。

以上から、計測インフォマティクスの本手法をもちい、多量のXRDデータに対しわずかの手作業解析で構築したAIを適用することで、腐食生成物の断面方向の分布状態の傾向を予測することが可能なことを示した。さらに、今回構築したAIによる分類時間は、約11万点15試料分のデータに対し約1分程度であり、劇的に短時間化できることも実証できた。ただ今回、全データ数の約0.1%程度の教師データをもちいたことで明確な解を得るには

第5図 各ラベルの予測結果の確信度マッピングの一例



第6図 腐食生成物のマッピング結果



不十分な箇所も存在する。しかし、前述の通りこれら確信度の低い点については再解析を繰り返すことが有効であり、それにより全点解析するほどの負荷を要することなく、より高精度なマップが作成可能である。

今回は、計測インフォマティクスの適用事例としてXRDデータを対象にAIによる高効率解析事例について紹介した。XRDパターン以外でもスペクトルイメージングなどでも同様の解析は適用できると考えている。現在、KOBELCOグループでは、スペクトルマッピングデータにおける計測インフォマティクス適用技術の開発も進めている。走査型XAFSマッピングデータにおいては、多変量解析法をもちいたスペクトル分類と解析⁶⁾、二次元検出器をもちいたイメージングXAFSデータにおいては、教師なしノイズ除去手法をもちいた画像のノイズ除去を通したスペクトルの高品質化を実現した。これらにより、非晶質さびも含めた腐食生成物の深さ方向分布を高分解能で可視化する技術を報告している^{7,8)}。

近年、分析機器の高度化により、高スループットで非常に多くのデータ取得が可能となってきた。一方で、これら研究開発のスピード感に合わせてアウトプットを出していくにはデータ解析の高効率化技術が必要不可欠である。また、データ解析等の技術の引継ぎ、教育などの観点においてもAIの活用は有用であり、これに向けて新技術の開発を進めている。

参考文献 1) 米山明男、多物性同時計測可能な走査型 X 線顕微鏡の開発、サンビーム年報・成果集、6、(2016) 2) 三澤俊平、材料と環境、50、538-545、(2001) 3) 三澤俊平、防食技術、37 501-506 (1988) 4) U. R. Evans, Nature, 206, 980(1965). 5) U. R. Evans and C. A. J. Taylor, Corrosion Science, 12, 227 (1972). 6) 小澤敬祐ほか、材料と環境、69(3)、73-76、(2020) 7) T.Mori, et al., ISIJ International, 62(5), 992-997、(2022) 8) 小澤敬祐、電気化学、90(1)、21-25、(2022)