

X線顕微鏡による化学状態の不均一性の観察とパーシステントホモロジーによるデータ解析

木村正雄^{1,2}, 大林一平³, 武市泰男^{1,2}, 村尾玲子⁴, 平岡裕章^{3,5}

¹KEK/物質構造科学研究所, ²総研大/高エネルギー加速器科学研究所/物質構造科学専攻,

³理研/革新知能統合研究センター, ⁴新日鐵住金/先端技術研究所, ⁵京都大学/高等研究院

Chemical State Mapping with X-Ray Microscopes and Data Analysis using Persistent Homology

Masao KIMURA^{1,2}, Ippei OBAYASHI³, Yasuo TAKEICHI^{1,2}, Reiko MURAO⁴, Yasuaki HIRAOKA⁵

¹Institute of Materials Structure Science, KEK,

²Department of Materials Structure Science, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies),

³Center for Advanced Intelligence Project, RIKEN,

⁴Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Co.,

⁵Institute for Advanced Study, Kyoto University

Abstract

還元反応に伴う焼結鉍中のFeの化学状態の不均一性の変化を顕微イメージング XAFS 法により観察した。得られた化学状態の不均一性のかたちをパーシステントホモロジーにより定量化した後に機械学習を行い、材料科学的な知見を使わずに、クラックの発生の起点 (trigger sites) となるかたち (化学状態の不均一組織) を特定することに成功した。

1. はじめに

材料の高機能化・高度化に伴い、その微細組織 (microstructure)^{*)} が様々なスケール (nm ~ mm) で階層構造を有することではじめてマクロ特性や機能を発現する材料が多くなっている。その機能発現メカニズムを解明し、機能の最適化を進めていくためには、様々な階層での微細組織の不均一性 (heterogeneity) を空間的に観察 (x,y,z-3D) するだけでなく、その時間 (t) 変化、さらには機能発現につながる情報 (例えばエネルギー分解, E) の5次元 (5D) で観察する“5D イメージング”が重要となる (Fig. 1)。そうした視点からの研究が環境/資源科学やエネルギー科学等の様々な分野で取り組まれている。

こうした材料の5D イメージングは、材料の機能発現メカニズムだけでなく、実際に使用される環境での破壊・腐食・劣化といった現象の理解にも不可欠となる。例えば、航空機タービンの劣化では、酸素や水素存在下での高温サイクル中に、基材とセラミックスコーティングの界面の局所で劣化や欠陥が生じ、これが伝搬してマクロ的な破壊につながる。こうした劣化起点をマルチスケールで“5D イメージング”を行うために、SIP 国家プロジェクト「革新的構造材料」プログラム [1-3] に参画し、放射光 X 線顕微鏡の計測手法群の整備を高エネ研の物質構造科学研究所

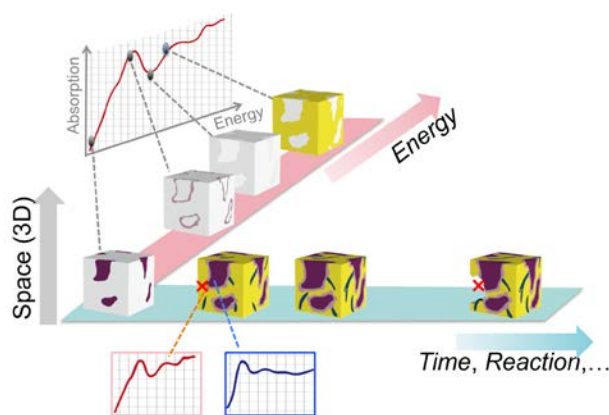


Figure 1 Five-dimensional (5D: space (x,y,z), time (t), and energy (E)) observation of materials during reactions.

にて進めている。

放射光 X 線顕微鏡の計測手法群を用いて、様々なスケール (multi-scale) で、組織や化学状態等の相補的な情報 (multi-informative) について 5D イメージングを行うと、得られる実験データの種類・量はさらに膨大となり (ビッグデータ)、人力でデータを解析する事が困難になってくる。つまり、こうした計測法の高度化と同時に、得られる (ビッグ) データからマクロ特性を支配する本質的情報を引き出すためのデータ解析法の研究・開発も合わせて必要になる。そのため、情報科学や AI (artificial intelligence) を用いた様々な解析法の取り組みが行われている。

*) 本稿では、微細組織 (microstructure) とは、単に結晶粒や相から構成される形だけでなく、化学状態や結晶方位、結晶構造等の様々な物性が同じであるドメインを意味することとする。

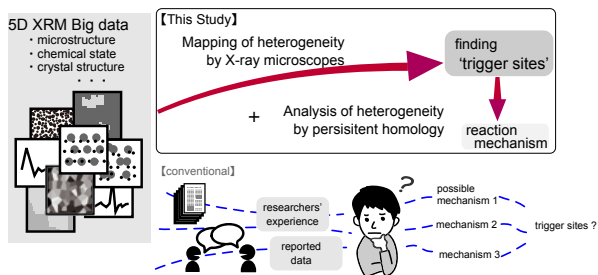


Figure 2 Approaches to analyze 5D big data obtained by X-ray microscopy: this study (upper) and conventional one (lower).

そうした解析アプローチの一つとして、X線顕微鏡で得られる“化学状態の不均一の様子”を“同じ化学状態の領域がつくるかたち”として捉え、そのかたちを応用数学で解析できないかと着想した (Fig. 2)。具体的には、焼結鉱 (高炉原料; 鉄鉱石 (主成分の Fe_2O_3 に SiO_2 , Al_2O_3 等が数% 含まれる) と石灰石を焼結反応により融着した Ca-Fe-O 系の複合酸化物) の還元プロセスに伴う化学状態の変化を X線顕微鏡で観察し、そのデータを応用数学 (ホモロジー) を用いて解析することに取り組んだ [4-6]。その結果、材料科学的な知識や人間の経験によらないで、マクロの機械的特性を劣化させるき裂 (crack) の発生 の 起 点 (trigger sites) を 特 定 する こと に 成 功 した の で、 概 要 を 紹 介 する。

2. 焼結鉱の還元プロセスのX線顕微鏡観察

研究に用いた焼結鉱の還元反応は、Fe の化学状態が大きく変化するためモデル系として適切であるだけでなく、社会インフラを支える鉄鋼製造の最上流のプロセスの根幹となる反応であり工業的重要性も高い。製鉄プロセスでは、原料となる焼結鉱とコークス (石炭を乾留したもの) を混ぜて、高炉と呼ばれる高さ 40 m 超の大きな還元炉で還元して銑鉄を製造する。焼結鉱は鉄鉱石を少量の石灰石 (CaCO_3) と混ぜて高温での液相焼結反応により融着させた複合酸化物 (Fig. 3 (a)) [7] で、融着部に存在する気孔網が CO ガスの拡散経路となるよう工夫されている。上方から挿入された焼結鉱とコークスは、下方から吹き込まれる高温の熱風でコークスから発生する CO ガスで還元されながら下方に移動して最終的に銑鉄 (高温の溶融物) とな

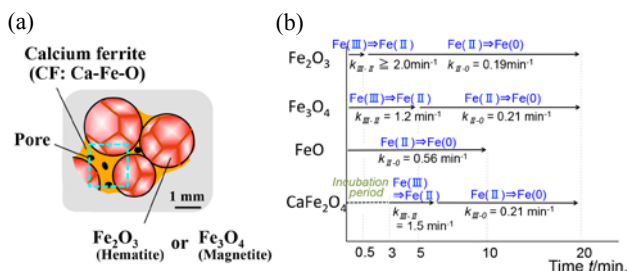


Figure 3 (a) Schematic of an iron ore sinter before reduction. (b) Iron reduction rates for the Ca-Fe-O phases corresponding to the main phases in the sinters, which were measured using bulk powder samples.

って下方よりとりだされる。ただし還元反応の途中で、酸化物の体積変化のためにき裂 (crack) が発生して粉化する現象が生じる。そのため、原料の重量を支え還元ガスの流路を確保するためには、焼結鉱を構成する複数相の種類・分率、さらにそれらが構成する微細組織等の性状を最適化することが重要になる。

焼結鉱を構成する主要相や還元中に発生する相 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , CaFe_2O_4 等のカルシウムフェライト相) の intrinsic な還元速度は、それぞれの単相の粉末試料を用いて、高温還元ガス中の in situ XAFS 測定により求めることができる (Fig. 3 (b)) [8]。しかし、焼結鉱を構成する各相が様々な大きさで微細組織をもち、かつ複雑な気孔網が発達している焼結鉱での還元過程は単純に粉末試料で求めた intrinsic な還元速度の和では表現できず、焼結鉱の還元メカニズムよく分かっていなかった。特に、「還元されやすいこと」と「還元に伴うき裂発生による粉化を抑制すること」を両立させる微細組織の設計指針に資する情報が求められている。

そこで、焼結鉱材料中の Fe の化学状態が反応により不均一に変化していく様子を観察するために、還元反応の進行度合いの異なる焼結鉱試料を準備し、試料中の Fe 鉄の化学状態を X線顕微鏡で観察し、クラックの状況を X-CT で測定した。化学状態の測定は PF BL-15A1 にて放射光 X線吸収微細構造法 (XAFS) を用いて行った。同ビームラインでは、20 μm 程度の X線ビームを試料に照射し、そこからの X線回折、蛍光、吸収を測定することが可能である [8] (Fig. 4)。Fe の K 吸収端近傍の複数のエネルギーにて、透過法を用いて吸収率の測定を行い、X線照射領域の Fe の化学状態 (Fe^{II} , $\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}$, Fe^{III}) を特定し化学状態の不均一性を可視化した。また合わせて Ca, Fe の蛍光を測定し、元素分布も合わせて測定した。

その結果、焼結鉱内での還元反応は不均一に進行していくことが明瞭に観察された。典型的な結果を Fig. 5 に示す。主に 3 つの化学状態 (Fe^{III} (赤), $\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}$ (白), Fe^{II} (青)) の領域が複雑に不均一に混じり合いながら、反応が進行していることが明らかになった。マクロ的には、単一相の粉末試料の反応と同様に、Ca 濃度の高い領域は還元速度が遅い傾向にあったが、同じ Ca 濃度でも還元速度に差異が観察された。さらに、光学顕微鏡で観察可能な大

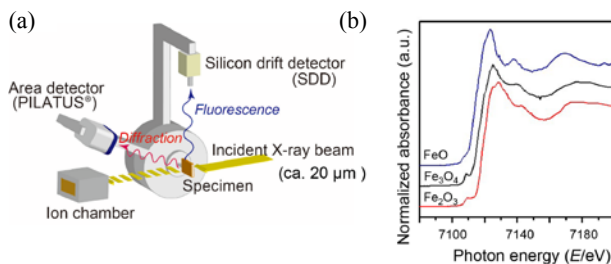


Figure 4 (a) Schematic of the experimental setup for chemical state mapping at the BL-15A1 beamline of the PF, KEK. (b) Typical XANES spectra.

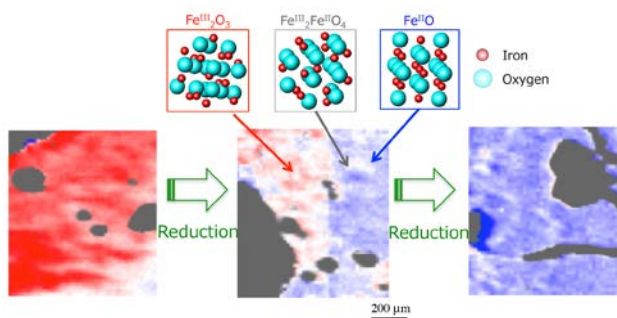


Figure 5 Change of iron chemical states: $\text{Fe}^{III}_2\text{O}_3$ (red), $\text{Fe}^{III}_2\text{Fe}^{II}\text{O}_4$ (white), and Fe^{II}O (blue), during reduction.

きな気孔網から離れているにもかかわらず還元速度が早い領域もあり、CO ガスの還元が大きな気孔網だけでなく、微細な気孔/欠陥や微細組織に大きく依存していることを示唆している。

さらに還元の前進と共に数～数 100 μm の様々な大きさ・形態のき裂 (crack) が発生していることが X-CT の観察で明らかになった。しかし還元反応自体が試料中で不均一に進行し、その度合いが化学成分・気孔網・微細組織等と複雑に関係しているため、き裂発生の起点を単純に特定することは困難であった。

3. 化学状態の不均一性のパーシステントホモロジーによる解析

そこで、「還元反応に伴う化学状態の変化」を、それぞれの化学状態の領域のかたちの変化として考え、パーシステントホモロジーで定量化した後に、マクロの機械的特性 (き裂の量) に対して機械学習することで、き裂の起点 (trigger sites) を求めることに取り組んだ。ここで強調したいのは、機械学習や AI は、膨大なデータから自動的に何かを見つける打出の小槌ではないということである。マクロ特性との関連づけを行うには、X線顕微鏡で明らかになったミクロな化学状態の不均一性のかたちを正しく読み取り、データが内包する本質的な情報を記述する方法が重要となり、本研究ではパーシステントホモロジーを用いた。パーシステントホモロジーとは応用数学的手法の一つである。かたちを扱う幾何学の 1 分野「トポロジー」では、穴の個数だけを議論するのにに対し、「パーシステントホモロジー」では、穴の形・大きさ・分布をも定量的に扱うことが可能である。例えば Fig. 6 の 4 つの図で、トポロジーでは全て同じかたちと扱われるが、パーシステントホモロジーでは、それらを定量的な指標で記述し区別可能であるため、現実の様々な材料課題への適用が進んでいる。例えば、タンパク質や急冷金属といった複雑な構造の特徴量を抽出してマクロ特性との関連性を調べる研究が報告されている [9-11]。

き裂発生の原因を特定するには、X線顕微鏡により得られた不均一度合いのデータのうち、どの部位が起点になるのかを知る必要がある。そこで、X線顕微鏡により明らかになった「還元反応に伴う化学状態の変化」をパーシステ

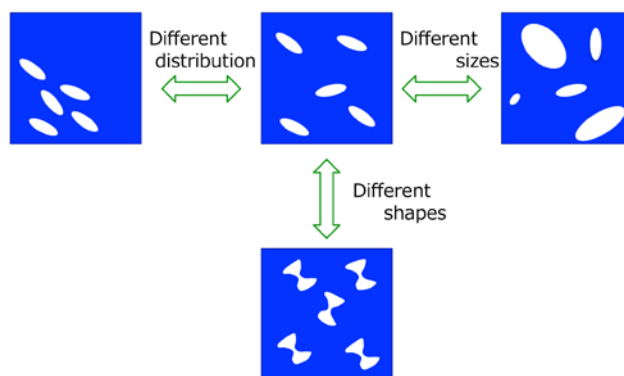


Figure 6 Examples of image data: five holes (white) in the matrix (blue).

ントホモロジーで解析した。焼結鉍中に存在する 2 つの相 (酸化鉄、カルシウムフェライト) の不均一性を、穴の空いた物体に見立て (一方がバルク、もう一方が穴)、パーシステント図として定量化した。その結果、還元反応に伴う化学状態の不均一性の変化に対応して、パーシステント図も特徴的に変化することが判明した (Fig. 7)。さらにパーシステント図をベクトル化し、組織に対応するマクロ特性 (機械的強度の低下に対応するクラックの量) に対して機械学習することによって、最も重要となる因子、即ち、機械的強度を劣化させる最も重要なかたち (化学状態の不均一組織) を求めたところ、2 種類の「砂時計型のカルシウムフェライト相」と 2 種類の「小さな島型の酸化鉄」の計 4 種類が最も重要な因子であることが明らかになった (Fig. 8)。この解析にあたり、材料学的な知見 — 例えば、どのような組織であれば応力集中がし易いか — は、一切用いていない。つまり、従来の知見に縛られることなく、マクロの機械的強度を劣化させる起点 (trigger sites) を特定できたことになる。事実、「島型」は予想していなかったタイプであり、従来の知見に引きずられない本手法の有用性が確認された。

X線顕微鏡のデータをパーシステントホモロジーで解析することによって判明した 4 種類の trigger sites は、材

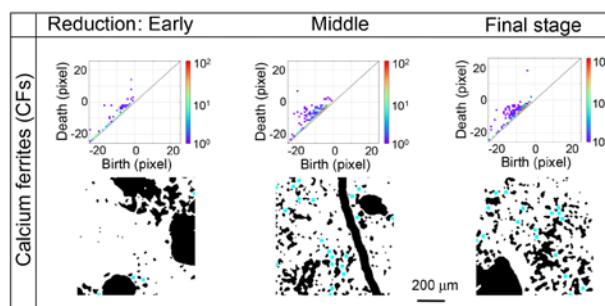


Figure 7 Examples of chemical state maps corresponding to calcium ferrites shown in white (lower) and the corresponding persistence diagrams (upper). The blue circles show the centers of the representative shapes in each image (calculated using a PCA analysis) that became predominant as the reduction progressed.

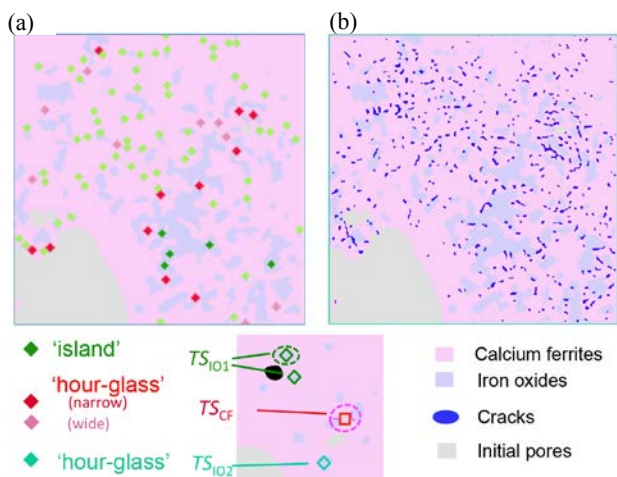


Figure 8 (a) Trigger sites in the calcium ferrites (TS_{CF} , corresponding to the topological features in Fig. 7) and iron oxides (TS_{Io1} and TS_{Io2}), which are highly correlated with crack formation. (b) Distribution of the cracks observed by X-CT.

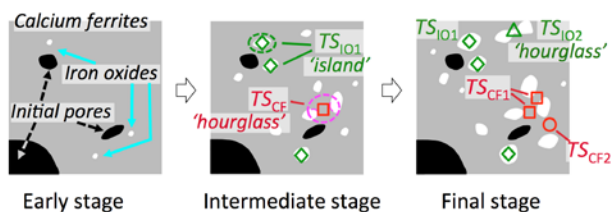


Figure 9 Schematic of the reduction process and the trigger sites employed: 'hourglass'-shaped features of calcium ferrites (TS_{CF}) and 'island'-shaped features of iron oxides (TS_{Io}), which are enclosed with dotted lines.

科学的な知見に照らし合わせてみても妥当なものであった。逆に、判明した4種類の trigger sites から、還元に伴う反応メカニズムについての詳細な知見を得ることができた (Fig. 9) [4]。即ち、還元に伴いカルシウムフェライト相の還元反応が進行し、そのマトリックス中に Fe_2O_3 の領域が発生する。離散的に還元が進行する場合には、発生した Fe_2O_3 領域は「小さな島型の酸化鉄」となり、ある部分に集中して発生した場合には「砂時計型のカルシウムフェライト相」が形成される。これらの部位には応力集中が発生し、き裂 (crack) 発生の起点 (trigger sites) となるというメカニズムが明らかになるとともに、それぞれの起点 (trigger sites) の数を定量的に評価することができた。こうした情報は、多くのX線顕微鏡のイメージデータを複合的に人間が見て判断するだけでは得がたい情報であり、本研究で提案した解析アプローチで初めて可能になった。こうして得られた情報は、効率的に還元が進行する焼結鈹の材料設計のための指針につながることを期待できる。

4. おわりに

計測技術の進歩により、得られる実験データの種類・量が膨大になると、従来の考えに捕らわれた判断によって、新たな反応メカニズムを見いだすチャンスを逸することも

あり得る。本研究は、人間の考えを補完し、膨大なデータから材料特性の支配因子を見いだすアプローチの一つとしてこれからの活用が期待できる。今後、耐環境性セラミックスコーティングの高温での劣化起点の解明、炭素繊維強化樹脂 (CFRP) の炭素繊維組織と亀裂起点の関連性解明などに、展開していく予定である。さらに、構造材料の機械強度だけでなく、触媒や電池など不均一性が特性に大きく関係する材料の評価への展開も検討していきたい。

謝辞

本研究の一部は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「革新的構造材料 (SIP SM⁴)」(管理法人: JST) の支援により実施した。KEK での放射光実験は、PF-PAC の承認 (課題番号 2014G707, 2015S2-002, 2016S2-001) のもとで実施された

引用文献

- [1] <http://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/index.html>
- [2] <http://sip-sm4i.kek.jp/>
- [3] M. Kimura: Synchrotron Radiation News **30**, 23 (2017).
- [4] M. Kimura I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao, and Y. Hiraoka, Scientific Reports **8**, 3553 (2018).
- [5] 高エネ研, 東北大, 新日鐵住金合同プレスリリース (2018.2.26) <https://www.kek.jp/ja/newsroom/2018/02/26/1400/>
- [6] I. Obayashi, Y. Hiraoka, M. Kimura, J. of Applied and Computational Topology, **1**, 421 (2018).
- [7] 村尾玲子, 木村正雄, PF NEWS, **33**, No.3, 11 (2015).
- [8] M. Kimura, Y. Takeichi, R. Murao, I. Obayashi, Y. Hiraoka, and Y. Liu, J. Phys. Conf. Ser. **849**, 012015 (2017).
- [9] M. Nicolau, A. J. Levine, and G. Carlsson, Proc. Natl. Acad. Sci. **108**, 7265 (2011).
- [10] Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue, and Y. Nishiura, Proc. Natl. Acad. Sci. **113**, 7035 (2016).
- [11] 平岡裕章, タンパク質構造とトポロジー, パーシステントホモロジー群入門, 共立出版 (2013).

(原稿提出日: 2018年12月16日)

著者紹介

木村正雄 Masao KIMURA



物質構造科学研究所・教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5608
FAX: 029-864-3302
e-mail: masao.kimura@kek.jp

略歴：1987年 京都大学工学研究科工業

化学専攻修士課程修了，1987年 新日本製鉄（株）第一技術研究所，2013年 物質構造科学研究所。博士（工学）。

最近の研究：XAFS，X線顕微鏡，航空機用構造材料

趣味：ウルトラライト（UL）登山

大林一平 Ipeei OBAYASHI



理化学研究所革新知能統合研究センター・
研究員
〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平
2-1-1 東北大学材料科学高等研究所
TEL: 022-217-6320
FAX:
e-mail: ippei.obayashi@riken.jp

略歴：2010年 京都大学理学研究科博士後期課程修了，
同年 京都大学理学研究科PD，2015年 東北大学 AIMR 助教，
准教授，2018年より現職。博士（理学）

最近の研究：応用数学，位相的データ解析

趣味：プログラミング，筋トレ，ボードゲーム

武市泰男 Yasuo TAKEICHI



物質構造科学研究所・助教
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5200 ex. 4909
FAX: 029-864-2801
e-mail: yasuo.takeichi@kek.jp

略歴：2012年 東京大学理学系研究科物
理学専攻博士課程修了，博士（理学）。

2012年 KEK 物構研博士研究員。

2014年より現職。

最近の研究：X線顕微分光

趣味：家族とドライブ

村尾玲子 Reiko MURAO



新日鐵住金株式会社先端技術研究所・主
幹研究員
〒 293-8511 千葉県富津市新富
TEL: 070-3514-8083
FAX: 0439-80-2746
e-mail: muraio.5gg.reiko@jp.nssmc.com

略歴：1999年 東北大学大学院理学研究

科博士前期課程修了，1999年-2008年 株式会社山形富士通，
2011年 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了，
2011年 新日本製鐵株式会社。（現 新日鐵住金株式会社），
博士（工学）。

最近の研究：製鉄プロセスに関する高温反応解析

趣味：読書，楽器演奏

平岡裕章 Yasuaki HIRAOKA



京都大学高等研究院・教授
〒 606-8501 京都市左京区吉田牛ノ宮町
TEL: 075-753-9753
FAX: 075-753-9753
e-mail: hiraoka.yasuaki.6z@kyoto-u.ac.jp

略歴：2005年 大阪大学大学院基礎工学

研究科博士課程修了，2011年 九州大学
マスフォアインダストリ研究所 准教授，2016年 東北大
学材料科学高等研究所 教授，2018年現職

最近の研究：応用トポロジー

趣味：魚釣り