

B₂O₃ 基熔融フラックスの表面張力予測モデルの構築を目的とした微小角入射広角 X 線散乱による熔融酸化物の表面 RDF 測定
Minute Angle Incident X-ray Scattering Profile Measurement of Surface Area in Oxide Melt for Surface Tension Modelling of Molten B₂O₃-based Flux

鈴木 賢紀^a, 長谷川 格^b, 渡辺 剛^c
Masanori Suzuki^a, Itaru Hasegawa^b, Takeshi Watanabe^c

^a 大阪大学, ^b YKK (株), ^c (公財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^b YKK Corporation, ^c JASRI.

熔融スラグの表面張力は、金属製造工程における耐火材の浸食挙動を支配する融体物性であるが、表面張力を正確に予測するには融体の表面において構造緩和を生じた後のイオン配位形態の解明が不可欠である。本課題では熔融スラグの表面領域におけるイオン配位形態の特徴を散乱光により直接捉えることを目指し、予め表面加工を施した金属板上へ B₂O₃ 基融体を濡れさせることにより形成させた平滑自由表面へ高輝度 X 線を微小角入射し、融体の表面構造を反映した X 線散乱プロファイルの取得を試みた。

キーワード： 熔融スラグ、表面張力、耐火物溶損、B₂O₃ 基融体、表面イオン構造

背景と研究目的：

ファスナー等に用いられる銅合金の溶解製造プロセスでは B₂O₃ を主成分とする熔融フラックスを用いて熔融金属の清浄化が行われることがあるが、炉壁の耐火材が熔融フラックスによって浸食される問題が存在し、製造コスト増加の主因となっている。耐火材の消耗を抑え、生産性を向上させるために、熔融フラックスによる耐火材の溶損メカニズム解明および抑制方法を見出すことが不可欠である。上記の熔融フラックスによる耐火材の溶損メカニズムは幾つか考えられるが、いずれも融体の表面張力に強く依存することから、溶損現象を制御するには熔融フラックスの表面張力、特に組成や温度に対する依存性を正確に予測できる体系の確立が必要である。

液体の表面張力は一般に、表面に存在する原子について隣接原子との結合が満たされないために生じる表面過剰エネルギーを表面積で割ったものであるが、熔融酸化物の場合には表面でエネルギーの高い未結合の構造を緩和しようとしてイオン再配列が生じ、表面のイオン配位構造は内部と大きく異なる。熔融酸化物系では表面イオン構造緩和が表面張力の値を大きく左右するため、表面張力を正確に予測できる物理モデル構築のためには、表面で構造緩和されたイオン配位構造の実態を明らかにする必要がある。

課題実施者らはこれまで、B₂O₃ 基の熔融酸化物に対して表面緩和後のイオン配位構造を反映した構造情報を抽出することを目指して、BL19B2 ビームラインにて融体の自由表面へ X 線を斜入射して表面領域の広角 X 線散乱を取得するための最適な光学系を構築し[1]、融体試料を実際に用いて表面イオン構造を反映した X 線散乱プロファイルの取得を試みてきた[2]。しかし、X 線を融体表面へ斜入射することによる X 線散乱プロファイル測定の場合には解析可能な程度の X 線強度を確保することが困難であり、BL19B2 では X 線ビーム幅を太くせざるを得ないが、融体表面は入射領域の全体で必ずしも平滑でなく湾曲しているためにバルク中の構造を反映した散乱もプロファイルに含まれてしまい、表面構造情報の抽出が困難であった。本課題では、上記の課題を改善した上で B₂O₃ 基酸化物融体の表面イオン配位構造を反映した広角 X 線散乱プロファイルを取得することを目的として、融体を保持する基板に表面加工を施して平滑度を高めると同時に、BL19B2 よりも 100 倍以上大きい輝度を持つ X 線を利用可能な BL46XU にてこれまでの光学系を構築することによって、X 線ビームを細く絞った上で融体表面へ斜入射することによる広角 X 線散乱測定を実施した。

実験：

まず試料について、白金製の基板（20 mm×20 mm×1 mm）の上に B_2O_3 または $B_2O_3-Na_2O$ （モル比 $B_2O_3 : Na_2O = 3 : 1$ ）の融体を濡れ拡がらせて自由表面を形成させたものを基本とした。ただし、 B_2O_3 基融体は白金板に対して良く濡れるが、基板が平滑である場合は融体の自由表面が湾曲してしまい、十分な平滑度が得られない。そこで、融体の自由表面の平滑度を高めるために白金基板表面へレーザ照射加工を施し、微細な凹凸構造を形成させた。Wenzel の式（ $\cos \theta_w = r \cos \theta$ 、 θ_w ：粗い面上の接触角、 θ ：平坦面での接触角、 r ：平面に対する粗面の面積比（ $r \geq 1$ ））より、基板に粗さを設けた場合は、元々濡れやすい液体は平滑基板の場合よりも濡れ性がさらに向上し、接触角はほぼゼロになる。この性質を利用して、白金基板における微細凹凸構造の上を B_2O_3 基融体が薄く広く覆いつくし、広い範囲にわたって平滑度の高い融体表面を作製することができた。

実験方法について、上記の方法により予めレーザ加工後の白金基板上で溶融、濡れさせた後にガラス化させた酸化物試料を用意し、BL46XU ビームラインの多軸回折計にある自動 XYZ ステージへ加熱ステージを設置して、その中央に酸化物試料を設置した。酸化物試料を空气中、1073K まで昇温して溶融させ、広い範囲で平滑な自由表面を持つ融体試料を基板上に形成させた。融体の頂点表面へ向けて X 線（エネルギー：12.4 keV）を微小角で入射し、全反射条件となるよう試料の Z 位置を調整して、主に融体表面領域からの散乱 X 線を取得する光学系の調整を行った。特に、Ge (100) 単結晶による反射鏡を介して X 線を打ち下ろすよう入射させることとし、スリットおよび空気散乱除去のためのガードアパーチャを通過した X 線に対して試料表面への入射角 α が 0.1° となるよう調整した。また、入射 X 線のビームサイズ（高さ）をスリットによって $15 \mu\text{m}$ にまで絞り（フットプリント 8 mm に対応）、融体表面に平滑性が十分保証される範囲にのみ X 線が入射するようにした。受光側には 2 つの自動 4 象限スリットを用い、ポイントディテクターを用いて、有意な散乱ピークが観測される $2\theta = 2 \sim 72^\circ$ の範囲で散乱 X 線プロファイルを取得した。また、本課題で使用した融体試料においては、平滑とみなせる領域長さが上記のフットプリント値と同等であるため、試料の Z 位置を全反射条件を満たす位置よりも高い条件に設定すると、一部の X 線が融体の平滑でない自由表面に入射し、バルク散乱の影響を多分に受ける。このことを利用して、X 線の入射角を固定して試料の Z 位置を変化させることによって、全反射条件を満たす表面敏感なプロファイルと、バルク散乱の影響を含むプロファイルの両方を取得した。

解析方法について、得られた X 線散乱プロファイルからバックグラウンドを差し引いて構造単位当たりの干渉性散乱強度へ変換し、干渉関数 $S(Q)$ （ $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 、 λ は X 線波長）を求めた。ただし、斜入射 X 線散乱では高 Q 値ほど検出 X 線の強度が減少する傾向がある[3]。そこで、弾性散乱 I_{coh} 、コンプトン散乱 I_{inc} に加えて補正項（ $I_d = C \cdot \exp(-D \cdot Q)$ ； C, D は定数）を加えた関数を用いて、 $S(Q) = 1$ がベースラインとなるよう補正した。

また、 $S(Q)$ プロファイルに FSDP（First Sharp Diffraction Peak）が観測されたので、Lorentz 関数によるフィッティングを行い、ピーク中心の Q 値（ Q_{FSDP} ）および半値幅（ ΔQ_{FSDP} ）を算出した。以上の解析を表面、バルクそれぞれの X 線散乱プロファイルに対して行い、結果を比較することによって、融体のバルクと表面における中距離イオン構造の違いを評価した。

結果および考察：

図 1 には B_2O_3 融体の表面およびバルクに対する $S(Q)$ プロファイルを示す。ここで、表面(Surf)とは全反射条件をちょうど満たす試料 Z 位置に対する結果、またバルク(Bulk)とは試料 Z 位置を全反射条件よりも $60 \mu\text{m}$ だけ高くした場合の結果に対応する。同図より、いずれも 3 本のピーク（a または a', b, c）が観測された。FSDP に対応する a, a' のピークを表面とバルクの場合で比較すると、表面の方がバルクの場合よりも ΔQ_{FSDP} が大きく、また表面の方がバルクの場合よりもブロードであった。また、表面の方がバルクよりも僅かに Q_{FSDP} 値が大きい傾向が認められた。

図 2 には $B_2O_3-Na_2O$ 融体の表面およびバルクに対する $S(Q)$ プロファイルを示す。FSDP に対応する a, a' のピークが明瞭に観測されたが、その他のピークは明瞭に観測されなかった。FSDP の半値幅を比較すると、表面の方がバルクよりも ΔQ_{FSDP} が大きく、FSDP がブロードであった。また B_2O_3 融体の場合と同様に、表面の方がバルクよりも Q_{FSDP} 値が僅かに大きい傾向であった。

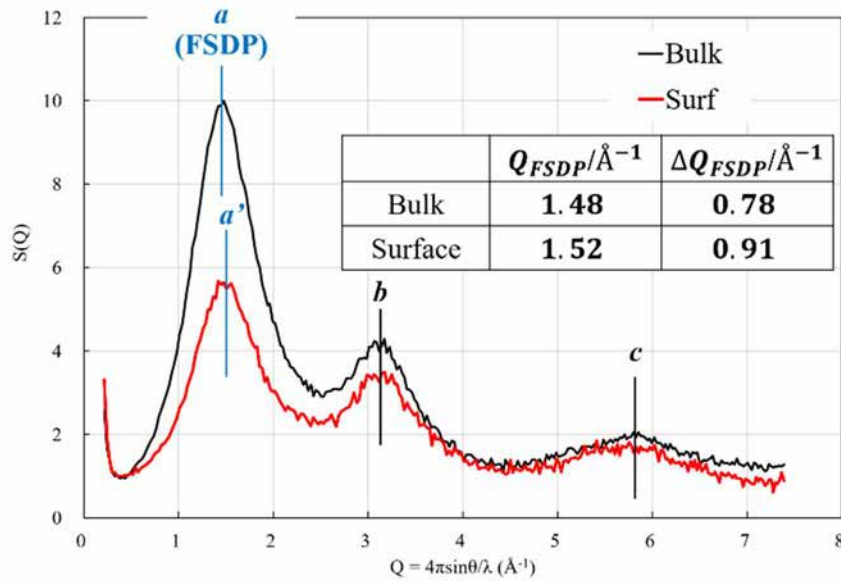


図1 B_2O_3 融体 (1073 K) の表面(Surf)およびバルク(Bulk)領域の干渉関数プロファイル (BL46XU ビームラインで測定)。

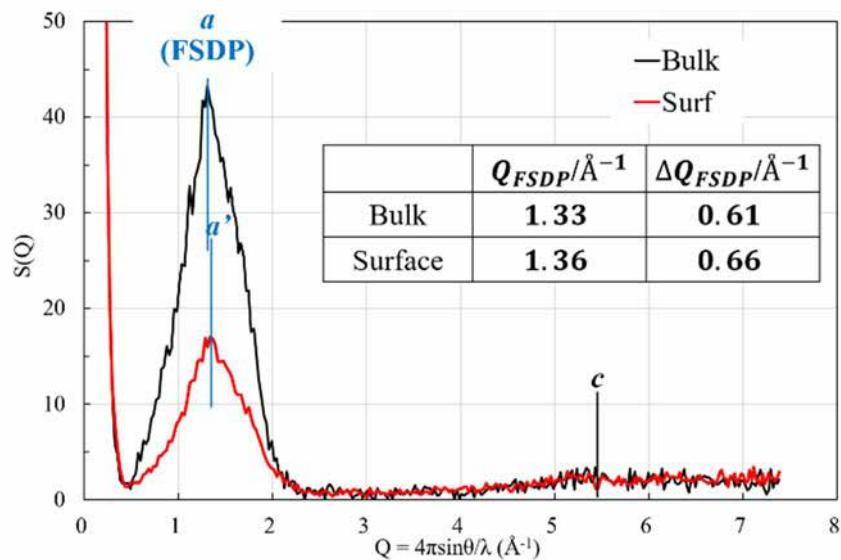


図2 $B_2O_3-Na_2O$ 融体 (1073 K) の表面(Surf)およびバルク(Bulk)領域の干渉関数プロファイル (BL46XU ビームラインで測定)。

ここで FSDP の物理的意味を考えると、酸化物融体やガラスにおいては BO_3 や BO_4 等の配位子が互いに連結して網目構造を形成する際、網目構造の鎖がある一定の周期ごとに大よそ平行に整列する傾向があり、その周期が $2\pi/Q_{FSDP}$ に、またそのような周期性が認められる相関長が $2\pi/\Delta Q_{FSDP}$ に対応する[4]。すなわち、FSDP は酸化物融体における中距離範囲のイオン配列構造の傾向を反映していると考えられる。本実験の結果より、 B_2O_3 融体および $B_2O_3-Na_2O$ 融体いずれについても、表面の方がバルクよりも Q_{FSDP} , ΔQ_{FSDP} とともに大きい傾向がある。これは表面ではバルク中よりも周期が短かつ相関長が小さいことに対応し、表面ではバルク中に比べて、中距離範囲のイオン配列構造が乱れていることを示唆しているといえる。

以上から、BL46XU ビームラインにおいて X 線斜入射による広角 X 線散乱の測定を行うことによって、 B_2O_3 酸化物融体の表面ではバルク中に比べて中距離範囲のイオン配列構造が乱れていることが示唆され、表面イオン構造緩和に起因した構造の乱れを観測できたと考えられる。ただし、表面とバルクの特性をさらに明瞭に区別するために、同一の融体試料に対して入射角を系統

的に変化させ、X線の侵入深さを変化させながら広角X線散乱の測定を行うことが今後必要である。特に、入射角がある値(α_c)以下では全反射条件を満たし浸入深さが数 nm 程度となるため[3]、表面のイオン配位構造を主に反映した散乱プロファイルが得られる。 $\alpha < \alpha_c$ の場合と $\alpha > \alpha_c$ の場合に対するX線散乱プロファイルの比較から、表面のイオン構造に起因したFSDPの特徴をバルクのものとは明確に区別して評価できると見込まれる。

今後の課題：

まず、 B_2O_3 基酸化物融体の表面とバルクのイオン構造の特性をさらに明瞭に区別するために、入射角を系統的に変化させ、X線の侵入深さを変化させながら広角X線散乱の測定を行う。次に、得られたX線散乱プロファイルから熔融酸化物の表面におけるイオン配位構造を反映した動径分布関数を抽出し、別途行う分子動力学計算によるシミュレーションとの比較によって、短～中距離範囲における表面イオン配位構造の推定を行う。さらに、第一原理計算を利用してこれらのイオン配位構造を形成することによる表面過剰エネルギーの緩和量を評価し、これを反映させた表面張力の新たな推算式の構築を進める計画である。

参考文献：

- [1] 鈴木賢紀 他, 令和元年度 一般課題 (産業利用分野) 課題実施報告書(2019B), 2019B1886.
- [2] 鈴木賢紀 他, 令和2年度 一般課題 (産業利用分野) 課題実施報告書(2020B), 2020B1821.
- [3] 西野孝, 繊維と工業, Vol. 61 (2005), pp. 58.
- [4] S. Kohara et al, *Nat. Commun.*, Vol. 5 (2014), pp. 5892.