

非シリケート系溶融フラックスによる耐火材の局部溶損メカニズム解明  
を目的とした微小角入射 X 線散乱回折に基づく溶融酸化物の  
表面 RDF 取得条件の検討

**Optimization of Grazing-incidence X-ray Scattering Diffraction Conditions  
for Qualifying Surface Ionic Structure of Molten Non-silicate Oxides  
Related to Local Corrosion Mechanism of Contacted Refractory**

鈴木 賢紀<sup>a</sup>, 梅咲 則正<sup>a</sup>, 米谷 宥哉<sup>a</sup>, 長谷川 格<sup>b</sup>, 渡辺 剛<sup>c</sup>  
Masanori Suzuki<sup>a</sup>, Norimasa Umesaki<sup>a</sup>, Yuya Yonetani<sup>a</sup>, Itaru Hasegawa<sup>b</sup>, Takeshi Watanabe<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学, <sup>b</sup>YKK (株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>YKK Corporation, <sup>c</sup>JASRI.

金属製造工程で問題となる耐火材の局部溶損は、溶融金属の清浄化材として供給される溶融フラックスの表面張力の不均一化に起因したマランゴニ流動が要因の一つである。特に非シリケート系の溶融酸化物について、正確な表面張力の予測のためには表面構造の解明が不可欠である。溶融酸化物の表面近傍の構造情報を捉えることを目標として、本課題では溶融状態を模した酸化物ガラス試料の表面へ X 線を微小角入射し、表面構造を反映した構造情報を取得するための光学条件を構築することができた。

**キーワード：** 局部溶損、マランゴニ流動、表面張力、表面イオン構造緩和

**背景と研究目的：**

鉄鋼製造における二次精錬や銅合金溶解製造プロセスでは、炉壁の耐火材が溶融フラックスによって局部的に浸食される局部溶損の問題が存在し、金属製造工程におけるコスト増加の主要因となっている。耐火材の消耗を抑え、金属材料の生産性を向上させるために、溶融フラックスによる耐火材の局部溶損メカニズムを解明し、抑制のための対策を見出すことが不可欠である。

局部溶損の原因の一つとして、耐火材溶融金属溶融フラックス 3 相界面で生じるマランゴニ流動が考えられる。この溶損機構は、耐火材と接した溶融フラックスがまず耐火材を僅かに溶解し、局所的にフラックスの組成が変化すると、それに応じてフラックスの表面張力、または溶融金属/溶融フラックス間の界面張力が耐火材近傍と沖合いで不均一となるためにマランゴニ流動によるフラックスの上昇流が生じ、次に静水圧による下降流が交互に生じるために耐火材の局部溶損が促進されるというものである。このマランゴニ流動を抑制するために、溶融フラックスの組成に対する表面張力の依存性を詳細に明らかにする必要がある。

上記の金属溶解製造プロセスで用いられるフラックス材は SiO<sub>2</sub> を含まない溶融酸化物であるが、非シリケート溶融酸化物系の表面張力は組成によって単調に変化しない性質があり、経験則からは予測できない。液体の表面張力の大小関係は表面近傍における液体中の原子配列状態に支配されるが、溶融酸化物の表面ではエネルギーの高い未結合の構造を緩和するためのイオン再配列が生じると考えられ、表面におけるイオン配位構造は内部とは大きく異なる。そこで、本課題では特に SiO<sub>2</sub> を含まない溶融酸化物に対して、表面張力の決定要素となる表面緩和後のイオン配位構造を直接捉える手法を検討する取り組みを行った。

本研究では微小角入射 X 線回折法を用いて、溶融酸化物の表面近傍の構造情報を捉えることを最終的な目標としているが、そのためには第一に、液体の表面ごく近傍を狙って全反射に近いような微小角で X 線を入射し、散乱 X 線情報を精確に計測できるような光学系の調整が必要である。初めから高温融体を直接扱って光学系の最適化を実施するのは非常に難しいことから、本課題ではまず、溶融した酸化物を金属板上に濡れさせガラス化した試料を用いて、最適な光学条件の検討を行った。

### 実験：

まず、事前に  $B_2O_3-Na_2O$  系の溶融酸化物を Pt 板上に滴下し、自由表面を形成しながら薄く濡れ広がった状態でガラス化させた試料を持参した。測定には BL19B2 ビームラインの多軸回折計を用いた。試料ステージの自動 XYZ ステージ上に同試料を設置し、半球状の頂点表面へ向けて X 線を微小角で入射して、散乱 X 線を取得する光学系の調整を行った。特に、Ge(100)単結晶による反射ミラーを介して X 線を打ち下ろすように試料表面へ入射させることとし、スリットおよび空気散乱を除去する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度  $\alpha$  が 0 となる条件を精確に調整した。その上で試料に対する入射角度の調節 ( $\alpha \approx 0.1^\circ$ ) によって全反射に近い条件を確保した。ただしガラス試料の作製段階で下地の Pt 板がガラス熱収縮によって縁が僅かに反っていたため、本試料では完全な全反射条件の確保は困難であった。受光側には自動 4 象限スリットを用いた。なお、X 線のエネルギーは 12 keV とした。また、ポイントディテクターを用いて  $2\theta = 2 \sim 160^\circ$  の範囲で散乱 X 線による回折パターンを取得した。ただし、1 回の測定では得られる散乱 X 線の強度が小さくバックグラウンドノイズの影響が大きいいため、同一の入射条件で複数回の XRD 測定を行い、結果を積算した。

### 結果および考察：

図 1 には微小角入射条件で測定した  $B_2O_3-Na_2O$  系ガラス XRD 測定の結果を示す。バックグラウンド強度がごく低角度側では極端に高く、高角度側では非常に小さくなった後に再び上昇する形状を示しているが、これは全反射に近い条件で X 線を入射させたため、試料上流および下流側のビームパスからの空気散乱の影響を受けていることが予想される。図 1 の結果を構造単位当たりの干渉性散乱強度へ変換し、干渉関数  $S(Q)$  ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\lambda$  は X 線の波長) を求めた結果を図 2 に示す。図 2 から、短距離および中距離的なイオン配列状態を表す複数のピーク (a,b,c) が観測された。同じ  $B_2O_3-Na_2O$  系ガラスおよび融体のバルクに対して XRD 測定を行った既往文献[1]と比較したところ、上記 a~c と同様のピークはバルクに対する  $S(Q)$  にも見られることから、得られた結果はガラス試料に対するバルク中のイオン配位構造をある程度反映していると推察される。ただし、低  $Q$  範囲でのピーク位置 (a, b) がバルクの場合よりも低  $Q$  側にシフトしている傾向が見られた。また、バルクの場合には  $Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  の位置にて FSDP (First Sharp Diffraction Peak) が観測されるが、本課題で得た表面近傍領域に対する  $S(Q)$  にはこの FSDP が観測されなかった。以上の特徴は、 $B_2O_3-Na_2O$  系ガラスの表面近傍ではおよそ中距離範囲でバルクとは異なるイオン配位構造を有する可能性を示唆している。

以上から、溶融状態を模擬したガラス状態の酸化物試料に対して、表面領域へ X 線を微小角入射することによって、表面構造を反映した構造情報を取得するための光学条件を見出すことができた。

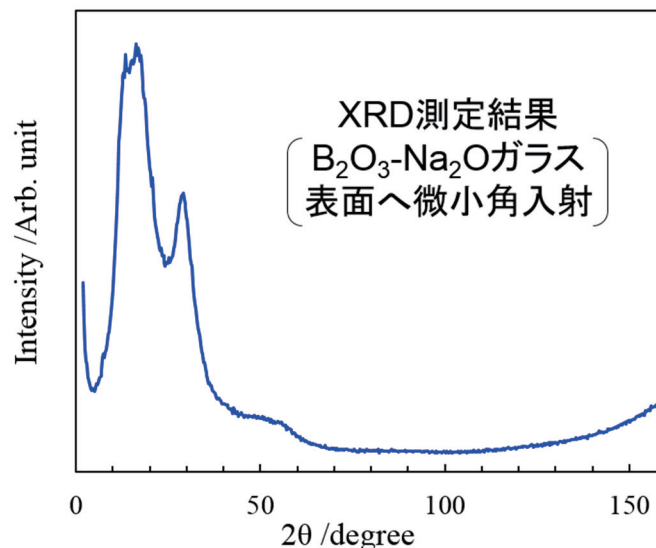


図 1  $B_2O_3-Na_2O$  ガラス表面への微小角 X 線入射による XRD 測定結果。

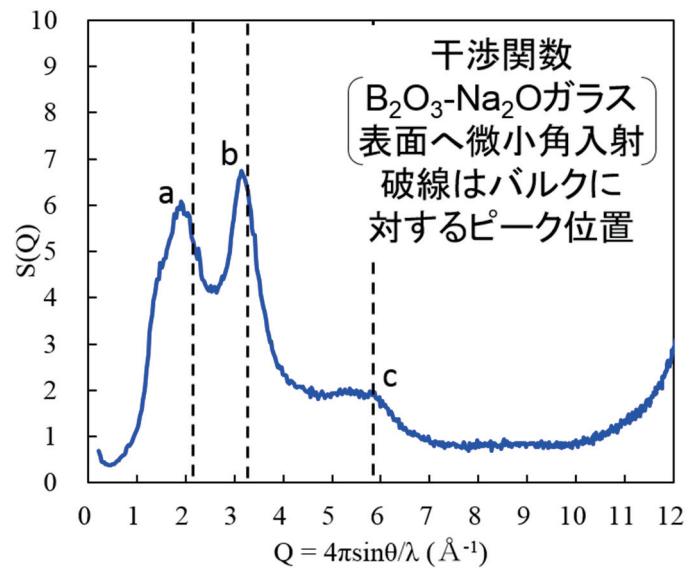


図2  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ガラス表面近傍領域の干渉関数の測定結果。

**今後の課題：**

今後は、酸化物試料を加熱ステージ上で溶融させながら、溶融した酸化物の表面へ向けて X 線を微小角で入射することにより、高温の溶融酸化物に対して表面散乱 X 線による表面構造情報の取得を試みる。本研究によって、溶融酸化物の表面で構造緩和が生じた後の表面イオン配列状態を明らかにできれば、これまで予測が困難であった非シリケート系溶融酸化物の表面張力の新たな推算モデルの構築へ展開できると考えており、さらに表面張力の組成依存性の高精度予測から、マランゴニ流動に起因した耐火材の局部溶損の抑制機構の提案へつながるため、単に学術的価値のみならず産業界にとっても意義深い研究であると考えている。

**参考文献：**

[1] O.L.G.Alderman, M.Liska, J.Machacek, C.J.Benmore, A.Lin, A.Tamalonis, J.K.R.Weber, J. Phys. Chem. C, 120 (2016), 553-560.

以上