

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機構の解明を  
目指した溶融酸化物の微小角入射 X 線散乱プロファイル測定  
X-ray scattering measurement of surface area of molten non-silicate oxide  
for qualifying local corrosion mechanism of contacted refractory

鈴木 賢紀<sup>a</sup>, 梅咲 則正<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>, 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よる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対して表面張力を正確に予測するには表面構造の解明が不可欠である。本課題では B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする溶融酸化物を扱い、金属板上へ濡れさせることにより形成させた平滑自由表面へ 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：** 局部溶損、表面張力、非シリケート酸化物、表面イオン構造

**背景と研究目的：**

鉄鋼の二次精錬や銅合金の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浸食される局部溶損の問題が存在し、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。

局部溶損機構の一つとして、耐火材/溶融金属/溶融フラックスの 3 相界面におけるマランゴニ流動の発生が考えられる。溶融フラックスが耐火材を僅かに溶解し、フラックスの組成が局所的に変化すると、溶融金属/溶融フラックス間の界面張力が不均一となるために、マランゴニ流動による溶融フラックスの上昇流が生じ、次いで静水圧による下降流が交互に生じるため耐火材の局部溶損が促進される。溶融金属/溶融フラックス間の界面張力( $\sigma^{M/F}$ )は、溶融金属の表面張力( $\sigma^M$ )と溶融フラックス( $\sigma^F$ )の表面張力の差で近似できるが( $\sigma^{M/F} \approx \sigma^M - \sigma^F$ )[1]、溶融金属の表面張力は沖合い側と耐火材近傍で同一であるので、界面張力の差異はすなわち溶融フラックスの表面張力と組成の関係に帰着される。そこで、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正確に予測できる体系の確立が必要である。

フラックスの中でも特に、非シリケート系(SiO<sub>2</sub> を含まない)溶融酸化物の表面張力は組成に対し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。液体の表面張力は表面における原子の配位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しようとしてイオンの再配列が生じるために、表面のイオン配位構造は内部と大きく異なる。溶融酸化物の表面イオン配位構造の特徴が分かれば、表面張力を高精度に推算する物理モデルの構築へと展開できる。そこで、非シリケート系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捉えることが本研究の課題である。

前回の課題(2019B1886)では、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光学系の検討を行い、その結果ガラス表面へ全反射に近い角度で X 線を斜入射し、表面のイオン構造を反映した X 線散乱プロファイルを得るための最適な光学条件を見出した[2]。本課題では前回課題から得た知見を用い、目的組成に近い模擬フラックスの溶融体(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O)を対象として、自由表面に対する X 線斜入射条件を確保し、広角 X 線散乱の測定を行った。

**実験：**

まず、特級試薬の酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)粉末を目的の組成比となるよう混合後、白金製の坩堝に入れて空气中、1273 K で溶融させ、融体を急冷することによってガラ

ス試料を作製した。次に、四隅に予め切溝を設けた Pt 製(20×20×t1 mm)の平板上へ塊状のガラス試料約 20 mg を設置し、空气中 1173 K まで昇温して、ガラス試料を Pt 板上で再熔融させた。この際、融体は Pt 板に良く濡れてほぼ平滑な自由表面を形成するが、一部が切溝へ潜り込んだために、融体を Pt 板から溢れ出ることなく保持できた。Pt 板上へ濡れ広がった後の酸化物融体を常温まで冷却してガラス化させた。

以上で作製した酸化物試料を、BL19B2 ビームライン第 2 ハッチの多軸回折計の自動 XYZ ステージ上の加熱ステージ中央へ設置し、空气中で昇温することによって、平滑な形状のまま熔融状態を形成させた。次に、融体の頂点表面へ X 線(エネルギー：12.398 keV、ビームサイズ：Width: 1 mm, Height: 0.1 mm)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。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度  $\alpha$  が 0 となるように、多軸回折装置 Theta 軸の原点を調整した。次いで熔融試料に対する入射角度が、全反射条件 ( $\alpha \approx 0.1^\circ$ )を満たすよう試料の Z 位置を調整した。受光側には 2 つの自動 4 象限スリットを用い、またポイントディテクターを用いて、 $2\theta = 2\text{--}122^\circ$ の範囲で散乱 X 線によるスペクトルを取得した。得られた X 線散乱スペクトル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、表面(X 線が全反射を満たす条件で入射した場合)とバルク(X 線が試料内部まで侵入するよう Z 位置を調整した場合)の結果を比較した。

### 結果および考察：

図 1 には  $B_2O_3$  融体の表面とバルクに対する干渉関数  $S(Q)$  の測定結果を示す。表面およびバルクのいずれの場合についても、短距離および中距離的なイオン配列状態を表す複数の散乱ピーク ( $a, b, c$ ) が観測された。ただし、表面とバルクの場合で X 線入射条件を変化させたにもかかわらず、両者の間で散乱ピーク位置や形状の違いは明瞭には認められなかった。

また、図 2 には  $B_2O_3\text{--}Na_2O$  融体の表面とバルク(前回の課題から得られた、常温でのガラス表面に対する測定結果も示す)に対する干渉関数の測定結果を示す。ガラス表面に対しては  $B_2O_3$  融体と異なる  $Q$  値で 3 つの散乱ピーク ( $a, b, c$ ) が観測された一方で、融体に対しては  $b, c$  の散乱ピークが明瞭には観察されなかった。これは、融体に対しては短距離および中距離構造のランダム性が増し、散乱強度が減少することが原因と考えられる。また、 $B_2O_3\text{--}Na_2O$  融体の場合にも、表面とバルクの比較では干渉関数のピーク位置および形状に明瞭な違いが認められなかった。

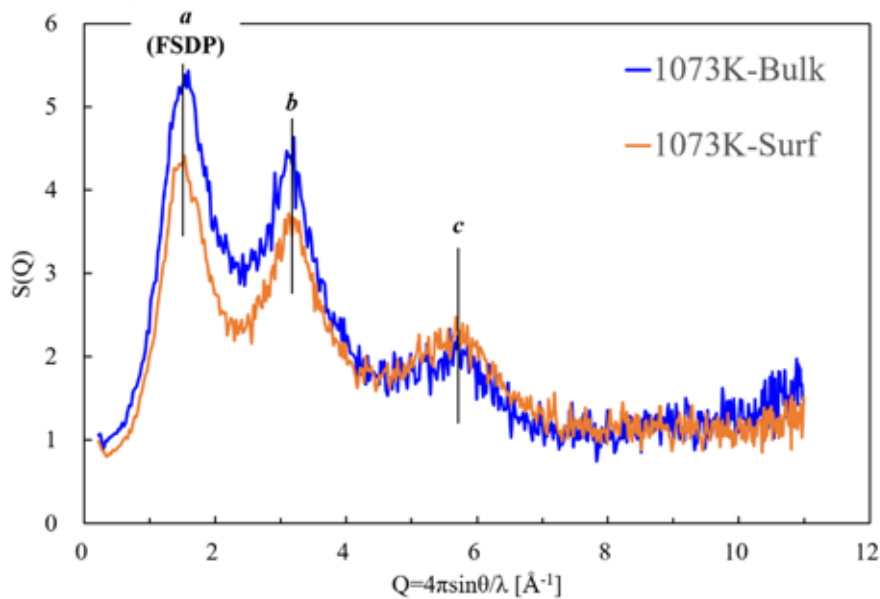


図 1  $B_2O_3$  融体(1073 K)の表面およびバルク領域の干渉関数の測定結果。

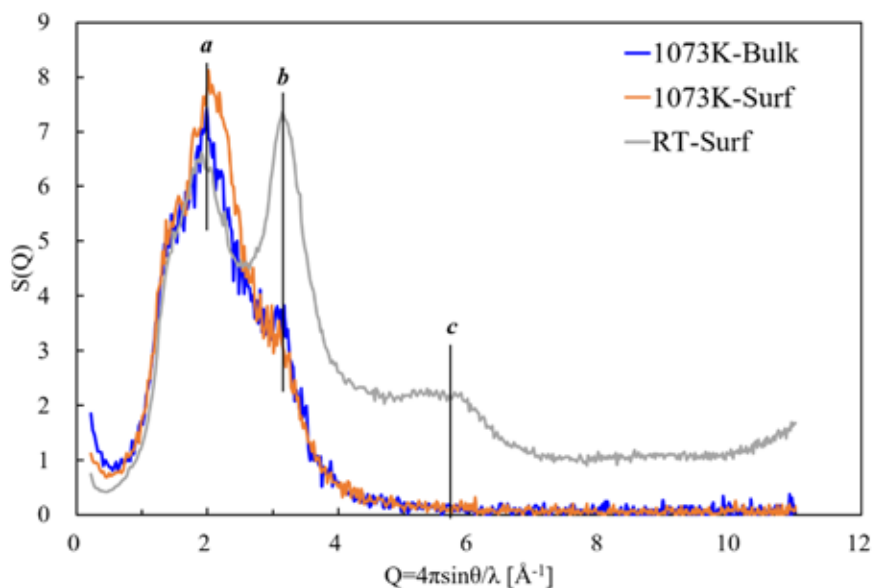


図2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 融体(1073 K)の表面およびバルク領域の干渉関数の測定結果。

以上の結果について、熔融試料の自由表面へ全反射条件を満たすように X 線を入射させた場合でも、X 線散乱スペクトルには試料の最表面だけでなくバルクに対する構造情報も含まれていたものと推察される。その理由は、実験に用いた熔融試料の自由表面は完全には平滑でなく上にやや凸の球面形状を持っていること、また融体の表面領域から一定の散乱強度を得るための対策として X 線ビームサイズに縦方向の幅を持たせたことから、熔融試料の頂点表面へ入射する X 線の中心線では全反射条件が満たされるが、中心線よりも下側の入射 X 線は熔融試料の内部数  $\mu\text{m}$  深さまでは浸入し、散乱を生じてしまうことが考えられる。

#### 今後の課題：

今後はまず、表面近傍の微視構造を真に反映した X 線散乱スペクトルを取得するために、本実験条件よりもさらに広い平滑面を持つ熔融試料の作製と、放射光輝度の高い X 線を用いてビームサイズを薄く絞り、非シリケート酸化物融体に対する微小角入射 X 線散乱の測定を試みる。次に、得られた X 線散乱スペクト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过剩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] Y. A. Antonov, V. Grinberg, V. B. Tolstoguzov, *Colloid and Polymer Science*, **255**, 937 (1977).
- [2] 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), pp. 299, 2019B1886.