

2019B1886

BL19B2

**B₂O₃ 基酸化物融体の表面に対する微小角入射広角 X 線散乱
プロファイル取得条件の検討**
**Optimization of Optical Condition for Grazing-incidence X-ray Scattering
Profile for Surface Structure of B₂O₃-based Oxide Melts**

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, ^bYKK (株), ^c高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^bYKK Corporation, ^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute.

熔融スラグの表面張力は、金属製造工程にて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表面で構造緩和されたイオン配位形態の解明が不可欠である。本課題では熔融酸化物の表面構造情報を捉えることを目標として、表面における構造情報を取得するための光学条件の構築を試みた。その結果、熔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、表面構造をある程度反映した X 線散乱プロファイルを取得することができた。

キーワード： B₂O₃ 基熔融スラグ、表面イオン構造、構造因子、微小角入射広角 X 線散乱

背景と研究目的：

金属材料の製造工程の中で、高温プロセスにおいて融体の表面や界面に関わる諸現象は金属材料の品質精度や生産性を左右する極めて重要な因子である。例えば、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 を主成分とするフラックスを用いて熔融金属の清浄化が行われるが、フラックスが熔融して生成した熔融スラグによって炉壁の耐火材が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、熔融スラグによる耐火材溶損の機構解明および抑制方法を見出すことが不可欠である。

熔融スラグによる耐火材の溶損機構には、例えば耐火物の近傍と離れた位置での熔融スラグに対する局所的な表面張力の違いに起因するマランゴニ流動[1]や、毛細管現象による耐火材の細孔へのスラグ浸透[2]が挙げられるが、これらの機構はいずれも、熔融スラグの表面張力に強く依存する。したがって、耐火物の溶損現象を制御するためには熔融スラグの表面張力、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。

一般に、液体の表面張力は液体表面近傍における原子配列状態に支配されるが、熔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[3]。B₂O₃ は酸化物種の中でも表面張力が非常に低く、また正の温度依存性を示す等、他の酸化物種にない特異な表面物性を有する[4]。一方、B₂O₃ 基融体のイオン配位構造はバルク中でも非常に複雑である。過去にイオン性融体に対して表面張力を推算する半経験式が提案され、SiO₂ 基酸化物系へも適用されたが[5]、B₂O₃ を主とする酸化物に対して適用は困難である。したがって、B₂O₃ 基の酸化物融体について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。そこで、本課題では特に B₂O₃ を主成分とする熔融酸化物に対して、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。

熔融酸化物の表面近傍の構造情報を捉える分析手法として、本課題では微小角入射広角 X 線散乱法に注目した。同手法では、平滑な自由表面に対して全反射条件を満たすような微小角で X 線を入射し、散乱プロファイルを取得することによって、物質の表面から深さ数 nm の範囲における原子構造を反映した回折情報を抽出できる[6]。ただし、同手法では入射断面積が狭いので、検出される X 線強度が一般に小さく、特に同手法を液体表面に適用して解析可能な確度の散乱プロファイルを取得するには高輝度な X 線の利用が必要である。

本研究では微小角入射 X 線回折法を用いて、熔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するが、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ので、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：

実験室にて B₂O₃-Na₂O 系の溶融酸化物を 20 mm×20 mm×0.5 mm の Pt 板上に滴下し、自由表面を形成しながら Pt 基板のほぼ全面へ薄く濡れ広がった状態でガラス化させた試料を測定対象とした。ここで、ガラスの厚さは試料中央付近で 1 mm 程度であった。BL19B2 ビームラインの第 2 ハッチ (広角 X 線散乱測定用) にて、自動 XYZ ステージ上に同試料を設置し、半球形状の頂点付近へ X 線を微小角で入射し、散乱 X 線の強度が最大となる高さ位置 Z において散乱プロファイルを取得する光学系の調整を行った。ここで、入射光の断面形状は縦:0.1 mm、横:10.0 mm の長方形である。特に、Ge(100)単結晶による反射板を介して 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、スリットおよび真空パスを通過した X 線に対して入射 X 線と散乱 X 線のなす角度を 2θ として θ = 0 となる角度条件を精確に調整し、その上で試料に対する入射角度 ω を調節 (ω ≈ 0.1°) して全反射に近い条件を確保した。ここでは、入射 X 線強度モニタ用イオンチャンバーの下流に Ge 単結晶を設置し、Ge 単結晶ミラーへの X 線入射角度を制御することによって、ミラーに反射した X 線が試料に入射する角度(θ)を制御した。また、Ge 単結晶ミラーで X 線を打ち下ろす角度を決定した後に、2θ 軸を打ち下ろし角度に対してオフセットし、回折系の Z 軸位置を下げることによって回折系を再度調整した。本実験条件において、入射 X 線の試料面上のフットプリントは試料サイズと同じ 20 mm であった。ただし、ガラス試料は下地の Pt 板縁 4 か所を SUS 製のピンで押さえて XYZ ステージ上に固定したが、ガラス熱収縮によって下地の Pt 板の縁が僅かに反っていたため試料が水平よりも僅かに傾いた状態で固定されてしまい、ガラス試料の頂点表面を狙った全反射条件の確保は困難であった。受光側には 2 基の受光スリット RS1、RS2 (RS1 : 縦 5.0 mm、横 12.0 mm、RS2 : 縦 6.0 mm、横 12.0 mm) およびソーラーズリット (長さ 300 mm、ブレード厚み 0.05 mm、ブレード間隔 0.5 mm) を用い、RS1、ソーラーズリット、RS2 の順に配置した。X 線のエネルギーは 12.4 keV とした。また、ポイントディテクターを用いて 2θ=2 ~ 160° の範囲で散乱 X 線プロファイルを取得した。本測定方法における Scattering plane の空間方向を模式的に表したものを図 1 に示す。本測定方法の場合、入射 X 線と試料が相互作用する領域の面積が小さく、1 回の測定では得られる散乱 X 線の強度に対する統計的な揺らぎの割合が大きい。そこで、同一の入射条件で複数回の X 線散乱プロファイル測定を行い、結果を積算した。

X 線散乱プロファイルの解析方法について以下に述べる。まず、観測された散乱強度から弾性散乱成分およびその他のバックグラウンド成分を差し引いて構造単位あたりの干渉性散乱強度に変換した。次に、構造因子 S(Q) (Q = 4πsinθ/λ, λ は X 線波長) を求める際、入射 X 線散乱では高 Q 値ほど逆格子空間内の検出立体角が減少して検出 X 線の強度が減少する傾向があること[5]に留意し、ソーラーズリットを使用して影響を小さくするとともに、弾性散乱 I_{coh}、Compton 散乱 I_{inc} に加えて補正項 (I_d = γ · exp(-δ · Q); γ, δ は定数) を導入し、S(Q) = 1 がベースラインとなるよう補正した。すなわち、S(Q)は次の式(1)によって求めた。

$$S(Q) = \frac{\beta \cdot I_{\text{cor}}^{\text{obs}} - (I_{\text{coh}} + \alpha \cdot I_{\text{inc}} + I_{\text{d}})}{\sum_i f_i^2(Q)} + 1 \quad (1)$$

ここで、I_{cor}^{obs}は観測された散乱強度、f_i(Q)は各元素に対する原子散乱因子、βは規格化定数、αは Compton 散乱除去の割合を表す定数である。また、I_{coh}および I_{inc}は式(2)、(3)によって求め、各式に含まれるパラメータには Hadju による評価値[7]を用いた。

$$I_{\text{coh}} = \sum_i f_i^2(Q), \quad f_i(Q) = \sum_{k=1}^4 a_k \exp(-b_k Q^2) + c \quad (a_k, b_k, c \text{ は元素毎に異なる定数}) \quad (2)$$

$$I_{\text{inc}} = \left(P - \frac{I_{\text{coh}}}{P} \right) \cdot [1 - M \{ \exp(-KQ) - \exp(-LQ) \}] \quad (P, M, K, L \text{ は元素毎に異なる定数}) \quad (3)$$

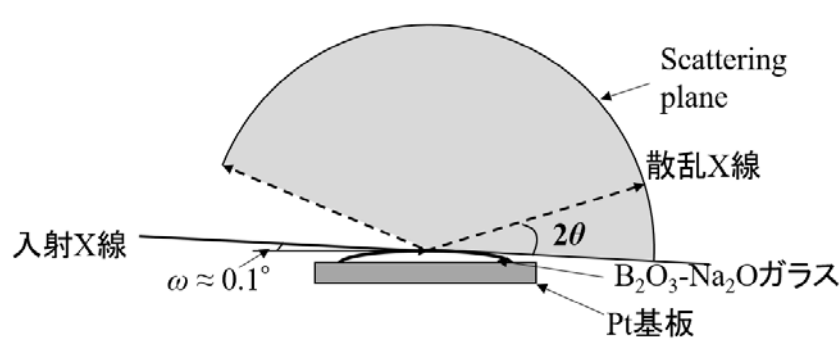


図 1. 斜入射 X 線広角散乱測定における Scattering plane の空間方向の模式図。

結果および考察：

まず光学条件の検討として、散乱 X 線プロファイルにおける検出 X 線強度と統計揺らぎとの比を極力高めることを目的に、X 線の入射角度を $\omega \approx 0.1^\circ$ 、検出器の角度を $2\theta = 0.2^\circ$ に固定し、試料の Z 軸位置を変化させながら散乱 X 線の検出を行い、散乱 X 線強度が最大となる Z 軸位置の探索を行った結果を図 2 に示す。同一のガラス試料に対して測定を 3 回 (run1~3) 行った結果、散乱 X 線強度が最大となる Z 軸位置をほぼ一意に定めることができた。そこで、以降では試料の Z 軸位置を散乱 X 線強度が最大となる位置に固定して散乱 X 線プロファイル測定を行った。ただし、試料表面は平滑でなく僅かに湾曲しているため、入射 X 線の一部が試料バルク中に侵入し、散乱 X 線には全反射した X 線だけでなく試料内部に侵入して散乱された X 線も含まれることに留意する必要がある。

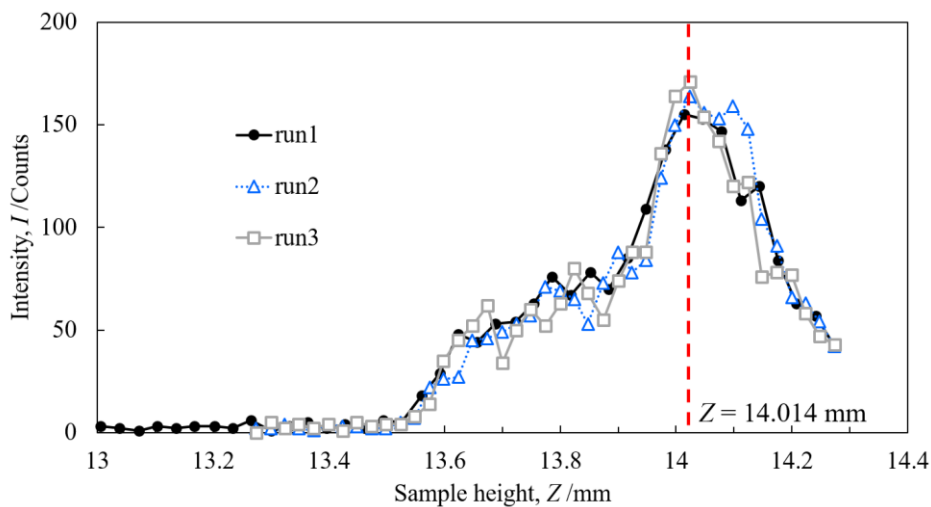


図 2. B₂O₃-Na₂O ガラスの高さ位置 Z に対する散乱 X 線プロファイル ($\omega \approx 0.1^\circ$, $2\theta = 0.2^\circ$)。

図 3(i)には B₂O₃-Na₂O 系ガラスの自由表面へ微小角入射させて得た X 線散乱プロファイルの測定結果 (実線：観測されたプロファイルに規格化定数 β を乗じたもの、破線：弾性散乱、Compton 散乱および補正項を加味したバックグラウンド曲線) を示す。全反射に近い条件で X 線を入射させたことに起因して、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増加する形状を示した。

次に、式(1)~(3)を用いて構造因子 $S(Q)$ プロファイルを抽出した結果を図 3(ii)に示す。ただし、 $Q \geq 10 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲では非弾性散乱の影響でバックグラウンド強度が極端に大きくなるが、式(1)~(3)を用いた処理では Q 値が高い範囲におけるバックグラウンドの影響を完全に差し引くことは困難であった。同プロファイルにおいては、短距離範囲のイオン配位構造および中距離範囲のイオン配列形態を反映した複数の回折ピーク (a, b, c) が観測された。図中に一点鎖線で示した、本研究と

類似組成の $B_2O_3-Na_2O$ 系ガラスおよび融体のバルク領域に対して X 線回折測定を行った既往文献 [8]と比較したところ、上記 a~c と同様のピーク (a'~c') はバルク融体に対する $S(Q)$ にも見られることから、本課題で得た結果は $B_2O_3-Na_2O$ 系ガラスに対する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 [7]よりも低 Q 側にシフトしている傾向であった。この特徴は、 $B_2O_3-Na_2O$ 系ガラスの表面近傍では中距離範囲でバルク中と異なるイオン配列形態を有する可能性を示唆している。一方、バルクの場合は $Q=1.4 \text{ \AA}^{-1}$ にて FSDP (First Sharp Diffraction Peak) が観測されるが、本課題で得た表面領域に対する $S(Q)$ には FSDP が明瞭には観測されなかった。ここで、FSDP の存在は中距離範囲のイオン配列構造に一定の周期性があることを示唆する [9,10]。酸化物融体およびガラスの表面領域に対して FSDP が見られるか否かは不明であるが、本測定方法では被測定試料の平滑性が不十分であると特に低 Q 値の範囲でバックグラウンドの影響が大きくなり、FSDP が不明瞭になる可能性も考えられる。したがって、被測定試料の表面平滑性を本実験条件よりも高めた上で、融体またはガラス表面において FSDP の有無を検証する必要がある。

以上から、熔融状態を模擬した酸化物ガラス試料に対して、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構築できた。ただし、同手法において表面構造由来の回折ピークを明瞭に検出するためには、被測定試料に対して凹凸誤差 $\pm 0.1 \text{ \mu m}$ 以下の平滑な自由表面を光軸方向に少なくとも十数 mm の長さにわたって確保することが必要と見積もられる。一方、本実験に供したガラス試料において、頂点付近の表面は半球状に湾曲しており、平滑性が担保される領域長さは高々数 mm の範囲に留まっていた。したがって、本測定方法を使用して融体表面の構造情報を取得するために、被測定試料の表面における平滑性をより広い領域で確保することの必要性が、課題として見出された。

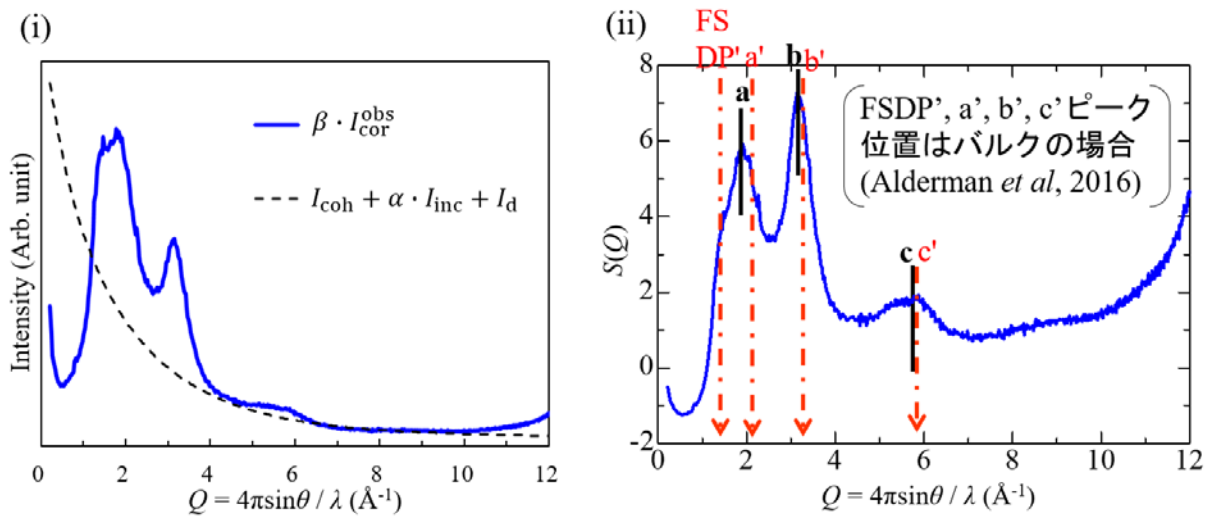


図 3. (i) $B_2O_3-Na_2O$ ガラス表面への微小角 X 線入射による X 線散乱プロファイル測定結果、(ii) $B_2O_3-Na_2O$ ガラス表面近傍領域に対して抽出した $S(Q)$ プロファイル。

まとめ：

B_2O_3 を主成分とする熔融スラグの表面領域におけるイオン配位構造の特徴を抽出することを最終的な目的として、本課題では白金製基板の上に熔融物を濡れ拡がらせてガラス化させた試料を供試材として用い、高温の熔融スラグの自由表面に対して X 線を微小角入射するための光学系を構築した。また、観測されたプロファイルに対して斜入射 X 線散乱に特有の、高 Q 値ほど検出 X 線の強度が減少する傾向を補正するバックグラウンド関数を考案し、構造因子を抽出する解析方法を新規に構築した。ただし、本実験において酸化物ガラス表面から抽出した構造因子 ($S(Q)$) プロファイルには、中距離範囲のイオン配列構造を強く反映する FSDP (First Sharp Diffraction Peak) が明瞭には観測されなかった。

以後の課題では、上記で構築した光学系を用いて、酸化物試料を加熱ステージ上で熔融させな

がら、熔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、高温の熔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。この際、融体試料について全反射条件を満たす平滑な自由表面を広い面積で形成できるよう試料作製方法の調整が必要である。

謝辞：

本課題の遂行および解析において有益な御指導を多々賜りました、梅咲則正氏（元大阪大学・特任研究員）に厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] 向井楠宏、日本金属学会会報、**26**(1), 16 (1987).
- [2] I. Hasegawa *et al.*, *Mater. Trans.*, **61**(9), 1820 (2020).
- [3] T. Tanaka and S. Hara, *Electrochemistry*, **67**(6), 573 (1999).
- [4] X. Shi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3222 (2006).
- [5] T. Tanaka, T. Kitagawa and I. A. Back, *ISIJ Int.*, **46**(3), 400 (2006).
- [6] 西尾孝、繊維学会誌（繊維と工業）、**61**(3), 58 (2005).
- [7] F. Hadju, *Acta Cryst. A*, **28**, 250 (1972).
- [8] O. L. G. Alderman *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 3357 (2018).
- [9] A. C. Wright, *Phys. Chem. Glasses*, **49**, 103 (2008).
- [10] 小原真司ら、*NEW GLASS*, **33**(123), 3 (2018).

(Received: March 2, 2023; Accepted: July 6, 2023; Published: October 31, 2023)