

# 高温融体の界面エネルギー — 静電浮遊法を用いた界面張力測定 —

渡邊匡人 (学習院大学)、田中敏宏 (大阪大学)、塚田隆夫 (東北大学)、石川毅彦、田丸晴香 (JAXA)

## Interfacial tension measurements by oscillating drop method for molten steel and oxides interface

Masahito Watanabe<sup>1)</sup>, Kenta Onodera<sup>1)</sup>, Kenta Tanaka<sup>1)</sup>, Seijiro Taguchi<sup>1)</sup>, Rui Serizawa<sup>1)</sup>, Shinya Hakamada<sup>1)</sup>, Airi Nakamura<sup>1)</sup>, Hiroiki Goto<sup>2)</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>2)</sup>, Masashi Nakamoto<sup>2)</sup>, Shoya Ueno<sup>3)</sup>, Takao Tsukada<sup>3)</sup>, Takehiko Ishikawa<sup>4)</sup>, Haruka Tamaru<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro, Tokyo 171-8588

<sup>2)</sup> Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

<sup>3)</sup> Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579

<sup>4)</sup> Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba, Ibaraki, 305-8505

E-Mail: [masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp](mailto:masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp)

Abstract: Interfacial tension measurements are required in steel industries, which include smelting, continuous casting and welding. The interfacial tension in these processes is changed empirically by changes in the oxide composition. Therefore, in order to systematically be able to control the interfacial tension between molten oxide and the steel melt, we need to obtain the values of this tension for many kinds of these media. A container-less technique is suitable to measure the temperature dependence of interfacial tension between molten oxides and steel melts. However, on the ground from the density difference between steel melts and molten oxide two liquids separates with up and down. As such, we planned to measure this interfacial tension using core-shell droplets with an oscillating drop technique in microgravity. The surface tension is measured using the surface oscillation technique from the surface oscillation frequencies of levitated liquid droplets. We were able to use the electrostatic levitation furnace (ELF) installed on December 2015 in the KIBO module of the International Space Station (ISS). For the preparation of on-orbital experiments in ISS, numerical simulations and short-time microgravity experiments by parabolic flight have been performed in order to understand the surface oscillation phenomena of core-shell droplet. Through these preparations, the samples of first-series on-orbital experiments in ISS were launched on December 6, 2015. In this report, we review our research using the ELF for finding the interfacial tension between molten oxides and steel melts under microgravity.

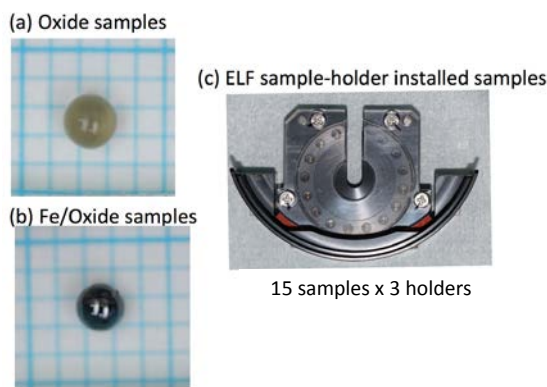
Key words; Electrostatic Levitation, Thermophysical Properties, Interfacial tension,

### 1. はじめに

我々は混合しない 2 液相間の界面張力の測定を国際宇宙ステーション(International Space Station, ISS)において静電浮遊炉 (Electrostatic Levitation Furnace, ELF) <sup>1)</sup>を用いて測定をおこなうプロジェクトを進めている <sup>2)</sup>。我々が研究の対象とするのは熔融酸化物と鉄融体間の界面張力である。これは、鉄鋼製造プロセスにおいて、酸化物融体と熔融鉄界面は様々なところで現れ、高品質製品製造のためのプロセス制御に重要な為である。本研究プロジェクトは、ISSにおいて ELF を用いて酸化物融体に内包された熔融鉄のコア・シェル液滴を用いて、酸化物・鉄融体の界面自由エネルギーとその温度変化を測定する。界面

張力の測定方法は、浮遊液滴の表面振動数から表面張力を測定する液滴振動法を応用したものであり、浮遊したコア・シェル液滴の表面振動数から、シェル液体の表面張力とコア・シェル界面の界面張力を求める。この手法の原理は、1981年に Saffren ら <sup>6)</sup>がコア・シェル液滴の振動を解析的に解いた表面振動数と界面張力の関係に基づいている。これまでに数値シミュレーションにおいて、コア・シェル液滴の表面振動から界面張力が得られることは検証してきた。また、航空機の弾道飛行による短時間微小重力環境においても酸化物と鉄融体によるコア・シェル液滴の表面振動から界面張力が得られることを確認してきた。これらの結果を考慮して、ISS 実験用の試

料作成をおこない 2015 年 12 月に実験用試料を打上げ ISS に搭載した (Fig.1)<sup>1)</sup>。しかし、ELF の動作検証実験の遅れからまで実験をおこなうことができていない。既に ISS に搭載した実験用試料は、主に溶接フラックス用成分の酸化物と鉄である。これは、球状の鉄試料の周りを酸化物が覆い易く、地上でコア・シェル形状に近い形の試料が作成しやすかったためである。一方、鉄鋼プロセス用成分の酸化物と鉄は、酸化物と鉄が分離する傾向が強く、地上ではコア・シェル形状に近い形の試料作成が困難であったため ISS へ搭載していない。そこで、この地上においてコア・シェル形状にするのが困難な試料が、微小重力下においてもコア・シェル形状にならないのかを検討する実験をおこない、コア・シェル形状を形成するための条件を見出した。この知見に基づき、第 2 期実験用の試料の選定をおこなった。



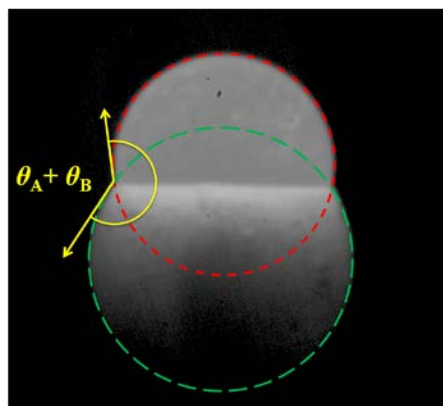
**Fig.1** Samples and sample holder for on-orbital experiments by ELF in ISS, KIBO. (a) Oxide sample, (b) Fe/oxide samples and (c) ELF sample holder. These were prepared and launched at December, 2015.

## 2. 短時間微小重力環境での鉄鋼プロセス用組成酸化物融体と熔融鉄の液滴形状観察実験

鉄鋼プロセス用酸化物として  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (14:36:50 wt%) 酸化物試料と鉄が微小重力下で熔融した際にどのような形状になるかを Gulfstream G-II 型航空機 (ダイヤモンドエアサービス (株)) に搭載可能な小型電磁浮遊炉 (Parabolic Flight Levitation Experimental Facility: PFLEX-II) を用いて実験をおこなった。PFLEX-II は、航空機実験の限られた時間内で最大回数の実験をおこなえるように最大 16 個の試料を装填可能なマガジン、および BN 製試料台を雰囲気ガス制御可能な SUS 製チャンバー内に備えている。チャンバー上部に備え付けられたハーフミラーによって高周波コイル内で浮遊した試料を上部から高速度カメラで観察し、同時に 2 色放射温度計を用いて試料温度を測定した。熔融金属の表面張力は活性元素である酸素の影響を受けるため、チャンバー

内の酸素分圧をジルコニア式酸素計を用いて測定した。用いた酸化物の組成は、以下の通りのものを用いた。航空機実験では、電磁浮遊装置を使用するため、予め鉄製のるつぼに酸化物を封入した試料を用意し、鉄製のるつぼを電磁誘導加熱し内部の酸化物をるつぼからの熱伝導で加熱溶解する。このため、鉄融点よりも低い温度で融解する組成を選んだ。

これらの試料を用いて弾道飛行による微小重力開始と同時に試料全体が熔融して浮遊するように時間調整をして高周波電流を流し、試料が浮遊した直後に高周波電源の出力を低下させることで電磁力を抑制した状態での試料形状を結果 Fig. 2 に示す。電磁力を抑制した微小重力下での液滴であるので、鉄と酸化物の液滴はそれぞれ真球形状として良いので、Fig.2 中に示した 2 つの液滴の間の角度から、界面張力の大きさを、鉄融体と熔融酸化物の表面張力の値から算出できる。熔融酸化物の表面張力はガス浮遊法<sup>2)</sup>で測定した値 (570mN/m) を用い、鉄融体の表面張力は酸素分圧によって変化するが、実験中のチャンバー内の酸素分圧は  $10^{-3}\text{Pa}$  であったので、Ozawa らの報告<sup>3)</sup>からこの酸素分圧での表面張力 1590mN/m を用いた。このようにして求めた熔融酸化物 ( $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}=14\text{:}36\text{:}50\text{wt}\%$ ) と鉄融体の界面張力は 1222mN/m となった。この値は、過去の報告例<sup>4)</sup>から大きくずれていない。この結果から表面・界面自由エネルギーの大きさから 2 液滴の平衡形状を求めた結果、 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}$  系酸化物融体が鉄融体を覆いつくして二重液滴になるのは、 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}=60\text{:}10\text{:}30\text{wt}\%$  付近であることがわかった。この組成は  $\text{SiO}_2$  が多く実際のプロセスでもあまり使われておらず、実験を想定した場合でも  $\text{SiO}_2$  の蒸発の影響が大きく精度の良い測定が難しい。このため、二重液滴を用いての界面張力測定には  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:CaO}$  系酸化物は選択しないこととした。



**Fig.2** Immiscible melt shape by molten  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  and Fe melts under microgravity conditions during parabolic flight experiments by G-II airplane operated by DAS.

### 3. ISS での測定用試料の作成

以上の実験と検討の結果、ISS での第 2 期軌道上実験の試料として、転炉工程での製鋼プロセスで使用されている  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  系酸化物を選択することにした。 $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  系酸化物の組成を Fig.3 に示す。この組成図において三角形で囲んだ部分が実際のプロセスで主に使われている組成であるが、この辺りの組成では融点が  $1800^\circ\text{C}$  以上と高いため、酸化物単体での表面張力、粘性などの熱物性値も得られていない。そこで、ガス浮遊法を利用して  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  系酸化物の表面張力を測定した結果、表面張力は  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系酸化物に比べ小さく上記で検討した界面上記した表面・界面自由エネルギーの計算から、どの組成でも鉄融体を完全に覆いつくし二重液滴を形成することを確認した。また、粘性もガス浮遊法で測定し、Fe の融点以上の温度で  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$  よりも小さい粘性値であり液滴振動の測定にも問題がないことを確認した。今後、この  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  系酸化物と鉄融体との液滴形状が、二重液滴になることと液滴振動の大きさを航空機実験で確認し、第 2 期軌道上実験用試料の作成を進めていく。また、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  系酸化物は製鋼プロセスで実際に使用されているスラグであるが融点が高いため、酸化物単体での表面張力、粘性などの熱物性値がこれまでに得られていないため、酸化物単体での表面張力、粘性等の熱物性値の ELF での高精度測定も実用上有意義であると考えている。

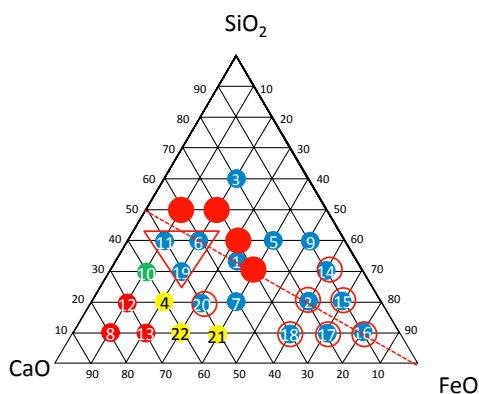


Fig. 3 Diagram of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$  oxides composition. Numbering points of compositions in diagram will select for 2nd batch experiments of ELF-ISS during 2017-2018 periods.

### 4. まとめ

ISS での静電浮遊技術を利用し熔融鉄を内包した酸化物融体を浮遊し、コア・シェル液滴の表面振動から界面張力とその温度依存性を測定するプロジェクトの ISS 実験に向けた準備状況を述べた。航空

機を利用した微小重力実験から熔融酸化物と鉄融体について、表面・界面自由エネルギーの観点から平衡液滴形状を明らかにすることができた。この結果を用いて、鉄融体とコア・シェル液滴を形成する酸化物の組成を決定することが可能となり、第 2 期の実験試料作成の指針が得られた。2017 年中に第 2 期実験用試料を打ち上げ、実際にコア・シェル液滴の液滴振動から界面張力を測定する実験を進めていく。軌道上実験の開始を待つ間、数値シミュレーションを援用し、コア・シェル液滴のより詳細な解析方法を検討し、界面張力の算出に及ぼす液滴物性の影響を検討していく。

### 謝辞

本プロジェクトは、本稿の筆者の他に、小澤俊平准教授（千葉工業大学）、福山博之教授（東北大学多元物質科学研究所）、Prof. Joonho Lee (Korea Univ.), Prof. Andreas Meyer, Prof. Florian Kargle (DLR), Prof. Robert Hyres, Dr. Jonghyun Lee (Massachusetts Univ.), Prof. Anders Jarfors, Dr. Taishi Matsushita (Jönköping Univ.) などの国内外のメンバーの協力のもとに進めており関係各位に感謝いたします。またダイヤモンドエアサービス（株）の皆様には航空機実験に際し多大なご協力をいただいております。

### 【参考文献】

- 1) M. Watanabe, K. Onodera, K. Tanaka, S. Taguchi, R. Serizawa, S. Hakamada, A. Nakamura, A. Mizuno, S. Ueno, T. Tsukada, H. Gothoh, T. Tanaka, H. Tamaru, T. Ishikawa: submitted in Int. J. Microgravity Appl. M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno: Int. J. Microgravity Appl., 32(1) (2015) 320102 (in Japanese).
- 2) K. Onodera, M. Watanabe, F. Kargl, Proc. 10th Int. Conf. Molten Slag, Fluxes and Salts, (Seattle, May 2016) 929.
- 3) S. Ozawa, K. Morohoshi, and T. Hibiya, ISIJ International, 54 (2014) 2097-2103.
- 4) K. Ogino, Tetsu-to-Hagane, 61 (1975) 2118 (in Japanese).