

微小重力環境下での界面張力測定

渡邊 匡人 (学習院大), 田口 正二郎 (学習院大・院), 中村 藍莉 (学習院大・院),
袴田 信也 (学習院大・院)

Interfacial Tension Measurement under Microgravity Condition

Masahito Watanabe*, Seijiro Taguchi, Airi Nakamura, Shinya Hakamada

*Gakushuin Univ., Mejiro, Toshima, Tokyo 171-8588

E-Mail: masahit.watanabe@gakushuin.ac.jp

Abstract: We have been planning measurements of the interfacial tension between molten oxides and steel melts, which needs for industrial application in steel processing, using the electrostatic levitation furnace (ELF) installed in “KIBO” module of the International Space Station (ISS). Iron melt and molten oxide are immiscible with each other, therefore these two liquids form a core-shell droplet or partially wetting droplet under microgravity. The droplet shape is determined from minimum free energy of surface including interface, therefore for immiscible two liquids case the two types of droplet shape depend on interfacial free energy. For measurements of interfacial tension using by ELF, we use the modified oscillating drop method with a core-shell droplet formed by steel melt and molten oxides. Therefore, we need to make core-shell droplet by selecting molten oxide compositions. Approximately, interfacial tension is estimated from the surface tension difference between iron melt and molten oxides. From above situations, we perform by parabolic flight (PF) experiment in order to confirm making a core-shell droplet for selecting molten oxide composition with iron melt. In this report, we show the results of PF experiments for making a core-shell droplet by selecting molten oxide and iron melt.

Key words; Thermo-physical property, International space station, Electrostatic Levitation, Interfacial tension, Surface tension

1. はじめに

鉄鋼融体と酸化物(スラグ)融体の界面は鉄鋼製造の様々なプロセスで現れ, その制御のために界面張力値を知ることが重要である. そこで我々は, 国際宇宙ステーション(International Space Station, ISS)において微小重力環境での溶融鉄と酸化物融体による二重液滴の表面振動数から界面張力を計測する実験の準備を進めている¹⁾. 溶融鉄と酸化物融体のような非混和な液体を微小重力下で接触させると, 表面張力が小さい液体が表面張力の大きい液体を覆い囲う“コアシェル液滴”を形成するか, それぞれが部分的に接触した“部分濡れ液滴”を形成する. これらは, 界面を含んだ表面自由エネルギーを最小にする形状が安定となり, それぞれの液体の表面張力と界面張力およびその接触面積によって安定形状が決まる. 溶融鉄と酸化物融体による液滴では, 液滴内部を直接観察することができないため, ISSでの界面張力測定は, 静電浮遊炉(Electrostatic levitation furnace, ELF)を使用しコア・シェル液滴外郭の時間変化を計測し表面振動数を求めて界面張力を算出する計画であり

¹⁾, コア・シェル液滴の形成が必要である. 酸化物融体の表面張力および溶融鉄との間の界面張力は, 酸化物組成により大きく変化するため, 酸化物の組成を選択することで溶融鉄とコア・シェル液滴を微小重力下で形成できる. このため, 酸化物融体の表面張力の違いによる液滴形状を数値計算で推測した. さらに, ISSでの実験を想定し航空機を用いた約20秒間の微小重力環境下で溶融鉄と酸化物融体の液滴形成の観察をおこない, コア・シェル液滴を形成する酸化物組成を検討した.

2. 溶融鉄と酸化物融体による液滴形状

表面張力と界面張力は単位面積当たりの自由エネルギーなので, 液滴形状の違いを調べるために全界面自由エネルギー G_{total} を求めた. 液滴系の表面・界面の全自由エネルギーは Fig.1 のような接触した2液体を考え, 溶融鉄の表面積 S_{Fe} , 表面張力 σ_{Fe} , 酸化物融体の表面積 S_{Ox} , 表面張力 σ_{Ox} および界面積 S_{int} と界面張力 σ_{int} を用いて以下のように表せる²⁾.

$$G_{total} = S_{Fe}\sigma_{Fe} + S_{Ox}\sigma_{Ox} + S_{int}\sigma_{int} \quad (1)$$

計算に用いた物性値を Table1 にまとめた. Table1 の (a) と (b) は, それぞれ溶接フラックス用酸化物, 高炉スラグ酸化物を想定した値である. これらの物性値を用い, 溶融鉄の中心と 2 液体の接触面までの距離を h とし, $-R_{Fe} \leq h \leq R_{Fe}$ のように変化させて液滴全表面自由エネルギー G_{total} を計算した. 溶融鉄が酸化物融体の内部に完全に入り込んだ $h = R_{Fe}$ ($h/R_{Fe} = 1$) のときをコア・シェル液滴の状態として, それ以外は 2 液の自由表面が存在する部分濡れ形状液滴を表している. Fig.2 に (a), (b) それぞれの物性値での計算結果を示すが, (b) の物性値で計算した場合は $h/R_{Fe} = -0.4$ 付近で G_{total} の極小値をもつ曲線となり, この条件で液滴が部分濡れ形状で安定となることがわかる. 一方, (a) の物性値で計算した場合は $h/R_{Fe} = 1$ で G_{total} が最小値となりコア・シェル形状が安定形状となることがわかる. この結果, 液滴全表面自由エネルギー G_{total} の計算からコア・シェル形状となる酸化物組成の選定ができることがわかった.

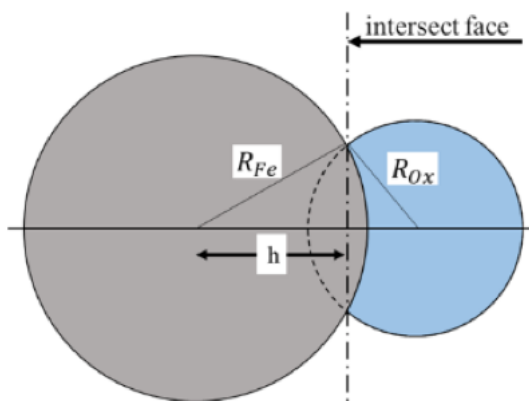


Fig.1 Schematics of immiscible liquid drop by iron melt sand molten oxide for calculating total surface free energy

Table 1 Thermophysical properties of oxide melt for estimating equilibrium shape of immiscible liquid drop by iron melt and molten oxide

	(a)	(b)
Iron density, ρ_{Fe} [kg/m ³]	7.03×10^3	
Oxide density, ρ_{Ox} [kg/m ³]	2.85×10^3	3.50×10^3
σ_{Fe} [mN/m]	1.76	
σ_{Ox} [mN/m]	0.59	0.45
σ_{int} [mN/m]	1.42	1.05

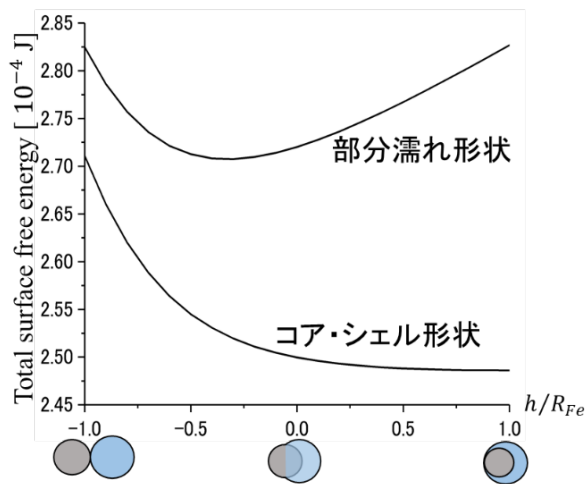


Fig.2 全表面自由エネルギー G_{total} の計算結果. $h/R_{Fe} = 1$ で最小となる場合がコア・シェル形状で, それ以外は 2 つの液体の自由表面が存在する部分濡れ形状となる.

3. 航空機による短時間微小重力下での溶融鉄と酸化物融体による液滴形状の観察

航空機 (Gulfstream-II, ダイヤモンド・エアサービス社運航) の放物飛行中の約 20 秒間での微小重力状態で, 電磁浮遊装置を用いて溶融鉄と酸化物融体の液滴形成観察実験をおこなった. Fig.3 に示す出力 5kW, RF 周波数 250kHz の小型電磁浮遊装置 (Electromagnetic Levitation, EML) を小型水冷装置でコイルを冷却できるようにして実験をおこなった. EML チャンバー内は, 表面張力と界面張力に与える酸素の影響を知ることができるように Ar と Ar-H₂(3%) の 2 つを任意で選べるように 2 つのガス系統を用意した. 微小重力になる前に単一コイルで試料を加熱し, 微小重力になった瞬間に試料が融解するように RF 出力を調整し液滴形成を観察した.

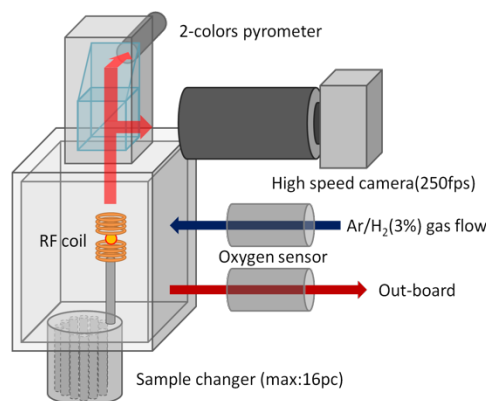


Fig.3 Schematics of EML facilities for parabolic flight experiments

その後、RF 出力を最小値まで低下させて、液滴振動を計測する手順で 20 秒間の微小重力実験をおこなった。溶融した試料を上部ら高速度カメラ(250fps)で撮影し、試料温度を放射温度計で計測した。また、固体電解質による酸素センサーで、入力ガスと排気ガスの酸素分圧をそれぞれ計測して、チャンバー内の酸素分圧を実験中にモニターした。鉄試料と酸化物試料が両方溶解すると、表面張力と界面張力に応じた形状となり、RF 出力を低下させて外力がない条件で平衡形状を観察した。

4. 溶融鉄と酸化物融体の微小重力下での液滴形状

上記の方法で微小重力環境下で鉄と酸化物を完全溶解し形成した液滴形状の観察結果を Fig.4 に示す。Fig.4 (a) は Table1 の(a)の物性値に対応した酸化物の場合で、 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=14:36:50$ の高炉スラグのモデル酸化物組成の場合である。一方、Fig.4(b)-(d)は、 $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{FeO}=25:7:23:18:27$ の溶接用フラックスのモデル酸化物組成の場合である。Fig.4 からわかるように、(a)の場合には完全溶解後から 5sec 後においても溶融鉄と酸化物融体が分離し、溶融鉄が酸化物融体に内部に半分程度入り込んだ部分濡れ形状のまま、コア・シェル液滴を形成していないことがわかる。一方、Fig.4(b)-(d)は完全溶解後に、酸化物融体が溶融鉄を覆い囲み、最終的にコア・シェル液滴を形成していることがわかる。Fig.4 の(b)-(d)は酸化物組成は同じであるが酸化物の体積が異なり、それぞれ液滴になった際のコア半径(溶融鉄)とシェル外径(酸化物融体)の比が(b)1.01, (c)1.07, (d)1.2 となっている。Fig.4 の結果より酸化物体積が小さく酸化物層が薄い場合 (Fig.4 (c)) には、分断した酸化物融体片が溶融鉄表面を移動しながら合体し、徐々に溶融鉄表面を覆っていく様子が観察された。酸化物の体積を大きくし、酸化物層の厚くなってくると酸化物が分断せずにはじめから溶融鉄を覆い囲みながら、コア・シェル液滴を形成することが Fig.4(c),(d)からわかる。Fig.4(d)の場合は、鉄と酸化物の両方が溶解した後、約 20msec でコア・シェル液滴を形成しており、微小重力下で瞬時にコア・シェル液滴が形成で

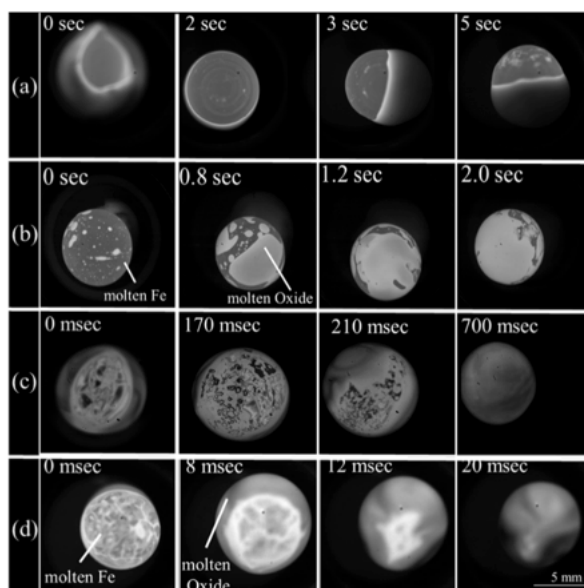


Fig.4 Drop formation of iron melt and molten oxides under microgravity conditions, (a)case of oxide composition with $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=14:36:50$, and (b)-(d) cases of oxide composition with $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{FeO}=25:7:23:18:27$. (b)-(d) are cases of different ratio of core radius R_1 to outer radius of core-shell drop R_2 : (b) $R_2/R_1 = 1.01$, (c) $R_2/R_1 = 1.07$ and (d) $R_2/R_1 = 1.2$.

きることがわかった。数値シミュレーションから確認しているコア・シェル液滴の表面振動を観測する際に、2つの振動ピークを明瞭に認識できる条件に Fig.4(d)の場合の酸化物量は同等である。(シミュレーション結果では、半径比 1.3 が最適条件となっている。) ISS での実験では、この数値シミュレーションの結果に基づいて試料準備をおこなっているため、ISS での実験では ELF で鉄と酸化物の溶融に、直ちに半径比 1.3 となるコア・シェル液滴が形成できるはずである。この今回の航空機実験の液滴形成時間の結果を活用し、ISS 実験のタイムテーブル作成が検討できるようになった。

5. 酸化物融体の表面張力

以上述べてきたように、ISS で鉄と酸化物のコア・シェル液滴を用いた界面張力測定を実施するためには、半径比 1.3 となるコア・シェル液滴を形成する酸化物試料を選定すれば良い。コア・シェル液滴形成条件は 2 章で説明したように液滴表面自由エネルギーを最小にすれば良く、酸化物の表面張力を知っておく必

要がある。しかし、酸化物の融点は高く、接触する測定器との反応が起こるため過去に測定された組成と温度は限られている。このため、本研究プロジェクトでは、無容器浮遊法の一つであるガスジェット浮遊法と音波励起液滴振動法を用いて地上においても酸化物融体の表面張力を測定できるようした³⁾。Fig.5に示す装置を用いて、今回航空機実験をおこなった組成の酸化物組成の表面張力の温度依存性を得ることに成功している。一例として、コア・シェル液滴を形成する溶接フラックスモデル酸化物 (CaO:SiO₂:Mn₃O₄:TiO₂:FeO=25:7:23:18:27) の組成をいくつか変えた場合の表面張力の温度依存性の結果をFig.5に示す。Fig.5にはCaO:SiO₂:Mn₃O₄:TiO₂:FeO=25:7:23:18:27の酸化物について最大法圧法で測定した結果も併せて示してあり、ガスジェット浮遊法で測定した表面張力と最大法圧法での測定値がほぼ一致していることがわかり、この手法で酸化物融体の表面張力測定が可能であることが確認され、さらにガスジェット浮遊法を使うことで、従来測定できなかった高温での表面張力の測定も可能になることがわかった。この方法で酸化物融体の表面張力測定をおこない、コア・シェル液滴形成の可否を知ることができるようになり、今後のISSでのELF利用の界面張力測定試料の選定が容易にでき、より広い対象の界面張力測定が可能になるはずである。

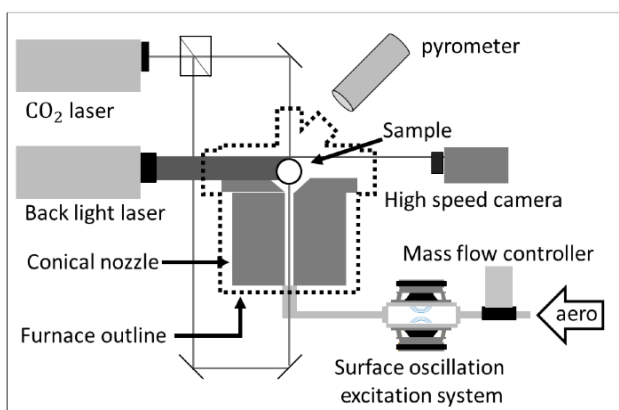


Fig.5 Schematics of aerodynamic levitation with acoustically excitation of surface oscillation technique for surface tension measurement of molten oxides.

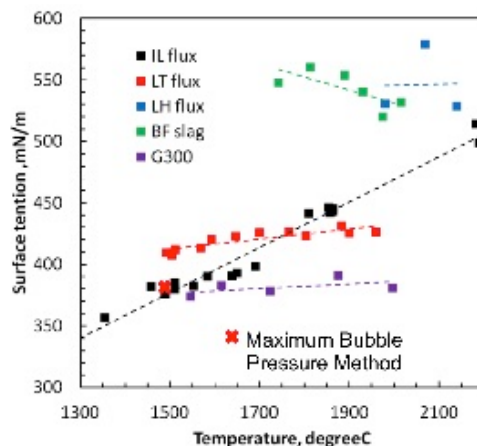


Fig.6 Temperature variation of surface tension of molten oxides with model compositions for welding flux. (x: maximum bubble method results)

6. まとめ

国際宇宙ステーションにおいて静電浮遊炉を使用して溶融鉄と酸化物融体の界面張力を測定するプロジェクトの準備状況を述べた。界面張力測定は、コア・シェル液滴外郭の時間変化を計測し、表面振動数から算出するため、コア・シェル液滴の形成が必要である。液滴の全表面自由エネルギーを酸化物融体の表面張力を変えて数値計算し、コア・シェル液滴形成の条件を求めた。この数値計算に基づき、表面張力が異なる酸化物組成の試料を用いて、航空機による短時間微小重力環境で、溶融鉄と酸化物融体の液滴形成の観察をおこなった。これらの結果と、新たに開発しガスジェット浮遊法による酸化物融体の表面張力測定結果と併せて、コア・シェル液滴を形成する酸化物組成を検討し、将来の軌道上実験での界面張力測定の可能性を拓げる検討をおこなった。

謝辞

本研究は、田中敏宏教授、中本将嗣准教授(大阪大学)、塚田隆夫教授(東北大学)と共同で進めており感謝いたします。また、JAXA および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き感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Watanabe *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 33 (2016) 330212.
- 2) M. Nakamoto *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 32 (2105) 320103.
- 3) S. Hakamada *et al.*, Int. J. Microgravity Sci Appl., 34 (2017) 340403.