

高温融体の界面現象 -静電浮遊法を用いた鉄鋼精錬プロセスの基礎研究-

渡邊 匡人, 小野寺 健太, 水野 章敏 (学習院大), 田中 敏宏, 中本 将嗣 (大阪大), 上野 翔也, 塚田 隆夫 (東北大), 石川 毅彦, 田丸 晴香 (JAXA)

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

Masahito Watanabe¹⁾, Kenta Onodera¹⁾, Akitoshi Mizuno¹⁾, Toshihiro Tanaka²⁾, Masashi Nakamoto²⁾, Shoya Ueno³⁾, Takao Tsukada³⁾, Takehiko Ishikawa⁴⁾, Haruka Tamaru⁴⁾

¹⁾ Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro, Tokyo 171-8588

²⁾ Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

³⁾ Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579

⁴⁾ Japan Aerospace Exploration Agency (ISAS-JAXA), Tsukuba, Ibaraki, 305-8505

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

The purpose of this research project is to clarify the interfacial phenomena between the molten steel and the oxide melts from the viewpoints of thermophysical properties of these liquids. In our project, using an electrostatic levitation furnace (ELF) in the International Space Station (ISS) we obtain density, surface tension and viscosity of oxide melts and also try to obtain interfacial tension between the molten steel and the oxide melts by the modified oscillating drop technique. The research work contributes the precise process control for the high advantage steels products. Because in iron and steel making processes interfacial tension plays important role for the control of molten steel flow at the interface between molten steel and oxide melts. We, therefore, propose the novel technique to obtain temperature dependence of interfacial tension between molten iron and molten oxides by core-shell form droplet including interface between two liquids using electrostatic levitation, which achieve the containerless conditions. The proposal of the novel technique of interfacial tension measurements using ELF in KIBO was accepted in 2012-JAXA-AO for International Research Participation on ISS-KIBO. In the manuscript, we introduce our research project outline and current status for the future ISS experiments.

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

1. はじめに

酸化物・鉄鋼融体の界面は、鉄鋼プロセスの様々なところで現れ、重要とされている。精錬過程では、脱酸、脱硫で発生するスラグと呼ばれる酸化物融体が溶融鉄の上部に偏析し、酸化物（スラグ）・溶融鉄界面が生じる。また、この精錬された鉄を薄板鋼板に加工する連続鑄造プロセスでは、スラグと同様な成分の酸化物融体をモールドフラックスとして溶融鉄の周りを囲み、溶融鉄を薄く伸ばしながら冷却していく。この際にも酸化物（モールドフラックス）・溶融鉄界面が生じている。このプロセスでは、モールドフラックスと溶融鉄界面での界面張力勾配により界面に気泡や微粒子が集まり、鉄鋼材中に混入し特性劣化の原因になることがしばしばある。このため、モールドフラックス・溶融鉄界面張力の値を知ることが重要とされている。さらに、鉄鋼材同士の溶接プロセスにおいても、酸化物・溶融鉄界面

の界面張力が重要な役割を担っている。鉄鋼材の溶接プロセスでは、アーク溶解した溶融鉄プールを酸化物融体（溶接フラックス）で覆い流動させ、溶接フラックス・溶融鉄の界面張力で溶接部分の形状の制御をおこなっている。最近の精密加工の要請から、溶接部分を設計通りになうように溶接形状を制御する必要がある。また、溶接形状は溶接部分の強度を左右するため、溶接フラックス・溶融鉄界面張力の制御がより重要となってきた。このように、酸化物・溶融鉄界面現象の解明についての要求は多く、酸化物・溶融鉄界面張力を知ることが鉄鋼プロセスの現場では非常に重要である。このため、これまでに X 線透視法を用いてスラグや酸化物融体内に溶鋼を設置し、静滴法と同様にして界面張力の測定がおこなわれてきた。しかし、スラグ・溶鋼界面張力は添加物に敏感であるにもかかわらず、従来の方法では容器からの不純物を制御できていない。また容器

の制約から、鉄鋼の融点近傍のみ（1800K）での温度しか測定がおこなえず界面張力の温度変化を知ることではできなかった。

このように、酸化物・熔融鉄界面の界面張力の測定は困難が大きいので、界面での様々な現象の理解は進んでいない。そこで、ISS において静電浮遊炉 ELF を用いて酸化物融体に内包された熔融鉄試料を用いて、液滴表面振動解析から精密な界面張力とその温度変化を取得する研究プロジェクトを申請したところ 2012 年のきぼう利用研究公募に採択され、現在 ISS での実験に向けて準備を進めている。

2. コア・シェル液滴

水と油のような混合しない 2 種類の液体を混ぜて微小重力下で無容器浮遊させた場合には、2 つの液体が卵のようなコア・シェル形状の液滴になる。この際、混合しない液体 1 と液体 2 の表面張力をそれぞれ σ_1 と σ_2 ($\sigma_1 > \sigma_2$) として系全体の表面自由エネルギー W を考えると

$$W = \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \quad (1)$$

(S_1 と S_2 は液体 1 と 2 のそれぞれの表面積) となり、系が安定になるために表面自由エネルギーを小さくするには、表面張力の小さい液体が外側（シェル）、表面張力が大きい液体が内部（コア）とならなければならない。実際に 2 種類の混合しない液体がコア・シェル形状となった場合にコア液体 1 とシェル液体 2 の間に界面が発生するので、液体 2 の表面張力 σ_2 は液体 1 と液体 2 の間の界面張力 σ_{12} (元の表面張力よりも小さくなる) となり、Fig.1 のようにコア・シェル形状の場合(1)式は

$$W = \sigma_o (4\pi R_o^2) + \sigma_{12} (4\pi R_i^2) \quad (2)$$

となる。Fig.1 のように中心が一致したコア・シェル形状の液滴を形成するには、密度差を無視できる微小重力環境でなければならない。Fig.1 では、コアの液体は密度 ρ_i 、粘度 μ_i 、シェルの液体は密度 ρ_o 、粘度 μ_o としている。実際、ドイツ航空宇宙センター (DLR) のグループでは、過冷却温度域で相分離する Cu-Co 合金液体を TEXUS ロケットによる微小重力下で電磁浮遊法を用いて熔融浮遊させて Co-rich 相のコアと Cu-rich 相のシェルの液滴が形成できることを示した²⁾。このような界面を持った液滴が形成できると、液滴振動法を応用して 2 液相間の界面張力を求めることができる。このコア・シェル形状液滴の表面振動から界面張力を求めることは微小重力環境下のみで実施でき、ISS での長時間微小重力環境を有効に活用できる実験・測定である。そこで、次にコア・シェル液滴の表面振動からどのように界面張力を求めるかを次に述べる。

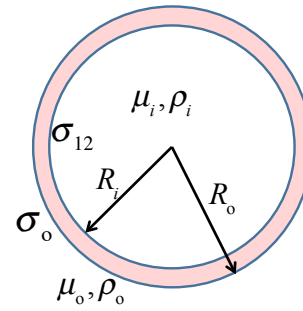


Fig.1 Core-shell droplet configuration of two-phase liquids.

3. コア・シェル液滴振動と界面張力

1981 年に Saffren ら³⁾による微小重力下での 2 液相からなるコア・シェル液滴の振動現象を解析し、以下のような表面振動数を求めた。Fig.1 のように中心が一致した 2 相分離した液滴について、以下のような解析で界面張力を求めることを検討した。液滴の表面振動は、液滴形状の時間変化を真球半径 R からの変化で表すと、

$$r(t) = R + \sum_{l,m} \Delta R(t) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3)$$

($Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数) となり、表面振動数 ω_0 は、液滴密度 ρ と表面張力 σ_s を使って、

$$\omega_0 = \frac{l(l-1)(l+2)\sigma_s}{\rho R^3} \quad (4)$$

と表せる。これを Fig.1 のようなコア・シェル形状液滴に拡張すると、コアとシェルの形状の時間変化は

$$R_i(t) = R_i + \sum_{l,m} \Delta R_i(t) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5)$$

$$R_o(t) = R_o + \sum_{l,m} \Delta R_o(t) Y_l^m(\theta, \phi)$$

と表せ、この 2 式に従って液滴形状が変化すると、シェルの表面振動数はコア・シェル液体の半径比 $\tau = \sqrt{R_o/R_i}$ 、密度差比 $\Delta\rho = 3(\rho_i - \rho_o)/5\rho_o$ 、および表面張力と界面張力の比 $\sigma = \sqrt{\sigma_o/\sigma_{12}}$ を使って、

$$\omega_{\pm}^2 = \omega_0^2 K_{\pm} \left(\frac{\tau^8}{\sigma (1 + \Delta\rho)\tau^{10} + 2/3\Delta\rho} \right) \quad (6)$$

$$K_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma m_i + m_o \tau^3}{\tau^3 + \sigma} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\sigma m_i - m_o \tau^3}{\tau^3 + \sigma} \right)^2 + 1}$$

と表せる。 K_{\pm} 中のパラメータ m_i, m_o は、

$$m_i = (1 + \Delta\rho)\tau^5 - \Delta\rho/\sigma, m_o = 3\tau^5/5 + 2/5\tau^5 \quad (7)$$

である³⁾。(6)式からコア・シェル形状液滴の表面振動数は 1 相のときの表面振動 ω_0 よりも大きくなる振動数 ω_+ と小さくなる振動数 ω_- の二つに分裂することがわかる。

4. コア・シェル液滴振動の数値シミュレーション

この解析解のように、コア・シェル液滴の表面振動数が 2 つに分裂することを確かめるため、流体解析ソフト FLUENT を用いて VOF (Volume of Fluid) 法により液滴振動のシミュレーションをおこなった。シミュレーションは、純鉄と酸化物を仮定しコア・シェル液滴として **Table 1** のような物性値を用いておこなった。界面張力は、純鉄との界面張力が大きい酸化物を想定し、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO の値 1.306N/m³)を用いておこなった。他の物性値もこの酸化物に合わせて設定した^{4,5)}。この結果得られた表面振動の振幅の時間変化のパワースペクトラムを **Fig. 2** に示す。(a)はコア液体(鉄)の振幅、(b)がシェル液体(酸化物)の振幅の時間変化のパワースペクトラムである。ピーク強度が小さいが、(b)のシェルのパワースペクトルには 2 つのピークが現れていることが確認できる。**Table 1** に示した物性値を用いて(6)式から得られる周波数は $f_+ = \omega_+ / 2\pi = 56\text{Hz}$ と $f_- = \omega_- / 2\pi = 25\text{Hz}$ であるが、シミュレーションの結果は、 $f_+ = 46\text{Hz}$ と $f_- = 20\text{Hz}$ となり周波数が低く現れている。周波数が低くなった原因は、粘性を大きく設定しているため表面振動の少ないデータを用いて高速フーリエ変換しているためと考えられる。現在、より詳細なシミュレーションをおこなっているが、今回のシミュレーションでコア・シェル液滴は、(6)式で表せるように純粋な液体の表面張力よりも大きい振動数と小さい振動数の 2 つの異なる振動数で表面振動することが確認された。従って(6)式において、液滴の半径比 τ と密度差比 $\Delta\rho$ を既知とすれば未知数は界面張力 σ_{12} とシェルの酸化物融体の表面張力 σ_o の 2 つとなるので、測定で 2 つのピーク ω_+ と ω_- が取得できれば、 σ_{12} と σ_o を同時に得られる。

5. ISS 実験に向けた準備状況

以上のような酸化物・溶融鉄の界面張力を ISS において静電浮遊炉 ELF を用いておこなっていくための、現在の準備状況を述べる。ELF は、開発が完了し ISS への搭載準備が完了している⁶⁾。2015 年中に ELF の打ち上げが予定されており、同時に試料カートリッジも打ち上げる予定である。

Table 1 Materials parameter for numerical simulations of core-shell droplet oscillations.

	Iron (Core)	Oxide (Shell)
Density (kg/m ³)	7030	2848
Surface tension (N/m)	-	0.45
Viscosity (mPa·s)	5.5	214
Radius (mm)	3.475	2.149

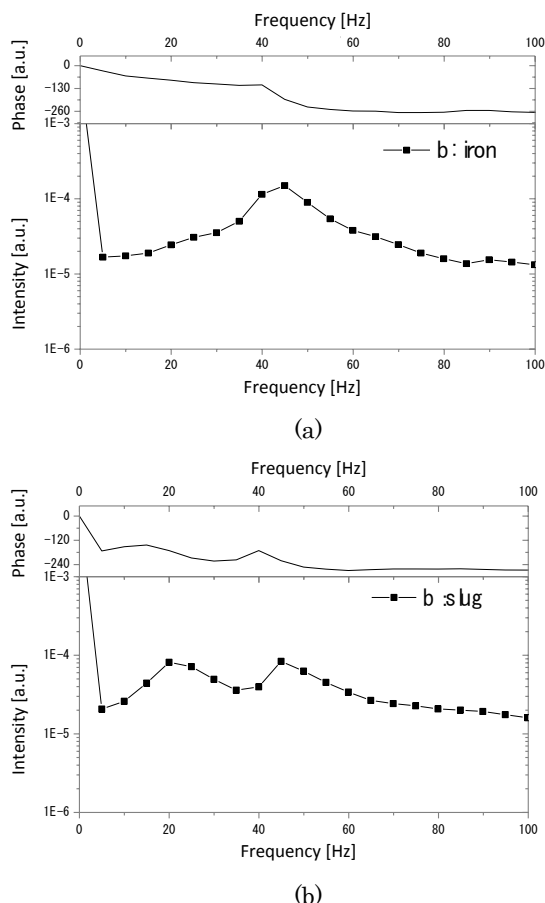


Fig. 2 Power spectrum of interface and surface oscillation amplitude with time varying; (a) interface oscillation (iron core oscillation) and (b) surface oscillation (oxide shell oscillation).

最初の実験では、酸化物だけを用いて液滴振動計測をおこない、密度、粘性、表面張力を計測する計画である。この実験の終了後に、コア・シェル形状液滴を使って界面張力測定をおこなっていく計画である。ISS での ELF での実験手順は、標準的な液滴振動実験と同様の手順でおこなう⁶⁾。試料の融解はレーザーを用いておこなうが、ELF では波長 980nm の半導体レーザーを使用しているため、この波長を試料が吸収する必要がある。現在予定している酸化物試料は半導体レーザーで溶解できることは確認できており、酸化物のみの実験試料準備は問題はない。現在、我々がおこなわなければならないことは、スラグ・溶融鉄試料の準備である。まず実際に酸化物融体・溶融鉄が **Fig. 1** のようなコア・シェル形状の液滴になるかを確かめる必要がある。このため航空機を用いた短時間微小重力実験をおこない、酸化物と金属融体がコア・シェル液滴を形成するか電磁浮遊法を用いて実験した⁷⁾。ISS 実験を想定して静電浮遊法を用いるべきであるが、静電浮遊は航空機のパラボラ飛行での加重力から微小重力へ変化する際に

電場の制御が難しく、簡単に航空機実験がおこなえないため、航空機の短時間微小重力環境でも容易に浮遊できる電磁浮遊法を用いた。また、最初の実験では確実に熔融浮遊させることを目的として、金属として電気伝導度の高い Ag を用い、酸化物として融点の低い B_2O_3 を用いて実験をおこなった。この金属と酸化物の組み合わせの場合、部分的に酸化物が金属を覆った試料から熔融浮遊させると、完全に酸化物が金属融体を覆うことが難しいことがわかった。

(部分的に酸化物が離れて隙間ができてしまう。) 二回目の実験では ISS 実験を想定し、鉄と酸化物のコア・シェル液滴の形成を目指し、イルミナイト系溶接フラックスが塗布されている溶接棒を用いて実験をおこなった。この場合、最初に部分的に溶接フラックスが鉄を覆っている試料でも熔融後に酸化物が熔融鉄を覆い尽くし、コア・シェル液滴が形成できることがわかった。しかし、部分的に酸化物が鉄を覆った試料を用いた場合、熔融後に完全なコア・シェル液滴を形成できない可能性があり、初めから鉄を酸化物に内包した形状の試料を作成しておく必要がある。そこで、この試料を作成するために ELF での実験を想定し直径 2mm になるように溶接棒から切り出した酸化物と鉄試料を用意し、BN 基板上で半導体レーザーで溶解し、試料の断面形状を SEM で観察した (Fig. 3)。これから、ほぼ均質に酸化物が鉄の周りを覆ったコア・シェル構造になっていることがわかる。また、鉄試料の酸素濃度により酸化物の被覆の仕方が変化することが予想されており⁸⁾、鉄内部の酸素濃度も考慮して試料作成を進めていく。

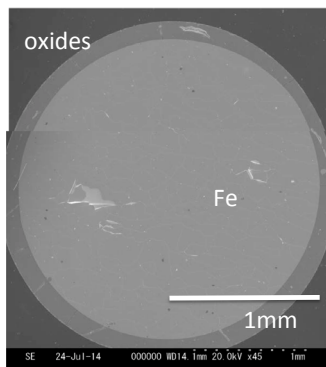


Fig.3 SEM image of oxide-Fe samples after laser melting on BN substrate.

6. 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概要と ISS 実験に向けた準備状況を述べた。

この界面張力導出のアイデアは、これまでに国際研究協力チーム (International Topical Team) での議論や、研究班ワーキングチームでおこなってきた浮遊液滴の解析の検討に基づいており、微小重力環境実験について十分な議論を重ねたものである。このように界面を有した液滴を試料とすることで、界面張力を知るだけでなく、これまで観測することのできなかった液滴の振る舞いを調べる事が可能となり、浮遊技術の新たな展開にもつながると期待している。

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感謝いたします。

【参考文献】

- 1) M. Saffren, D. Ellmann, W. K. Rhim: Proc. 2nd international colloquium on drops and bubbles, (1981) 7.
- 2) I. Egry, L. Ratke, M. Kolbe, D. Chatain, S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson and N. Pryds: J. Mater. Sci., 45 (2010) 1979.
- 3) K. Ogino, Tetsu-to-Hagane, 61 (1975) 2118 (in Japanese).
- 4) T. Koshida, T. Ogasawara, H. Kishidaka, Tesu-to-Hagane, 67 (1981) 85 (in Japanese).
- 5) K. Ogino, K. Suetaki, R. Tsukada, A. Adachi, Tetsu-to-Hagane, 52 (1966) 135 (in Japanese).
- 6) H. Tamaru, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Nakamura, H. Ohkuma, S. Yukizono, Y. Sakai, T. Takada, Int. J. Microgravity Appl., 32 (2015) in press (in Japanese).
- 7) K. Onodera and M. Watanabe, 10th Asian Microgravity Symposium 2014, (2014) 129.
- 8) M. Nakamoto, H. Gotoh, M. Suzuki, T. Tanaka, Int. J. Microgravity Appl., 32 (2015) in press. (in Japanese).