

鉄・酸化物融体二相液滴の振動現象

渡邊匡人 (学習院大), 佐藤令奈 (学習院大), 松本彩里 (学習院大), 田口正二郎 (学習院大)
石川毅彦 (JAXA), 小山千尋 (JAXA), 織田裕久 (JAXA), 伊藤剛 (JAXA)

Oscillation phenomena of compound droplet by liquid Fe and molten oxides

Masahito Watanabe^{1*}, Reina Sato¹, Seijiro Taguchi¹, Keita Takahashi¹, Takehiko Ishikawa²,
Chihiro Koyama², Hirohisa Oda², Tsuyoshi Ito²

¹Gakushuin Univ., Mejiro, Tokyo 171-8588, ²JAXA, Tsukuba, Ibaraki 305-8505

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

Abstract: In the field of steelmaking, it is important to understand the interactions between molten oxide and liquid iron to control the process. To achieve this, measuring the interfacial tension between the two is necessary. In order to conduct these measurements, interfacial tension experiments were carried out on the International Space Station (ISS) using the electrostatic levitation furnace (ELF) to observe the surface vibration of composite droplets made of molten oxide and liquid iron. Under certain conditions, the molten oxide can form a core-shell droplet that covers the liquid iron, thanks to its lower surface tension. The first observation experiment of compound droplet oscillation phenomena using ELF was conducted successfully in October 2022, allowing us to calculate the interfacial tension. However, subsequent experiments in 2023 revealed that the shadow sensing data obtained from the droplet vibration experiment was not a result of surface vibration. Therefore, we estimated the natural frequencies of the surface vibration by adapting two interfacial conditions of the core-shell droplet, and then we reanalyzed the shadow sensing data obtained by ELF for compound droplets by iron melt and molten oxides ($\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3=25:7:20:18:30$ mass%).

Key words; Electrostatic levitation furnace, Interfacial tension, Molten oxide, Liquid Fe

1 研究の背景と目的

材料プロセスにおいて酸化物融体と溶融鉄(金属)界面での界面張力はプロセス制御のために重要であり、その値が必要である。しかし、酸化物融体と溶融鉄は高温(2000K程度以上)であり、溶融時の保持容器がなく浮遊法の適応が必要がある。しかし、密度差が大きいためISSに搭載された静電浮遊炉(ELF)¹⁾を用いて微小重力環境下で実験をおこなうことが有効である。微小重力環境では、溶融浮遊した二相液滴は界面張力と表面張力の関係で、酸化物融体が溶融鉄を囲むコア・シェル形状の液滴となる。このコア・シェル液滴を用いることで、液滴の表面振動を計測しその固有振動数から界面張力を得ることができる。これまでにISSにおいて微小重力下での溶融Feと酸化物融体によるコア・シェル液滴の形成に成功し、液滴振動実験をおこなってきた。2022年10月に実施した実験において、溶融Feと酸化物融体のコア・シェル液滴の液滴振動実験において、コア・シェル液滴でのシャドーセンシングデータを取得できた²⁾。しかし、2023年12月からおこなった複数回の実験において、ELFにおける液滴振動実験での問題点が明らかとなり、2022年に取得したコア・シェル液滴でのシャドーセンシングデータが表面振動によるものではないことがわかり、コア・シェル液滴でのシャドーセンシングデータについてさらに解析が必要であることがわかっ

た。本稿では溶融鉄・酸化物融体系のコア・シェル液滴の液滴振動実験の特徴とシャドーセンシングデータからの表面振動解析について報告する。

2 ELFでのコア・シェル液滴振動実験

ISS内に設置したELF¹⁾を用いて、溶接プロセスでのフラックス材モデル組成($\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3=25:7:20:18:30$ mass%, flux9と呼ぶ)酸化物を使ったコア・シェル試料を半導体レーザー(波長980nm)で加熱・溶融し、コア・シェル液滴を形成した。コア・シェル液滴形成後、電極間に交流電場を印加し液滴の表面振動を励起し、シャドーセンシングの方法³⁾で液滴形状が時間変化する際の光検出器の一定面積部分の光強度の時間変化を計測した²⁾。この光強度の時間変化とそれをフーリエ変換して得たパワースペクトルをFig.1に示す。(第37回本シンポジウムにおいて報告したものと同一²⁾。) Fig.1のパワースペクトル密度の76Hzと152Hzに2つの鋭いピークが観測され、これをコア・シェル液滴表面振動の固有振動と考えて解析し、界面張力を推算した。しかし、2023年12月での軌道上実験において同一組成の酸化物を用いた溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴振動実験を複数回おこなった結果、このデータは液滴表面振動による光強度の時間変化を計測したものではないことが明らかとなった。Fig.2に表面振動励起用の交流電場を印加せず、酸化

物融体のみを ELF 電極中心位置で保持した際のシャドーセンシングデータをフーリエ変換したパワースペクトルを示す。この結果より、表面振動を励起していないにもかかわらず、ピークが現れていることがわかる。このピークは、以下の理由から表面振動によるものではないと考える。

測定に使用した酸化物融体は、900 ~ 1600nm の波長領域で分光放射率が 0.7 ~ 0.8 程度^{4),5)}で放射輝度が大きく、シャドーセンシングにおいてバックライト光との差が小さくなり表面振動の検出感が悪くなってしまふ。さらに、この分光放射率の値から ELF で使用している半導体レーザーの波長の光の吸収が小さいことが予想され、半導体レーザーの反射が大きくなってしまふ。半導体レーザーは 4 つ使用しており、それぞれを 25.4Hz の間隔で制御している。このため、酸化物融体表面で半導体レーザーの反射光がシャドーセンシングデータに加わってしまひ、Fig.2 に示した 25.4Hz の倍波の位置にピークが観測されたと考える。同様に溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴を ELF 中で保持したのみのシャドーセンシングデータをフーリエ変換した結果を Fig.3 に示す。Fig.3 においても Fig.2 と同様のピークが現れていることが確認できる。コア・シェル液滴に液滴振動を励起させた際、この半導体レーザーの反射光が表面振動で増幅されて観測されたものが Fig.1 に示したものと考える。これまでの ELF での液滴振動実験では、この半導体レーザーの反射光の影響は小さかった。溶融金属のような試料の場合は、分光放射率が小さく放射輝度がバックライト光に影響することがない。また、半導体レーザーの波長の光を吸収しやすく、大きな半導体レーザーの反射もないため、酸化物融体でのようなシャドーセンシングデータに影響は及ぼさない。このような試料の光学的性質の他に、試料の帯電の仕方も影響している。本実験で使用した Fe を含む酸化物の帯電は温度の影響を受けやすく、高温の融体状態では十分な電荷量を保持することが難しい。このため、液滴振動励起用の交流電場で十分な振幅の表面振動が得られないため、表面振動によるシャドーセンシングデータの変化より反射光の影響が大きくなってしまふ。本実験での試料条件から、前回の液滴振動実験で得られたデータが表面振動によるものではないとし、今回の液滴振動実験を含め解析の再検討が必要である。

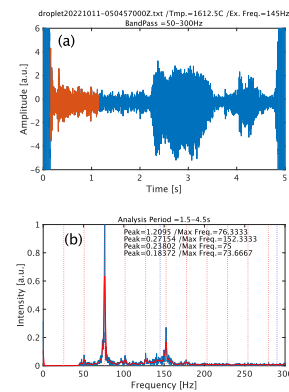


Fig.1 Oct. 2022 drop oscillation experiment results: (a) Amplitude of shadow sensing data after band-pass filter with 50 - 300Hz and (b)the power spectrum after Fourier Transform of (a) by FFT.

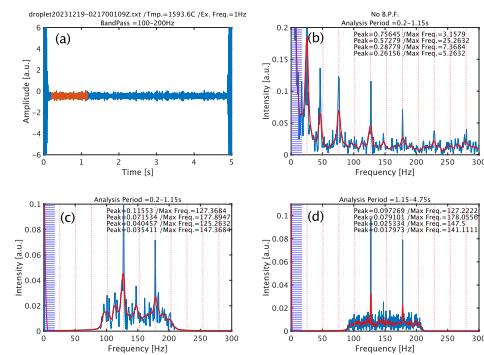


Fig.2 Data for a single flux9 droplet without drop-oscillation excitations:(a)Amplitude of shadow sensing data after band-pass filter with 100 - 200Hz. (b) Power spectrum by Fourier transform of 0.15 - 1.15s period without the band-pass filter. (c)Power spectrum of the same period as (b) after the band-pass filter. (d)Power spectrum of 1.25 - 4.75s period after band-pass filter.

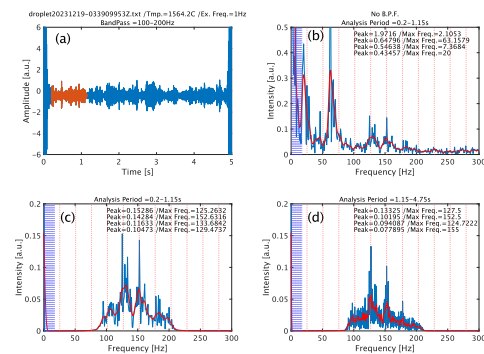


Fig.3 Data for a core-shell droplet by liquid Fe and molten oxide (flux9) without drop-oscillation excitations. (a)-(d) are the same as Fig.2.

3 溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴の表面振動

コア・シェル液滴（コア密度 ρ_i 、シェル密度 ρ_o 、コア半径 R_i 、シェル半径 R_o ）の表面振動の固有値は Saffren ら⁶⁾により以下ように得られている。

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{W}{J} K_{\pm}, \quad (1)$$

$$W = \sqrt{\frac{\sigma_o \sigma_i}{(R_o R_i)^3} \frac{(l-1)l(l+1)(l+2)}{(2l+1)\rho_o}}$$

$$J = (1 + \Delta\rho_o)(1 + \Delta\rho_i)\tau^{2l+1} - \frac{\Delta\rho_o \Delta\rho_i}{\tau^{2l+1}}.$$

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

シェル相の表面張力 σ_o 、界面張力 σ_i としている。式 (1) 中のパラメータは以下の通りである。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_o / \sigma_i}, \quad \tau = \sqrt{R_o / R_i},$$

$$\Delta\rho_i = \frac{(l+1)(\rho_i - \rho_o)}{(2l+1)\rho_o}, \quad \Delta\rho_o = \frac{l(\rho_o - \rho_i)}{(2l+1)\rho_o},$$

$$m_i = (1 + \Delta\rho_i)\tau^{2l+1} - \Delta\rho_i\tau^{-(2l+1)},$$

$$m_o = (1 + \Delta\rho_o)\tau^{2l+1} - \Delta\rho_o\tau^{-(2l+1)}.$$

(l は固有振動のモード数)

$l = 2$ の固有振動数が実際に液滴振動実験で得られる振動数で、Table1 に示した物性値を用いて溶融鉄・酸化物融体で得られる振動数を予測した。式 (1) では、パラメータとして界面張力比 σ 、液滴半径比 τ 、密度差比 m_o, m_i が有り様々な組合せになるため、エネルギー的に安定してコア・シェル液滴を形成する条件 $4\pi R_o^2 \sigma_o = 4\pi R_i \sigma_i$ を拘束条件とした。この条件を課すことで半径比 τ のみをパラメータとして固有振動数を求めることができる。

このようにして求めたコア・シェル液滴表面振動の固有振動数(固有周波数 $f_{\pm} = \omega_{\pm} \times 2\pi$ に変換)を Fig.3 に示す。この結果では、試料の初期半径比 ($\tau = 1.14, R_o/R_i = 1.3$) からプロットしている。(前回の実験で、半径比が時間とともに変化することも明らかになっているため半径比をパラメータとして固有振動数の推定をおこなった。) 式 (1) の解析解からもわかるように、半径比に対して f_- と f_+ の 1 組の固有周波数が存在する。Fig.4 に示した結果より、半径比 $\tau = 1.14$ の際には、 $l = 2$ の固有周波数が 110Hz と 205Hz の 1 組で存在することがわかる。この推算を基に、軌道上実験で得られた結果について、以下のような再検討をおこなった。

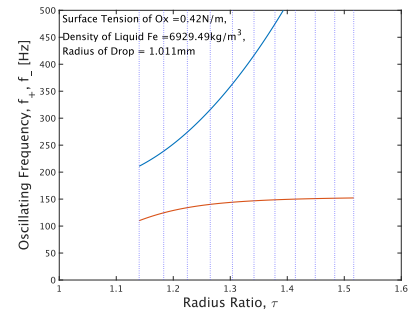


Fig.4 Estimated eigenvalues of surface oscillation of core-shell droplet with energetic constrained conditions of $4\pi R_o^2 \sigma_o = 4\pi R_i \sigma_i$.

Table 1 Density and surface tension of liquid Fe and molten oxide (flux9).

ρ_i [kg m ⁻³]	6.92×10^3 ⁷⁾
ρ_o [kg m ⁻³]	3.8×10^3
σ_o [N m ⁻¹]	0.42

4 溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴のシャドーセンシングデータの解析

ELF では液滴振動の固有振動数の 1/2 の周波数印加で液滴振動を励起する³⁾。このため、溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴試料でも上記で推算した値の 1/2 の周波数印加して液滴振動実験をおこなった。印加周波数を 60 ~ 170Hz に変化させて取得したシャドーセンシングデータに、100 ~ 300Hz のバンドパスフィルターをかけフーリエ変換をし得たパワースペクトルを求めた。このパワースペクトルについて印加周波数の 2 倍の周波数 $2f_{ap}$ でのパワースペクトル密度を $2f_{ap}$ に対してプロットした結果を Fig.5 に示す。Fig.5 においてパワースペクトル密度がピークとなる周波数が存在していることがわかるが、この周波数を含む周波数帯において最適化処理を施しローレンツ曲線でフィッティングした結果を併せて示している。この結果より、114Hz と 208Hz がローレンツ曲線のピークとなっていることがわかる。これは、それぞれの周波数が溶融鉄・酸化物融体からなるコア・シェル液滴表面振動の固有周波数の可能性を表している。コア・シェル液滴表面振動の固有周波数を推算した Fig.4 の結果と対応させると、半径比 $\tau = 1.14 \sim 1.18$ の範囲での固有周波数の組み合わせと一致している。数値シミュレーション⁸⁾では、液滴の変形を加えてから f_+ と f_- が同時に励起される結果となっていたが、今回の解析では別々の励起周波数印加で f_+ と f_- が現れている。これは前述したこの酸化物試料では、表面振動の振幅が小さいため f_+ と f_- が同時に現れていても、共振する周波数の振動のみ大きい振幅となり別々の励起周波数で観測されるのではないかと考えられる。

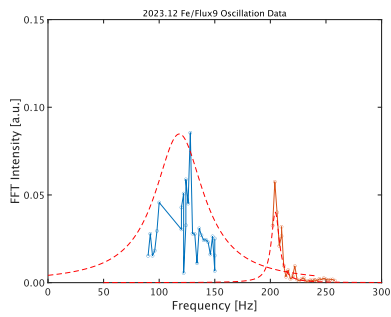


Fig.5 Distribution of power spectrum density at a specific excitation frequency. The graph also shows a fitting curve by the Lorentz function.

5 まとめ

ISS 搭載の ELF を用いて溶融鉄と酸化物融体によるコア・シェル液滴形成に成功したが、2023 年 12 月での軌道上実験において同一組成の酸化物を用いた溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴振動実験を複数回おこなった結果、このデータは液滴表面振動による光強度の時間変化を計測したものではないことが明らかとなった。測定に使用した酸化物融体は放射輝度が大きく、シャドーセンシングにおいてバックライト光との差が小さくなり表面振動の検出感度が悪くなってしまった。また、酸化物融体は半導体レーザーの波長の光の吸収が小さいことが予想され、半導体レーザーの反射が大きく、25.4Hz の制御間隔での半導体レーザーの反射光がシャドーセンシングデータに加わってしまう。このため、コア・シェル液滴に液滴振動を励起させた際、この半導体レーザーの反射光が表面振動で増幅されてコア・シェル液滴の表面振動のように観測されてしまう。さらに、酸化物の帯電は温度の影響を受けやすく、高温の融体状態では十分な電荷量を保持することが難しいことも影響している。電荷量が十分に確保できないため、液滴振動励起用の交流電場で十分な振幅の表面振動が得られず表面振動によるシャドーセンシングデータの変化より反射光の影響が大きくなってしまった。このような本実験での試料条件から、液滴振動実験データ解析の再検討をおこなった。溶融鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴の表面振動の固有振動数をコア・シェル液滴が安定に形成する条件 $4\pi R_0^2 \sigma_0 = 4\pi R_i^2 \sigma_i$ を拘束条件として半径比のみをパラメータとして求めた。このコア・シェル液滴表面振動の固有振動数の推算を基に液滴振動実験の解析をおこなった。ELF では液滴振動の固有振動数の 1/2 の周波数印加で液滴振動を励起するため、推算した固有振動の値の 1/2 の周波数印加して液滴振動実験をおこない解析をした。印加周波数を変化させて取得したシャドーセンシングデータに、バンドパスフィルターをかけフーリエ変換しパワースペクトルを求めた後、印加周波数の 2 倍の周波数のパワー

スペクトル密度の分布にローレンツ曲線でフィッティングしピーク周波数を求め、ピーク位置がコア・シェル液滴表面振動の固有周波数を推算した結果と一致することを確認した。今回の解析より、表面の帯電量が小さく表面振動振幅が小さい酸化物融体を用いたコア・シェル液滴の場合、2つの固有振動数に共振する交流振動をそれぞれ印加する必要があることが示唆された。

参考文献

- 1) H. Tamaru, T. Ishikawa, J.T. Okada, Y. Nakamura, H. Ohkuma, S. Yukizono, Y. Sakai, T. Takada; *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 32, 320104 (2015).
- 2) 渡邊匡人, 佐藤令奈, 田口正二郎, 高橋圭太, 石川毅彦, 小山千尋, 織田裕久, 伊藤剛; 宇宙環境利用シンポジウム (第 37 回), G-5(2023).
- 3) T. Ishikawa, C. Koyama, H. Oda, H. Saruwatari and P.-F. Paradis; *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 39, 390101 (2022).
- 4) S. Taguchi, H. Hasome, S. Shimizu, R. Ishiwata, R. Inoue, M. Yamada, M. Watanabe, T. Matsuhita, T. Ishikawa, H. Oda, C. Koyama and T. Ito; *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 40, 400101 (2023).
- 5) R. Sato, R. Ishiwata, S. Taguchi and M. Watanabe; *High Temperatures-High Pressures*, 52, 249 (2023)
- 6) M. Saffren, D.D. Ellmann and W.K. Rhim; *Proc. 2nd International colloquium on drops and bubbles, Monterey, USA*, 7, (1981).
- 7) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama; *J. Mater. Sci.*, 52, 9850 (2017).
- 8) E. Shoji, R. Takahashi, N. Ito, M. Kubo, T. Tsukada and M. Watanabe; *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 36, 360207 (2019).