

|||| 原著論文 ||||

航空機を用いた微小重力環境下における溶融金属/酸化物二重液滴形状の観察

小野寺 健太¹・田中 健大¹・石井 友梨香¹・山田 好一¹・錦織 創太²
後藤 弘樹²・渡邊 匠人¹・水野 章敏¹・田中 敏宏²

Observation of Core-shell Droplet Formation of Molten Metal and Oxide under Microgravity Conditions by Parabolic Flight Experiments

Kenta ONODERA¹, Kenta TANAKA¹, Yurika ISHII¹, Yoshikazu YAMADA¹, Sota NISHIKOORI², Hiroki GOTO², Masahito WATANABE¹, Akitoshi MIZUNO¹ and Toshihiro TANAKA²

Abstract

The formation and the oscillation behavior of the core-shell droplet are important for the investigation of the interfacial tension between two different liquids by the oscillating drop technique. On the basis of the oscillating drop technique, we are trying the measurements of the interfacial tension between molten steel and oxide (smelting slag and/or welding flux) in the International Space Station (ISS). For the ISS experiments, we must confirm the formation of core-shell shape droplet by molten steels and oxides under microgravity conditions. We observed the formation of core-shell droplet of Ag-B₂O₃ and Fe-welding fluxes of the ilmenite type in the short-time microgravity experiments by the parabolic flight. On the other hand, for Fe-smelting slag we cannot observe the formation of the core-shell droplet. For the case of Fe-ilmenite flux, we can observe two independent peaks from FFT analysis. In the report, we describe the details of parabolic flight experiments and also discuss the conditions of interfacial tension measurements using core-shell droplet under microgravity condition.

Keyword(s): Interfacial tension, Electromagnetic levitation, Core-shell droplet, Parabolic flight, Microgravity

Received 6 Sept. 2015, accepted 9 Oct. 2015, published 31 Oct. 2015

1. はじめに

国際宇宙ステーション（ISS）において無容器浮遊法の1つである静電浮遊装置（Electrostatic Levitation Furnace, ELF）¹⁾を用いて、スラグ・フラックス/溶鋼などの酸化物/金属融体界面現象を融体熱物性と界面エネルギーの観点から解明することを目指した研究の準備が進んでいる²⁾。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³⁾、重要とされている。特に鋼をスラブとして連続凝固させる連続鋳造プロセスでは、溶融鉄の周りを酸化物融体（モールドフラックス）で囲み溶融鉄を薄く伸ばしながら冷却していくため、モールドフラックス/溶融鉄の界面制御が重要である。また、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形

状制御をおこなうため、ここでも酸化物融体と溶融鉄界面制御が重要となる。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/溶融鉄の界面張力を得ることが鉄鋼プロセスの現場では必要とされている。従来は、X線透過法^{4, 5)}を用いて酸化物融体内に溶融鉄を設置し、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。この手法では容器の制約から、鉄鋼の融点近傍のみ（1800 K）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はできなかった。そこで無容器浮遊法を用いて非接触で界面張力測定がおこなえれば、不純物の影響を排除した測定ができる、さらに界面張力の温度変化も測定が可能となる。ISSでおこなう研究では、混合しない二つの液体が微小重力下では二重液滴になることを利用し、その表面振動から界面張力を求めることを計画している。二重液滴の表面振動は、Saffrenら⁶⁾の解析により以下

1 学習院大学理学部 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1
Faculty of Science, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Tokyo 171-8588, Japan.

2 大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.
(E-mail: masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp)

の 2 つの振動数で振動することが報告されている。

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

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

$$\frac{W}{J} = \frac{\omega_0^2 \tau^8}{\sigma} \frac{1}{(1 + \Delta \rho_i) \tau^{10} + \frac{2}{3} \Delta \rho_i} \quad (3)$$

ここで $m_i, m_o, \tau, \sigma, \omega_0^2, \Delta \rho_i$ は

$$m_i = \frac{3}{5} \tau^5 + \frac{2}{5} \tau^{-5} \quad (4)$$

$$m_o = (1 + \Delta \rho_i) \tau^5 - \Delta \rho_i \tau^{-5}$$

$$\tau = \sqrt{\frac{R_o}{R_i}} \quad (5)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma_{12}}} \quad (6)$$

$$\omega_0^2 = \frac{8\sigma_0}{\rho_o R_o^3} \quad (7)$$

$$\Delta \rho_i = \frac{3(\rho_i - \rho_o)}{5} \quad (8)$$

で表され、 R_o, ρ_o は外殻の平衡半径および密度、 R_i, ρ_i は内殻の平衡半径および密度である。つまり、試料寸法と密度、表面張力が既知であれば、コア・シェル形状の二重液滴の表面振動から得る 2 つの振動周波数 ω_+ および ω_- によって界面張力を算出できる。そこで我々は式(1)-(8)を用いて、ISS 内の ELF を用いて酸化物融体に内包された溶融鉄の二重試料の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計画である²⁾。しかし、酸化物融体に内包された溶融鉄のような密度の大きく異なる試料による二重液滴を地上で形

成するのは重力の影響のため困難である。さらに、二重液滴形成の困難さから液滴の表面振動から界面張力を求める手法を検証することも難しい。最近、Egry ら⁷⁾は二相分離系合金の Cu-Co を TEXUS ロケットによる微小重力環境（以下 μG ）において電磁浮遊させることにより Co-rich 相と Cu-rich 相に相分離した二重液滴の形成および液滴振動の計測に成功した。そして、二重液滴の表面振動の式(1)-(8)を密度差がないと仮定し界面張力を算出している。

本研究では航空機を用いた短時間微小重力実験で酸化物と金属の二重液滴形成の確認をおこなった。なお、ISS 実験では静電浮遊法を用いるのに対し、本研究では試料保持方法に電磁浮遊法を採用した。これは加熱・保持が比較的簡単に行なえ、かつこれまでの微小重力実験での実績により、この手法を採用した。以下では、航空機による短時間 μG での実験について詳細に報告し、①二重液滴形状を得ること、②液滴振動の二つのピークを得ること、以上の二つの事項に関して確認をおこなった。

2. 実験方法

2.1 小型電磁浮遊炉

航空機での短時間 μG で金属/酸化物の二重液滴形成を観察するため、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）を作製した（Fig. 1）。過去に我々が使用していた PFLEX-I⁸⁾では実験用ラックを 4 つ必要としたが、今回作製した PFLEX-II はラック 2 つに収まるように小型化した。その際、コイル巻数を最小限にし、

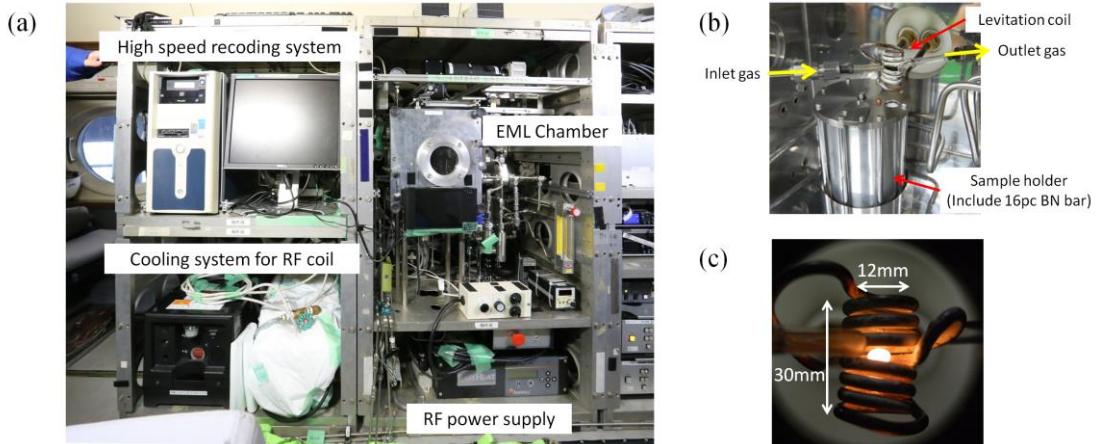


Fig. 1 (a) Whole photo of PFLEX Furnace (b) Schematic of inside EML chamber (c) Levitation coil of PFLEX

冷却用昇圧ポンプを搭載しないことで小型化を実現した。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 製試料台を零圧気ガス制御可能な 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試料形状と温度を計測できる。それにより高周波コイル内で浮遊した試料は高速度カメラ (Photron 社製 FASTCAM-512PCI) で観察し、同時に二色放射温度計 (CHINO 社製 IR-FAQHSL) を用いて試料上部温度の測定ができる。溶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^{9, 10)}、チャンバー内の酸素分圧をジルコニア式酸素計 (第一熱研社製 TB-II F-S) によって測定した。なお、酸素分圧を測定するためにガスフローさせる必要があり、チャンバー内を加圧状態にすることで強制的にガスフローをおこない酸素計にガスを供給して酸素分圧を計測した。

2.2 試料作製

本実験では **Table 1** に示すような金属と酸化物の組み合わせの試料を作成し、質量比 $m_{\text{metal}}/m_{\text{oxide}}$ が 1.8~3.3 程度の範囲で実験をおこなった。これは酸化物の密度を 3000 kg/m^3 、鉄の密度を 7000 kg/m^3 とした時、二重液滴形成時に外殻と内殻の半径比 R_o/R_i が約 1.2~1.3 に相当する。ただし、パラボリックフライトにおける μG 突入前の加熱シーケンスにおいて、金属と酸化物を合体させることは困難であると予想された。そのため、それぞれを合体させた試料を用意した (**Fig. 2**)。**Fig. 2** の(A)と(C)は試料作成時に電磁浮遊法を用いたため、重さの違いで金属試料を酸化物で完全に覆った試料を作成できなかった。このため、(A)と(C)は下半球のみに酸化物試料が付着している雪だるま形状の試料である。一方、(B)は市販の溶接棒（鉄ロッドの周りに酸化物粉末を付着させた棒状のもの）から短く切り出したものである。

(A) Ag / B_2O_3 試料

最初の航空機実験では鉄/酸化物の二重液滴のモデル試料として内殻の金属試料を Ag、外殻の酸化物として B_2O_3 を使用した。Ag は電気伝導度が高く航空機での短時間 μG でも容易に電磁浮遊で融解しやすい。また B_2O_3 は融点が 723 K と低融点なので Ag が溶融すれば確実に融解するので、短時間の μG でも二重液滴を形成できると期待しこの組み合わせを選択した。

(B) Fe / IL flux

この試料は、市販されている被覆アーカ溶接棒を用い、

Table 1 Mass of metal/oxide Samples for parabolic flight. Mass of oxide was calculated from difference between total and metal.

| Metal | $m_{\text{metal}}(\text{g})$ | Oxide | $m_{\text{oxide}}(\text{g})$ |
|-------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| (A) | Ag | B_2O_3 | 0.10 |
| (B) | Fe | IL flux | 0.26 |
| (C) | Fe | Slag | 0.25 |

IL flux: ilmenite type welding flux, Slag: smelting slag

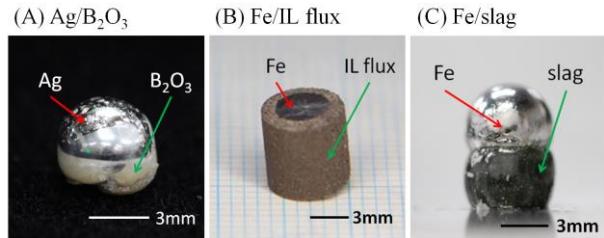


Fig. 2 Flight sample of metal/oxide sample before levitated.

電磁浮遊装置の BN 試料台に装填可能にするために 6.6mm の長さに切断して使用した。被覆アーカ溶接棒は芯材の Fe の周りに酸化物粉末を圧粉体として付着させたものである。酸化物はイルミナイト系フラックスと呼ばれるもので、 Fe_2O_3 と TiO_2 を多く含む $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 基の酸化物である。

(C) Fe / slag

酸化物として用いたスラグ試料は精錬スラグとして知られる 40mass% SiO_2 -40mass% CaO -20mass% Al_2O_3 をベースとし、ELF での加熱過程におけるレーザー吸収を考慮して 1wt % の Fe_2O_3 と TiO_2 を添加した組成を試薬から調合したものである。この Fe_2O_3 と TiO_2 の添加は密度、表面張力、粘性には影響を与えない。

2.3 地上での電磁浮遊実験

まず予備実験として、試料を地上の電磁浮遊炉で浮遊させた様子を **Fig. 3** に示す。電磁浮遊法では電磁力が金属のみに作用するため、酸化物は金属液滴を内包

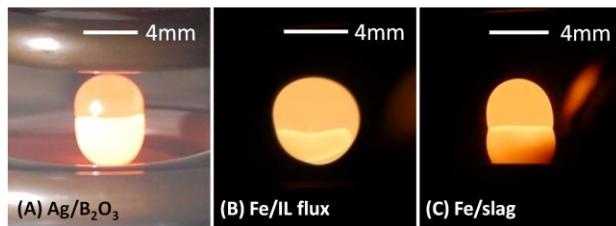


Fig. 3 Side views of electromagnetically levitated metal/oxide sample at 1G condition. Oxide part becomes bright due to its higher emissivity.

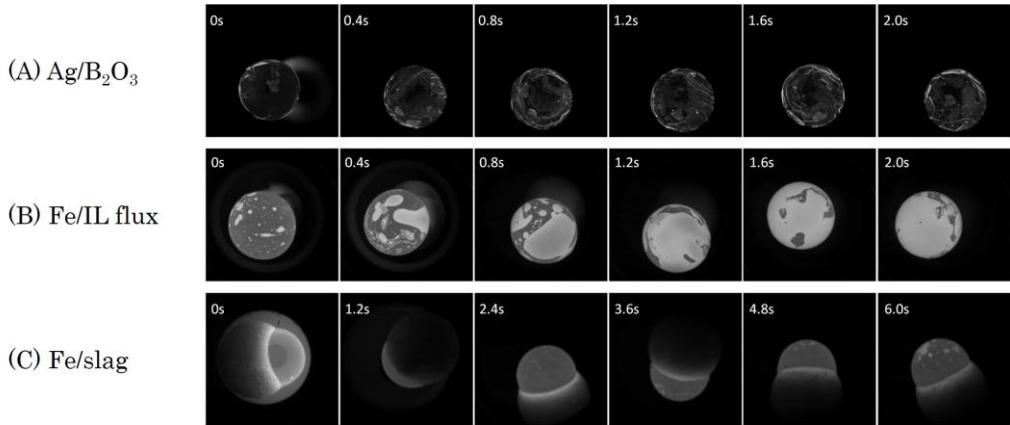


Fig. 4 Top views of electromagnetically levitated metal/oxide sample under μG condition.

せず垂れ下がってしまうことが確認された。

2.4 航空機による微小重力実験

パラボリックフライトにおける電磁浮遊実験は μG 突入前の重力変化があるため、地上での電磁浮遊実験の加熱シーケンスとは異なる。G-II 型機における放物線飛行での航空機の機首上げ時の加重力時には 1.8 G 程度が試料に作用するが⁸⁾、今回使用した小型電磁浮遊炉では出力が小さいため、この加重力状態では試料を浮遊保持することができない。また、 μG における試料浮遊位置は高周波加熱による十分な加熱を得ることができなくなると予想された。そこで、 μG 突入前より試料の高周波加熱を行い、 μG 突入直前に高周波電源の出力を最大とすることで試料を溶融浮遊させることとした。試料浮遊後、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試料上部を観察した。

3. 実験結果と考察

観察結果を **Fig. 4** に示す。Ag/B₂O₃ 試料および Fe/IL flux 試料において溶融酸化物が金属融体を徐々に包んでいく様子を確認できた。(放射率の違いから白く見える部分が酸化物融体で、暗い部分が金属融体である。)しかし、溶融した酸化物の大部分は加重力状態の際に BN 試料台に付着し取り残されてしまい、十分な量が金属に付着していなかった。結果として液滴外殻部の酸化物層の厚さは当初想定していた値よりも薄くなってしまった。また、Fe/IL flux 試料に関しては一様に酸化物層を形成したのに対し、Ag/B₂O₃ 試料では酸化物の断片化が起こってしまった。これは B₂O₃ の付着量が少なかつたのに加えて B₂O₃ の温度が融点からかなり高温であったため表面張力と粘性が低下しており Ag 表面のマランゴニ対流による流されてしまい結合せず断

片化してしまったと考えられる。しかし、これらの結果より微小重力下では、酸化物融体が金属融体を覆い二重液滴の形成が可能であることが確認できた。一方、**Fig. 4(C)** に示すように Fe/slag 試料では溶融酸化物は溶融金属を内包せず、だるま状になってしまった。これは前報で中本ら¹¹⁾が報告していたように Fe と精錬スラグの組み合わせではスラグはメタルを完全に包まなかつたことと類似する。この現象については、界面張力と 2 つの液体の表面張力から全表面積と 2 液体間の界面積による全界面自由エネルギーにより、2 つの液体が接触したときの安定形状が決まるところから考えられた¹²⁾。今回の航空機実験で得られた **Fig. 4(B)** の結果は、この全界面自由エネルギーによる安定形状を観察したと考えられる。この結果より、溶融鉄に対して濡れ性が良い溶融スラグでも、体積比や界面張力の大きさによって被覆運動の違いが起こることが明らかとなつた。これは、ISS での二重液滴実験に用いる試料選

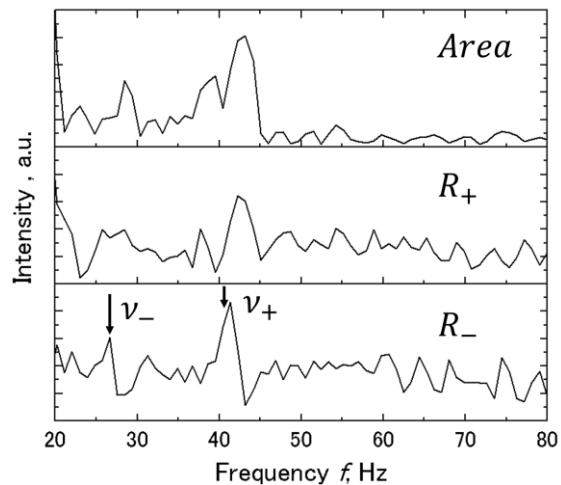


Fig. 5 Frequency spectrum of surface oscillation of core-shell droplet.

定に有効な情報である。

次に二重液滴を得られた Fe/IL flux の表面振動を解析した。今回得られた試料画像から液滴断面積Area, X 軸と Y 軸方向の半径長さ R_X, R_Y の和 R_+ と差 R_- の時間変化を抽出し、高速フーリエ変換によって得られた周波数スペクトルを Fig. 5 に示す。式(1)-(3)が示す、2つの振動周波数 $\omega_{\pm}(=2\pi\nu_{\pm})$ を得ることができ、それぞれ $\nu_+ = 41.1\text{Hz}$ と $\nu_- = 26.2\text{Hz}$ が得られた。しかし航空機実験による短時間 μG では液滴振動の計測時間が短く、ピーク強度は小さい結果となった。しかし、ISS での長時間 μG においては、鮮明なピークが得られることが期待される。Figure 5 に示した2つのピーク振動数から式(1)-(8)を用いて界面張力が算出できるが、今回の実験では試料の回収ができず、Fe の周りを取り囲んだ IL flux の量が不明であった。そのため、式(5)の内外半径比をもとめることができず、界面張力を算出することができなかった。また Fe の量は既知なので Fig. 4(B) に示した画像から液滴の外径を得て内外半径比を推定できるが、Fe を取り囲んだ IL flux が非常に薄く得られた画像の精度からは半径比を求めて界面張力を算出することは断念した。これは、式(1)-(8)により得られる2つの振動数を決めるパラメーターのうち、式(5)の内外半径比が最も敏感に振動数を変化させるため、半径比を正確に求めなければ界面張力を正しく算出できないためである。このことも今回の航空機実験の結果を得て得られたものであり、ISS 実験での試料作成に重要な情報となった。

4. 結論

本研究は微小重力環境で溶融金属/溶融酸化物からなる二重液滴形状の形成挙動を明らかにすることを目的とし、航空機の放物飛行による微小重力環境を用いて3種類の金属/酸化物試料を浮遊・溶融する実験をおこない、以下の結果を得た。

- (1) 短時間微小重力環境において金属/酸化物の二重液滴形状を形成する事が、Ag/B₂O₃, Fe/IL flux の2種類において確認することができた。
- (2) Fe/slag のようなスラグ量や界面張力によっては微小重力環境を用いても二重液滴を形成しないことがわ

かった。

(3) Fe/IL flux の表面振動を解析した結果、Saffren らによる二重液滴の表面振動の解析解の2つの周波数ピークを観測することができた。

謝辞

本研究は、平成24年度「きぼう」利用選定テーマ「静電浮遊法を用いた鉄鋼精錬プロセスの基礎研究～高温融体の熱物性と界面現象～」の軌道実験準備として実施されたものであり、関係各位に感謝いたします。また、航空機実験にご協力いただいた千葉工業大学 小澤俊平 准教授、工藤裕氏、西村大氏ならびにダイヤモンドエアサービス（株）の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Tamaru, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Nakamura, H. Ohkuma, S. Yukizono, Y. Sakai and T. Takada: Int. J. Microgravity Appl., **32** (2015) 320104 (in Japanese).
- 2) M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno: Int. J. Microgravity Appl., **32** (2015) 320102 (in Japanese).
- 3) K. Ogino: Kouon Kaimen Kagaku, Agne Gijutsu Center Inc., Tokyo, 2008 (in Japanese).
- 4) H. Sun, R. Ito, K. Nakashima and K. Mori: Tetsu-to-Hagane, **81** (1995) 888 (in Japanese).
- 5) H. Sun, N. Yoneda, K. Nakashima and K. Mori: Tetsu-to-Hagane, **83** (1997) 1 (in Japanese).
- 6) M. Saffren, D. Ellmann and W.-K. Rhim: Proceedings of the 2nd International Colloquium on Drops and Bubbles, **82-7**, Monterey, United States, Nov. 1981, 7.
- 7) I. Egry, L. Ratke, M. Kolbe, D. Chatain, S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson and N. Pryds: J. Mater. Sci., **45** (2010) 1979.
- 8) S. Ozawa, M. Watanabe, Y. Kiyamura, K. Morohoshi, T. Aoyagi, M. Tanno, T. Matsumoto, M. Adachi, A. Mizuno, H. Fujino and T. Hibiya: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., **27** (2010) 215.
- 9) K. Morohoshi, S. Ozawa, T. Tagawa and T. Hibiya: J. Jpn. Inst. Met., **72** (2008) 708 (in Japanese).
- 10) K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki and H. Fukuyama: ISIJ Int., **51** (2011) 1580.
- 11) M. Nakamoto, H. Goto, M. Suzuki and T. Tanaka: Int. J. Microgravity Sci. Appl., **32** (2015) 320103 (in Japanese).
- 12) H. Goto, S. Nishikori, M. Nakamoto, M. Suzuki, T. Tanaka and M. Watanabe: Proceedings of the 36th Japan Symposium on Thermophysical Properties, Sendai, Japan, Oct. 19-21 2015.