

ISS での複合液滴振動法による溶融スラグ／溶融鉄界面張力測定条件の 数値的評価

庄司 衛太¹・高橋 龍司¹・伊藤 那央人¹・久保 正樹¹・塚田 隆夫¹・渡邊 匡人²

Numerical Evaluation for Measurement Conditions of Interfacial Tension between Molten Slag and Molten Iron by Oscillating Drop Technique in ISS

Eita SHOJI¹, Ryuji TAKAHASHI¹, Naoto ITO¹,
Masaki KUBO¹, Takao TSUKADA¹ and Masahito WATANABE²

Abstract

Measurement of interfacial tension between molten slag and molten iron under microgravity in the International Space Station (ISS) is planned. An oscillating drop technique, in which interfacial tension is determined from the oscillation frequency of a levitated compound droplet, with an electrostatic levitator is going to be used in the interfacial tension measurement. In our previous work, a numerical model to simulate the oscillation behavior of a compound droplet was developed, and the effects of viscosity and radius ratios of shell to core phases in the droplet on the oscillation frequencies were investigated. However, the previous study used assumed values as physical properties of samples because of the insufficient data. In addition, the effect of temperature, which is one of the experimental conditions, was not investigated. Therefore, the objective of this work is to present proper experimental conditions in the ISS including the temperature and the radius ratio by numerical simulation with actually measured properties of samples. The first conclusion of this work is that the appropriate radius ratio is 1.2–1.4 depending on the experimental conditions. The second one is that all the measured interfacial tensions show low relative errors less than 10%, although the interfacial tension cannot be obtained under comparatively lower temperature, i.e., for higher viscous molten slag.

Keyword(s): Interfacial tension, Oscillating drop technique, Numerical simulation, Compound droplet, Microgravity

Received 21 December 2018, Accepted 10 April 2019, Published 30 April 2019

1. はじめに

鉄鋼製錬プロセスにおいては多くの場合、溶銑や溶鋼は溶融スラグと共存し界面を形成するため、プロセスおよび製品の品質の制御に当っては、溶融スラグ／溶鋼間の界面現象の理解、ひいては界面現象の基礎物性である高精度な界面張力の獲得が不可欠である。しかし、溶融スラグや溶鋼は高温かつ高い反応性を有するため、容器を使用する従来の手法による測定では、容器や測定機器との接触・反応による汚染を回避できず、界面張力の高精度な測定は困難であった。このような背景から、鉄鋼プロセスの溶融スラグ／溶鋼の界面現象に関わる知見獲得のために、国際宇宙

ステーション (ISS) の微小重力環境を利用した溶融スラグ／溶融鉄の界面張力測定実験が計画された¹⁾。ISSにおける界面張力測定実験では、無容器プロセスである静電浮遊技術を利用し、溶融スラグ (シェル相)／溶融鉄 (コア相) からなる複合液滴を浮遊・振動させ、その振動周波数から Saffren の理論²⁾を応用した Egry らの複合液滴振動法^{3) 4)}を用いることにより界面張力を求める。しかし、Saffren の理論では、非粘性のコア相とシェル相を仮定しているため、溶融スラグのような高粘性流体への適用に関しては未解明な部分が多く、測定条件によっては本手法により界面張力が得られない可能性がある。そこで、著者らのグループは、ISS での溶融スラグ／溶融鉄界面張力の測

1 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

Department of Chemical Engineering, Tohoku University, 6-6-07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan.

2 学習院大学理学部物理学科 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

Department of Physics, Gakushuin University, 1-5-1, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8588, Japan.

(E-mail: eita.shoji@tohoku.ac.jp)

定における適切な実験条件の探索を目的として、複合液滴振動法に関する数値シミュレーション技術を確立し、各種測定条件における測定精度の評価を行った⁵⁾。具体的には、複合液滴振動法による界面張力の測定精度に及ぼす初期液滴形状、シェル相／コア相粘度比、シェル相／コア相半径比の影響を検討した。しかし、熔融スラグの熱物性値の不足から、ISS で使用する熔融スラグの熱物性値とは異なる値を仮定し、粘度も比較的低い値を用いていた。また、ISS における界面張力測定実験では、温度依存性を測定する予定であるが、熔融スラグの粘度が大きな負の温度依存性を示すことを考慮すると、界面張力測定に及ぼす温度条件の影響の調査も不可欠である。そこで本研究では、最近 ISS で使用する各種熔融スラグの熱物性値（界面張力は除く）が測定されたことを踏まえ^{6) 7) 8)}、これら実測値を用いて、複合液滴の振動挙動に及ぼすシェル相／コア相半径比および測定温度条件の影響について数値シミュレーションを行うとともに、ISS での熔融スラグ／熔融鉄界面張力の測定条件の評価を行った。

2. 解析手法

2.1 複合液滴振動の数値シミュレーション手法

複合液滴の振動に関する数値シミュレーション手法および得られた液滴振動から界面張力を算出する手法は上野らの手法⁵⁾と同様であるため、本報では簡潔に示す。

Figure 1 に解析に用いた計算モデルを示す。解析においては二次モードの振動であると仮定し、系は軸対称、 $z=0$ の平面に対して鏡像対称を仮定した。また、 $r=r_0$ および $z=z_0$ における境界条件は slip 境界とした。シェル相/コア相界面およびシェル相/気相界面の形状を追跡するために解析法として VOF (Volume of Fluid) 法を使用した。VOF 法を使用した場合の支配方程式を以下に示す。

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\nabla P + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) + \mathbf{F}_\sigma \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{U}) = 0 \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{U} [m/s] は速度ベクトル、 ρ [kg/m³] は密度、 P [Pa] は圧力、 t [s] は時間、 μ [Pa·s] は粘度であり、 α は解析領域に占める各相、すなわちコア相（熔融鉄）、シェル相（熔融スラグ）、気相の体積分率 ($0 < \alpha < 1$) として定義される VOF 関数である。また、CSF (Continuum Surface Force) モデル⁹⁾を用い、界面張力あるいは表面張力の影響を(2)式の体積力 \mathbf{F}_σ [N/m³] として考慮した。初期条件として、複合

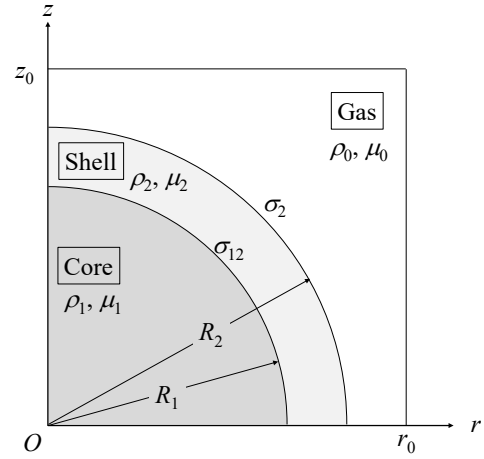


Fig.1 Coordinate system in numerical simulation.

液滴は静止状態 ($\mathbf{U}=0$) とし、シェル相／コア相界面およびシェル相表面形状は、振動を誘起するために楕円形とした。

本研究では、有限体積法に基づいたオープンソースの流体解析ツールボックス OpenFOAM (version 2.2.x) 内の三相以上の混相流に対応可能な multiphaseInterFoam ソルバーを使用した。ここで、時間微分項の解法には Euler 法を、 α の移流方程式の解法には TVD 法を使用し、制限関数として van Leer 法を適用した。以上の数値シミュレーションから得られたシェル相表面の振動に対して Fast Fourier Transform (FFT) 解析を行い、特徴的な二つのピーク周波数 (ω_+ および ω_-) から Egry らの複合液滴振動法^{3) 4)}に基づき、熔融スラグ（シェル相）／熔融鉄（コア相）界面張力を得た。

2.2 解析条件および物性値

本解析に用いた幾何学パラメータを **Table 1** に示す。上野ら⁵⁾の解析と同様に、複合液滴の平衡半径は、ISS での実験で使用される試料の半径に近い 0.988 mm、解析領域は $r_0 = z_0 = 1.4$ mm とした。また振動を誘起するために必要なコア相とシェル相の初期形状 (b/a_i) は 1.20 とした。ここで、 a [m] と b [m] はそれぞれ液滴の z 軸長と r 軸長であり、添え字の i が 1 はコア相、2 はシェル相を示す。

OpenFOAM の multiphaseInterFoam ソルバーでは、VOF 関数 α の数値拡散を抑制するために、(3)式に対して界

Table 1 Geometric parameters of numerical simulation.

Equilibrium radius R_2 , mm	0.988
Calculation domain size r_0 and z_0 , mm	1.4
Initial droplet shape (b/a_i), -	1.20
The number of mesh, -	200×200

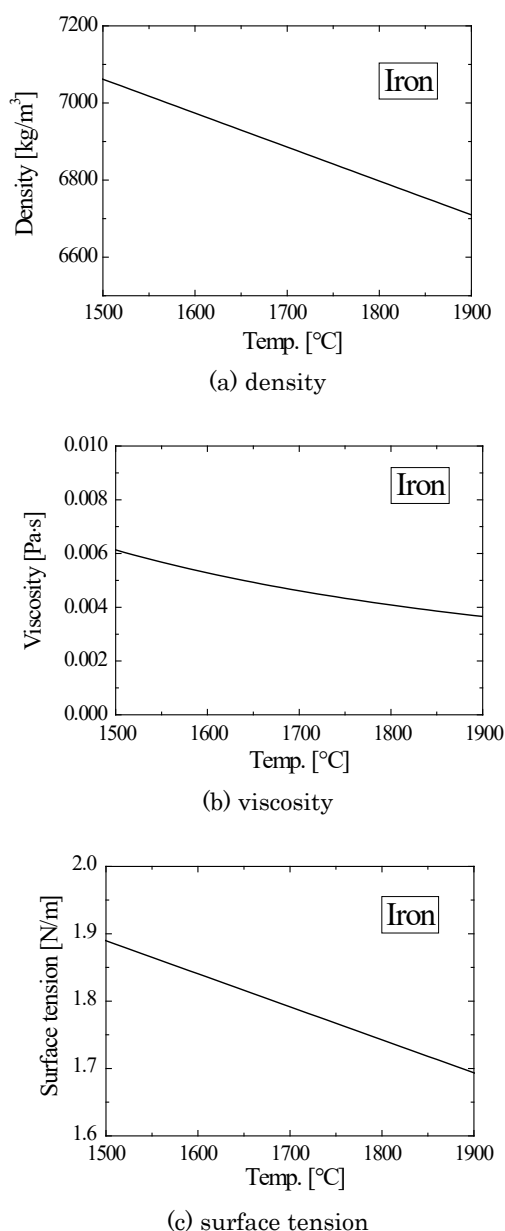


Fig. 2 Density, viscosity, and surface tension of molten iron. ¹⁰⁾

Table 2 Composition of samples, at%.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	TiO ₂	FeO
Slag1	10.0	40.0	50.0	0.0	0.0	0.0
Slag2	10.0	35.0	55.0	0.0	0.0	0.0
Slag3	10.0	30.0	60.0	0.0	0.0	0.0
Slag4	14.0	36.0	50.0	0.0	0.0	0.0
Flux1	25.0	0.0	7.0	23.0	18.0	27.0
Flux2	25.0	0.0	7.0	20.0	18.0	30.0

面への圧縮項を導入した式を通常使用するが、本研究では上野ら⁵⁾の検討結果に従い、この項をゼロとした。メッシュは r および z 方向に 200×200 の等分割メッシュ、タイムステップは 10^{-7} sとした。

Figure 2にコア相の熔融鉄の密度、粘度、表面張力の温度依存性を示す¹⁰⁾。一方、シェル相の熔融スラグとしては、ISSでの実験に使用される試料の中から、高炉系スラグであるSiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグを4種類(Slag1, Slag2, Slag3, Slag4)、および溶接用イルミナイト系フラックスを2種類(Flux1, Flux2)選択した。**Table 2**にそれぞれの組成を示す。また、各熔融スラグの密度、粘度、表面張力はガス浮遊法により最近測定した値を用いた⁶⁻⁸⁾。ただし、Flux1の密度測定は行われていなかったため、組成がFlux2と類似していることを考慮し、Flux2の密度を与えた。**Figure 3**に各熔融スラグの密度、粘度、表面張力および熔融鉄との界面張力の温度依存性に関する実験データの回帰曲線をそれぞれ示す。一般に液体の表面張力は負の温度依存性を示すが、**Fig. 3**に示すように一部の熔融スラグの表面張力は正の温度依存性を示している。この表面張力の温度依存性が正になる傾向は、MukaiらによるSiO₂-Al₂O₃-CaO系熔融スラグの表面張力測定においても報告されている¹¹⁾。Mukaiらはその要因について、大部分のAl³⁺イオンがSi⁴⁺イオンと同様に酸素4配位構造をとり、大きなアルミノケイ酸陰イオンを形成し、そのアルミノケイ酸陰イオンが温度上昇に伴って切断されるからであると考察している。また、熔融スラグ/熔融鉄界面張力については、地上での測定が不可能なため、熔融スラグと熔融鉄の表面張力の差として与えた。気相の熱物性値については、実験中の気相の温度変化の影響は無いものと考え、20°Cの乾燥空気の物性値(密度 $\rho_0 = 1.21$ kg/m³, 粘度 $\mu_0 = 18.2$ μ Pa·s)を与えた¹²⁾。

3. 結果と考察

解析例として、**Fig. 4**にシェル相の振動挙動を、**Fig. 5**にそのFFT解析結果をそれぞれ示す。ここで、対象試料はSiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグの中で最も粘性が大きいSlag1と、イルミナイト系フラックスのFlux2とし、いずれのシェル相/コア相半径比 R_2/R_1 も、上野ら⁵⁾の結果に基づきISS用試料として予定されている1.3である。温度は、測定温度条件の最小値となる鉄の融点1536°Cに加え、Slag1およびFlux2においてそれぞれ2100°Cおよび1900°Cである。

Figure 4に示されるSlag1の振動挙動では、1536°Cの振幅減衰率は2100°Cより大きく、およそ0.05 sで振動がほぼ停止している。この減衰率の相違は、**Fig. 5**のFFT解析結果のピーク値にも現れており、1536°Cの低周波側

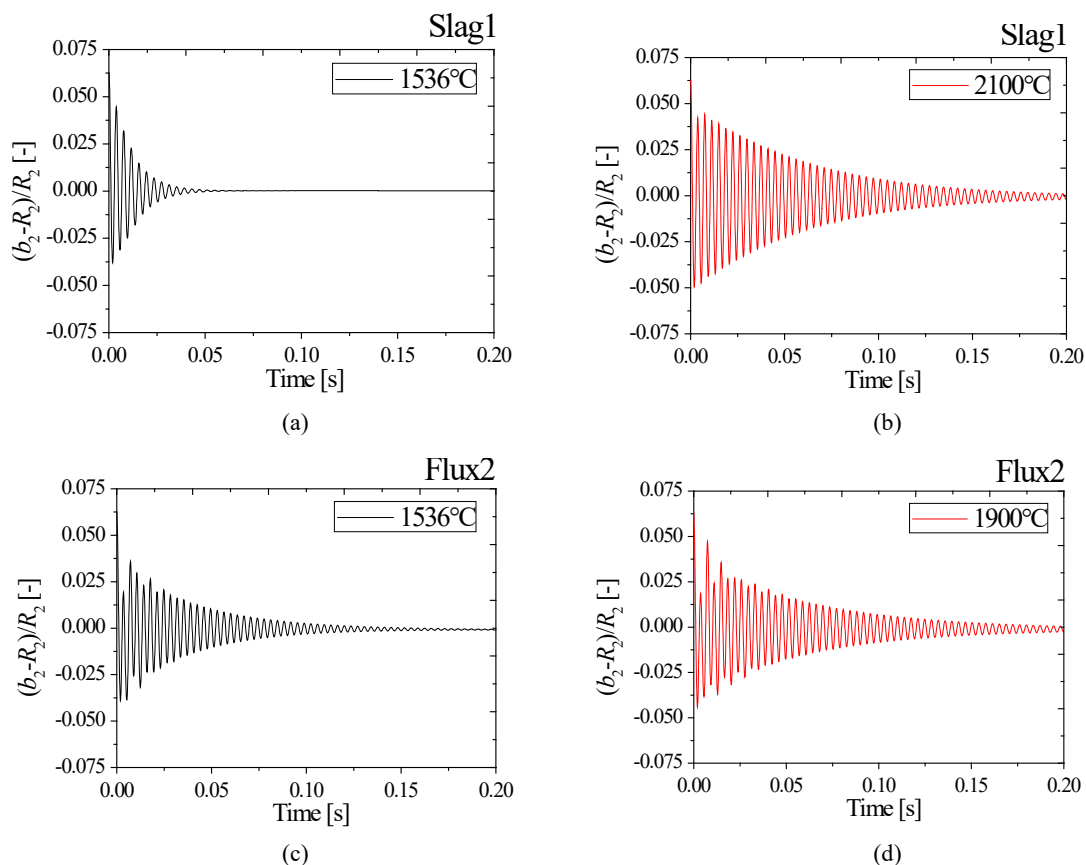


Fig. 4 Oscillation behavior of shell phase of Slag1 at (a) 1536°C and (b) 2100°C and Flux2 at (c) 1536°C and (d) 1900°C.

(ω) のピークが確認できない。Flux2 でも 1900°C に比べて 1536°Cの方が減衰率は大きいですが、両温度ともに比較的長い時間振動が継続しており、またシェル相表面の振動に対するシェル相／コア相界面の振動の影響がはっきりと現われ、結果として Fig. 5 に示すように明瞭な二つのピーク (ω_+ および ω_-) が確認された。以上の結果から、低温度、すなわち粘性が大きい条件においては、低周波側のピークが確認できない可能性が示唆された。そこで、本研究では低周波側のピークの左右で最小値を取る点を結んだラインをベースラインと規定し、ベースラインとピーク強度の差が 0.05 以下となる条件では実際の ISS において測定不可と仮定した。

3.1 シェル相／コア相半径比の影響

ISS で実際に使用される溶融スラグの熱物性値を使用し、複合液滴の振動挙動に及ぼすシェル相／コア相半径比 R_2/R_1 の影響を解析した。上野ら⁵⁾の研究結果から、既に 1.3 が適切と結論付けられているが、実際の溶融スラグの

熱物性値を使用することにより、これを確認することは重要である。そこで、複合液滴のシェル相／コア相半径比を 1.2, 1.3, 1.33, 1.4, 1.5, 1.8 とし、対象試料として $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグでは最も粘性が大きい Slag1 および最も粘性が小さい Slag2 を選択した。温度条件の影響に関する詳細は 3.2 項において述べるが、3. の解析例で述べたように低温側では測定不可となる可能性があるため、ここでは温度 2100°C における半径比の影響についての結果を示す。また、イルミナイト系フラックスについては Flux2 を選択し、1536°C (鉄の融点), 1700°C, 1900°C の解析結果を示す。

Slag1, Slag2 および Flux2 と溶融鉄との界面張力の測定誤差評価の結果をそれぞれ Fig. 6 に示す。ここで、数値シミュレーションによるシェル相表面の振動挙動の FFT 解析結果 (Fig. 5) を複合液滴振動法³⁾⁴⁾に適用して得られたシェル相／コア相界面張力を $\sigma_{2,\text{num}}$ (測定値に相当)、数値シミュレーションの界面張力の入力値を σ_2 (真値に相当) とし、両者の相対誤差を $(\sigma_{2,\text{num}} - \sigma_2)/\sigma_2$ により評価した。

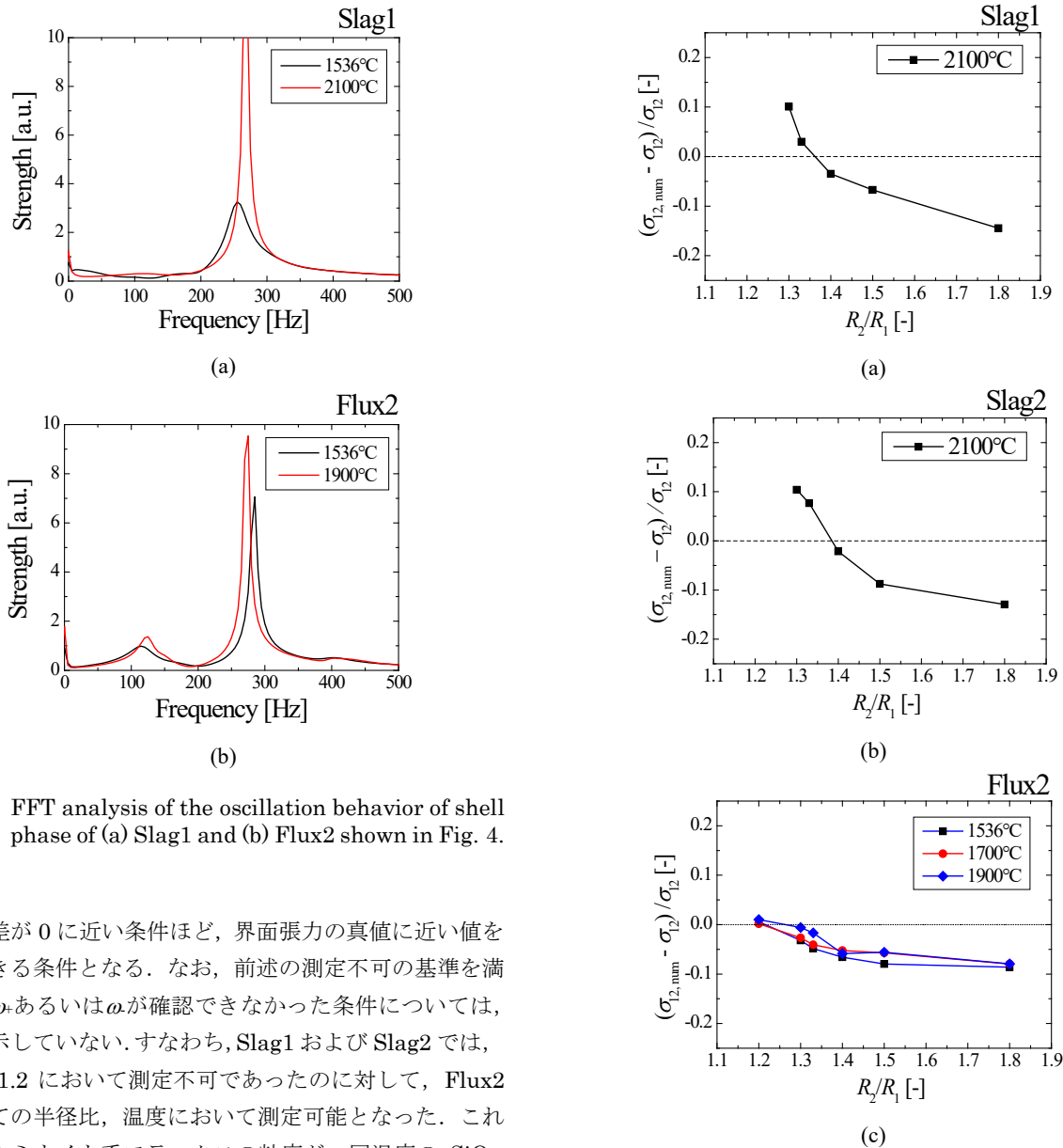


Fig. 5 FFT analysis of the oscillation behavior of shell phase of (a) Slag1 and (b) Flux2 shown in Fig. 4.

相対誤差が0に近い条件ほど、界面張力の真値に近い値を測定できる条件となる。なお、前述の測定不可の基準を満たし、 ω あるいは ω が確認できなかった条件については、結果を示していない。すなわち、Slag1 および Slag2 では、半径比 1.2 において測定不可であったのに対して、Flux2 では全ての半径比、温度において測定可能となった。これは、イルミナイト系フラックスの粘度が、同温度の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグに比べて 1/5 から 1/10 程度であり、Flux2 においては振動の減衰が小さく、またシェル相表面振動に及ぼすシェル相/コア相界面振動の影響も大きいためである。また、Slag1、Slag2 および Flux2 を用いた場合に、計算した半径比の条件の中で最も正確に界面張力を測定できる半径比は、それぞれ 1.33、1.4 および 1.2 となった。ISS では半径比 1.3 の試料を使用予定であることから、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグの測定温度 2100°C の条件においては、おおよそ 10% 程度の相対誤差で測定可能であることが示唆された。一方、イルミナイト系フラックスにおいては、全ての温度条件で界面張力の測定値の相対誤差が 5% 以下となり、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグに比べて高い精度で測定できることが示唆された。

Fig. 6 Effect of radius ratio on measured interfacial tension of (a) Slag1 at 2100 °C, (b) Slag2 at 2100 °C, and (c) Flux2 at 1536 °C, 1700 °C, and 1900 °C.

3.2 温度条件の影響

ISS では溶融スラグ/溶融鉄界面張力の温度依存性が測定される。溶融スラグの粘度は強い負の温度依存性を示すことから、広範な温度条件下での界面張力の測定誤差 $(\sigma_{12,num} - \sigma_{12})/\sigma_{12}$ を評価しておくことは重要である。そこで、シェル相/コア相半径比を ISS 用試料として予定されている 1.3 として、複合液滴の振動挙動に及ぼす温度条件の影響を解析した。ここでは、Table 2 のすべての試料を対象と

し、温度条件は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグでは 1536 °C (鉄の融点) , 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C, 1900 °C, 2000 °C および 2100 °C とし、イルミナイト系フラックスでは 1536 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C および 1900 °C とした。Table 3 に、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグを用いた場合の温度、粘度、界面張力測定値の相対誤差を示す。Slag1 および Slag4 では 1900 °C 以下、Slag2 と Slag3 では 1700 °C 以下の実験条件において熔融スラグが高粘度となり、低周波側のピーク周波数 (ω) を確認することができなかった。なお、測定可であった試料は、いずれも低い粘性の試料であることから、一定の粘度以上の試料では測定が不可になることが示された。また、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグの場合、 ω を取得できる温度範囲では、10 % 程度の測定誤差となる可能性が示唆された。

Table 3 Effect of temperature on measured interfacial tension of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ type Slags.

Sample	Temp., °C	Viscosity, Pa·s	Relative error, %
Slag1	2000	0.103	0.0824
	2100	0.0788	0.101
Slag2	1800	0.109	0.0806
	1900	0.0879	0.0930
	2000	0.0724	0.0762
	2100	0.0607	0.104
Slag3	1800	0.117	0.0812
	1900	0.0887	0.0565
	2000	0.0692	0.0706
	2100	0.0554	0.0618
Slag4	2000	0.0992	0.0790
	2100	0.0777	0.0983

Table 4 Effect of temperature on measured interfacial tension of ilmenite type fluxes.

Sample	Temp., °C	Viscosity, Pa·s	Relative error, %
Flux1	1536	0.0353	-0.0306
	1600	0.0276	-0.0462
	1700	0.0195	-0.0198
	1800	0.0144	-0.0335
	1900	0.0109	-0.0340
Flux2	1536	0.0267	-0.0319
	1600	0.0228	-0.0494
	1700	0.0181	-0.0265
	1800	0.0148	-0.0309
	1900	0.0124	-0.00586

Table 4 にイルミナイト系フラックスを用いた場合の界面張力測定値の相対誤差を示す。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグとは異なり、イルミナイト系フラックスでは全ての温度条件で測定が可能であった。これは、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグとは異なり、いずれの条件でも粘度が低い値を示すことによる。また、イルミナイト系フラックスを用いた場合には、全ての温度において界面張力の測定誤差は 5% 以下となる可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、国際宇宙ステーションの微小重力環境を利用した複合液滴の静電浮遊実験による熔融スラグ／熔融鉄界面張力測定に先立ち、その測定条件の評価を目的として、複合液滴振動を対象とした数値シミュレーションを行った。以下に得られた知見を示す。

1. シェル相 (熔融スラグ) / コア相 (熔融鉄) 半径比の影響の解析から、最適なシェル相 / コア相半径比は試料の物性によって変化することがわかった。本数値シミュレーションで用いた試料および温度条件においては、半径比は 1.2–1.4 の範囲に設定することが適切であり、ISS で使用予定の試料の半径比が 1.3 であることを考慮すると、測定誤差は 10% 程度となることが示唆された。
2. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグを用いた場合、鉄の融点である 1536 °C においては本研究で対象とした全ての試料で界面張力の測定ができない可能性があり、特に Slag1 および Slag4 の試料では 2000 °C 以上の温度条件でのみ測定可能であることが示された。測定不可であった試料はいずれも高い粘性を有しており、その高い粘性に起因した振動の急激な減衰が原因である。また、測定可能な高温域においては、おおよそ 10% 程度の相対誤差で測定可能なことが示唆された。
3. イルミナイト系フラックスを用いた場合には、界面張力は本研究で対象としたいずれの試料、温度でも測定可能であった。これは、同条件の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグに比べて、粘度が 1/5 から 1/10 程度であることに起因する。また、そのため、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグよりも高い精度で測定可能なことが示唆された。

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る。また、数値計算は、東北大学流体科学研究所 未来流体情報創造センターの次世代融合研究システム (AFI-NITY) を用いて行った。関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **32** (2015) 320103 (in Japanese).
- 2) M. Saffren, D.D. Ellmann and W.K. Rhim: *Proc. 2nd International colloquium on drops and bubbles*, Monterey, USA, 1981, 7.
- 3) I. Egry: *J. Mater. Sci.*, **40** (2005) 2239.
- 4) I. Egry, L. Ratke, M. Kolbe, D. Chatain, S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson and N. Pryds: *J. Mater. Sci.*, **45** (2010) 1979.
- 5) S. Ueno, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugioka and M. Watanabe: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **32** (2015) 320408 (in Japanese).
- 6) K. Onodera, A. Nakamura, S. Hakamada, M. Watanabe and F. Kargi: *Proc. The 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16)*, Washington, USA, 3, (2016).
- 7) D. Siafakas, T. Matsushita, S. Hakamada, K. Onodera, F. Kargl, A.E.W. Jarfors and M. Watanabe: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **35** (2018) 350204.
- 8) Some property data in this article were given by Dr. Masahito Watanabe (personal communication).
- 9) J.U. Brackbill, D.B. Kothe and C. Zemach: *J. Comput. Phys.*, **100** (1992), 335.
- 10) W.F. Gale and T.C. Totemeier: *Smithells Metals Reference Book*, Elsevier, (2004).
- 11) K. Mukai and T. Ishikawa: *J. Jpn. I. Met.*, **45** (1981) 147 (in Japanese).
- 12) National Astronomical Observatory of Japan: *Chronological Scientific Tables*, Maruzen Co., Ltd., (2015).