

国際宇宙ステーションにおける 熔融金属/酸化物間の界面張力

渡 邊 匡 人*

1. はじめに

我々は、国際宇宙ステーション(International Space Station, ISS)において静電浮遊装置を用いて、鉄鋼融体と酸化物融体間の界面張力測定のプロジェクトを現在実施している⁽¹⁾。このプロジェクトでは、鉄鋼融体と酸化物融体でコア・シェル形状の二重液滴を形成しその表面振動数から界面張力を求めることが主課題である。鉄・酸化物融体界面は鉄鋼プロセスの様々なところで現れ、鉄・酸化物融体の界面現象解明の要求は多く、鉄鋼・酸化物融体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。従来の容器を用いた方法⁽²⁾では鉄鋼の融点近傍のみ(1800 K)での温度しか測定が行えず界面張力の温度変化を知ることができなかった。この鉄鋼プロセスに必要な鉄・酸化物融体の界面張力とその温度変化を知る要請と、地上では実験が困難な密度差の大きな液体同士のコア・シェル液滴の振動挙動を実際に計測して明らかにする科学的な興味から本プロジェクトは計画された。本プロジェクトでは鉄融体と熔融酸化物のような高温融体を扱うため、無容器浮遊法の1つである静電浮遊法(Electrostatic levitation: ESL)を用いる。本特集の石川の解説⁽³⁾にあるようにESLは、上下2つの極板に電圧を印加し極板間に電場を形成し、帯電した試料とのクーロン力により試料を浮遊させる。このため、電磁浮遊法(Electromagnetic levitation: EML)のようにポテンシャル最小の位置がなく、浮遊試料を一定位置にするために試料位置を常時モニターし上下の電極の周りに配置したサブ電極間の電場をフィードバック制御し試料位置を一定にする必要があり、EMLに比べ浮遊に関する装置構成が複雑になる。しかし、EMLでは電気伝導の高い試料しか適応できないが、ESLではほぼ全て

の物質を浮遊させることができ、試料の加熱、溶解をレーザーで行うので波長を選ぶことで、全ての物質の浮遊と溶解が可能である。しかし、地上でのESLでは試料浮遊のために数十kVの高電圧を上下極板間に印加する必要があり、極板間での放電を防ぐために超高真空中で測定を行わなければならない。高温融体は蒸気圧が高く真空中では蒸発してしまうため、合金や化合物などの融体では組成が変化してしまい熱物性測定が困難であった。

そこで微小重力環境を利用し、重力に逆らう浮遊力印加をなくし低電圧で試料位置保持のみできれば超高真空雰囲気が必要がなく、ガス雰囲気中でも測定が可能となる。これを実現すれば、地上では困難であった酸化物融体の測定が行える。そこで、我々は、ISS搭載の静電浮遊炉(Electrostatic levitation furnace: 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計画を立て、現在測定実験を実施している。また、このプロジェクトにおいて酸化物融体の粘性とその温度変化を知っておく必要があり、ガス浮遊法を用いた酸化物融体粘性測定の方法の開発と測定も行った⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

2. 微小重力下での鉄・酸化物融体によるコア・シェル液滴形成

ISSでの実験に先立ち、実際に酸化物融体・熔融鉄がコア・シェル形状の液滴になるかを確かめる必要があった。このため航空機を用いた短時間微小重力実験を行い、酸化物融体と熔融鉄によるコア・シェル液滴形成を電磁浮遊法により確認した⁽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放物線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

* 学習院大学理学部；教授(〒171-8588 東京都豊島区目白1-5-1)
Measurement of Interfacial Tension between Liquid Iron and Molten Oxides under Microgravity in International Space Station; Masahito Watanabe (Faculty of Science, Gakushuin University, Tokyo)
Keywords: *interfacial tension, levitation, microgravity, liquid iron, molten oxide*
2019年6月24日[doi:10.2320/materia.58.657]

が行えないため、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⁽⁸⁾。コア・シェル液滴の形成の確認には、溶接用フラックスを模擬した酸化物(SiO₂:CaO:Mn₃O₄:TiO₂:Fe₂O₃=25:7:20:18:30 wt%)を用い、高純度の鉄を加工したるつぼに球状に固めた酸化物を封入した試料を用意した。微小重力突入と同時に完全に熔融するよう加熱時間を調整して、微小重力状態でコア・シェル液滴形成の観察を行った。この結果、図1に示すように微小重力状態で酸化物融体が熔融鉄を覆い尽くす様子を観察できた。この実験では鉄のつぼの大きさは変えず、封入した酸化物量を変えて実験を行った。この結果、図1に示すように、酸化物量によりコア・シェル液滴形成過程の様子が異なることがわかった。図1(a)の酸化物量の少ない場合には、最初に小さな溶接フラックス酸化物滴が熔融鉄表面に現れ、時間とともにそれぞれが合体しながら熔融鉄を覆い尽くしていく様子が見られる。一方、図1(b)の酸化物量が多い場合には、一瞬で酸化物融体が熔融鉄を覆い尽くしてしまうことがわかる。いずれの場合も最終的には酸化物融体が熔融鉄を覆い尽くし、コア・シェル液滴が微小重力下で形成できることを確認した。この酸化物量の違いによる、コア・シェル液滴形成過程の違いは、界面自由エネルギーと表面エネルギーの関係から理解できる。さらに、酸化物量により熔融鉄を覆い尽くす時間が異なることはISSでの実験において、コア・シェルの半径比が異なる場合の液滴形成時間を見積るうえで重要な情報となった。

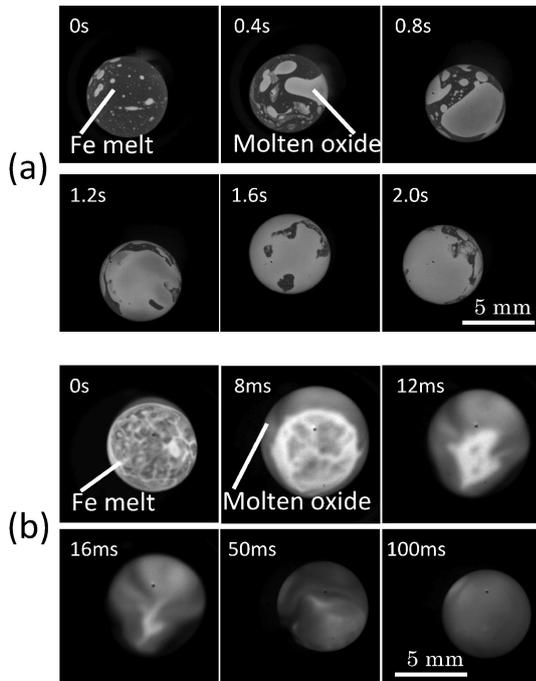


図1 航空機の短時間微小重力環境で観察した酸化物融体と熔融鉄のコア・シェル液滴形成過程⁽⁷⁾。(a) 酸化物量が少ない場合、(b) 酸化物量が多い場合。

3. 鉄・酸化物によるコア・シェル液滴による界面張力測定方法

次に酸化物融体と熔融鉄によるコア・シェル液滴試料を用いて界面張力を求める方法を述べる。液体を無容器で浮遊すると、表面張力により液滴となる。無容器浮遊法による高温融体熱物性計測は、この液滴形状での流体挙動を利用して行う。液滴に表面振動を励起すると、モード数 l に依存した振動数 ω で振動するが、この振動数 ω は表面張力 σ と以下の関係となり (R_0 は真球時の半径、 ρ は密度)⁽⁹⁾,

$$\omega^2 = l(l-1)(l+2) \frac{\sigma}{\rho R_0^3} \quad (1)$$

液滴の表面振動数 ω の計測から表面張力 σ を得ることができる。この表面振動が図2のように中心が一致したコア・シェル液滴の場合には、式(1)の $l=2$ の基準振動の表面振動数がコアとシェル界面の振動により変調され以下のような⁽¹⁰⁾。

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

$$K_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma m_i}{r^3} + \frac{m_0 r^3}{\sigma} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\sigma m_i}{r^3} - \frac{m_0 r^3}{\sigma} \right)^2 + 1} \quad (3)$$

ここで、それぞれの記号は、コア・シェル液体の半径比 $r = \sqrt{R_2/R_1}$ (R_1 : コア液体半径、 R_2 : コア・シェル液体半径)、密度差比 $\Delta\rho = 3(\rho_1 - \rho_2)/5\rho_2$ (ρ_1 : コア液体密度、 ρ_2 : シェル液体密度)、およびシェル液体表面張力 σ_2 と界面張力 σ_{12} の比 $\sigma = \sqrt{\sigma_2/\sigma_{12}}$ で、 K_{\pm} 中のパラメータ m_i と m_0 はそれぞれ、

$$m_i = (1 + \Delta\rho)r^5 - \Delta\rho/\sigma, \quad m_0 = 3r^5/5 + 2/5r^5 \quad (4)$$

である。 ω_0 は式(1)で示したシェル部分液体だけの液滴での表面振動数である。式(2)、(3)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 よりも大きい振動数 ω_+ と小さい振動数 ω_- の二つに分裂することがわかる。この解析解のように、コア・シェル液滴の表面振動数が

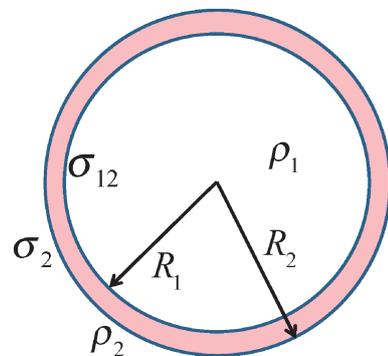


図2 表面張力計測に用いるコア・シェル形状模式図と解析に必要な値。 R_1 : コアの半径、 R_2 : コア・シェルの半径、 σ_{12} : 界面張力、 σ_2 : シェルの表面張力、 ρ_1 : コア液体の密度、 ρ_2 : シェル液体の密度。(オンラインカラー)

2つに分裂することを、VOF (Volume of Fluid)法で界面を取り扱った数値シミュレーションで確認した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

VOF法は、計算の際に空間を分割したセルについて界面を含むセルにおける着目した相の体積率を0から1の関数で定義し、その体積率の変化から界面形状とその変化を求め手法である。本数値シミュレーションでは、コアとシェル界面および気相とシェル界面にVOF法を適応、コア・シェル界面振動とシェル表面振動を求めた。数値シミュレーションでは航空機実験に使用した酸化物組成の密度、表面張力と粘性をガス浮遊法を用いて測定した値⁽¹³⁾を使用し、鉄融体の物性値は文献値⁽¹⁴⁾を用いて行った。この系の界面張力値はこれまでに報告がないため、第一次近似としてそれぞれの表面張力値の差を用いた。コアとシェルの半径比は1.3で行った。この結果得られた表面振動の振幅の時間変化を図3にそのパワースペクトラムを図4に示す。図3は、(a)1536°C(鉄の融点)、(b)1900°Cの場合の表面振動の振幅の時間変化で初期変形させた径からの差を示している。この結果より温度が高くなると表面振動の振幅が大きくなり、減衰時間が長くなることわかる。これはシェル層の酸化物融体の粘性が高温で小さくなるためである。図3では単一の振動数で減衰振動しているように見えるが、表面振動をFFTでフーリエ変換したパワースペクトラム(図4)には、どちらの温度の

場合も2つのピークが表れていることが確認できる。従って、コア・シェル液滴は、式(2)で表せるように単層液滴の表面振動数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。つまり、式(2)において、液滴の半径比 r 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_2 の2つとなり、測定で ω_+ と ω_- が取得できれば、界面張力 σ_{12} を求めることができる。図4において、温度の違いで2つのピークの強度比が変化しているが、これは酸化物融体の粘性が低温で増大するため表面振動の減衰時間が短くなるためである。このため低温では表面振動数を精度よく求めることが難しくなることを想定し、その対応を検討しておかなければならない。

4. 国際宇宙ステーション搭載静電浮遊装置と実験の状況

以上で述べた酸化物・溶融鉄の界面張力測定をISSにおいて静電浮遊炉ELFを用いて行う実験の状況を述べる。ELFは2015年12月にISSに搭載され、同時に我々の測定試料の入った試料カートリッジも打ち上げられた⁽¹⁵⁾。

ELFの構成は試料を加熱溶融する「チャンバ」、試料の供給、回収を行う「試料カートリッジとホルダ」、浮遊試料の加熱溶融用「レーザー」、浮遊試料位置と形状の観測のための「試料観察機器」および「位置制御機器」となっている。チャンバは多面体構造で多面体部の大きさは $\phi 200 \times 200$ mm程度で、各面に位置制御、加熱、観察計測用機器が3次元的に取り付けられ小型化されている。チャンバ内を酸素センサと圧力センサで、随時モニタして測定環境を随時知ることができる。試料ホルダに一度に充填できる試料数は15個、試料径は約2 mm、打ち上げ・回収時の振動で試料が破損しないように試料を固定する機構を有した構造となっている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。試料は、回転機構の付いた試料ホルダから自動的に供給され、宇宙飛行士が作業することなく最大15回連続して実験を行うことができる。電極間に供給された試料は、4方向から半導体レーザー(980 nm, 40 W)を均等に照射し、加熱、溶融する。試料温度計測は単色放射温度計を用い、3000°Cまでを5~10°Cの精度で測定できる。試料観察には、全体観察カメラ、拡大観察カメラ、放射温度計の視野カメラの3台で行う(図5)。全体観察カメラ(図5(a))は試料の浮遊挙動観察に用い、拡大観察カメラ(図5(c))ではUV-LEDバックライトの白黒画像を観測し、画像から試料外径を抽出し密度計測ができる。位置認識用半導体レーザーを試料に照射し対面の位置認識センサで位置検出し、検出した位置信号によりPID制御で電極間の電圧を高速で変化させ、試料を安定浮遊させている。液滴振動励起には、浮遊制御用電圧に試料の固有表面振動周波数近傍の正弦波振動(1~600 Hz)を加算して行う。表面振動した液滴を2次元光検出器の設定した範囲の光強度の時間変化をフーリエ変換し液滴の表面振動数を得る。この方法は、微小重力環境では測定方法で述べ

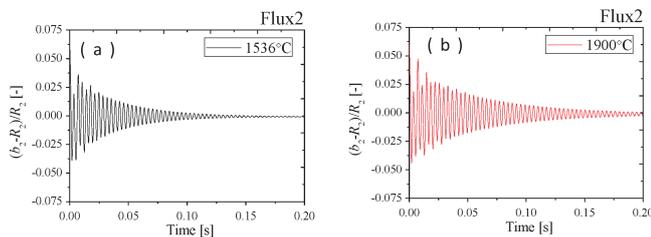


図3 数値シミュレーションによる酸化物融体、溶融鉄のコア・シェル液滴の各温度での表面振動振幅の時間変化⁽¹²⁾。(a)1536°C(鉄の融点)、(b)1900°C。(オンラインカラー)

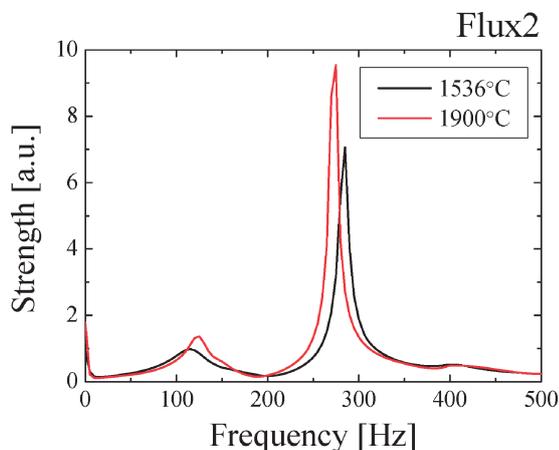


図4 図3に示したコア・シェル液滴の表面振動振幅の各温度でのパワースペクトラム⁽¹²⁾。(オンラインカラー)

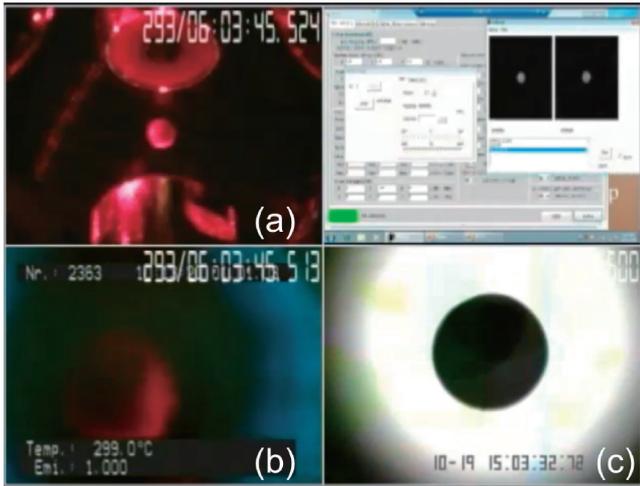


図5 ISSに搭載したELFの浮遊試料観察画面。(a)全体カメラ画像、(b)放射温度計の視野カメラ画像、(c)液滴密度計測用拡大カメラ画像。(オンラインカラー)

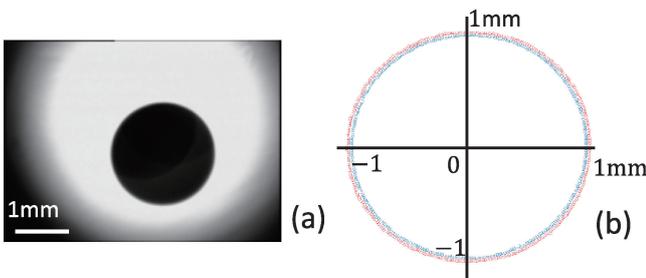


図6 ISSにおいて浮遊した $\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25:7:23:18:27$ wt% 酸化物融体⁽¹⁸⁾。(a)バックライト画像、(b)画像から外形抽出した形状。内側のプロットは比較とした真球形状。(オンラインカラー)

た $l=2$ の液滴の基準振動を励起できるので、試料断面積の時間変化を光強度の変化として検出し表面振動を計測している。

2019年6月時点で溶融鉄・酸化物融体のコア・シェル液滴を使っての界面張力測定は実施できていない。現在、Batch-1 実験として計画した酸化物だけを用いた液滴振動実験に成功し、酸化物融体の密度、粘性、表面張力の計測を開始した⁽¹⁸⁾。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行っていく計画である。図6にELFを用いてISS内で浮遊した $\text{SiO}_2:\text{CaO}:\text{Mn}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25:7:23:18:27$ wt%の酸化物融体を浮遊溶融時の写真を示す。この溶融浮遊の際は、1気圧の大気組成のガス雰囲気中で行った。この画像を解析した結果、真球からのずれが0.1%以下でありほぼ真球形状になっていることが確認できた⁽¹⁸⁾。液滴振動の解析は真球を仮定しているため、試料が真球であることは、精度よく表面振動の解析ができることを意味している。また、回収試料の質量変化も1%以下であり、ガス雰囲気中で加熱溶融できたため試料の蒸発を防ぐ

ことを確認できた。これらはISSでの実験が微小重力下で弱い静電気力で液滴を浮遊保持できる結果であり、ISSでの微小重力環境の有効性を再確認した。

5. 結 言

国際宇宙ステーションにおいて静電浮遊装置を用いて、鉄鋼融体と酸化物融体間の界面張力測定プロジェクトの現在について報告した。航空機実験により酸化物融体と溶融鉄が微小重力状態でコア・シェル液滴となることを確認し、数値シミュレーションでコア・シェル液滴の表面に振動が2つの異なる周波数で振動することを確認した。これらから、ISSの微小重力環境で界面張力をコア・シェル液滴の表面振動から計測できることを確認できたが、まだ実際の計測は行っていない。現在酸化物単層液滴の表面振動計測を実施しており、酸化物融体の計測終了後に界面張力計測を実施していく。このように、宇宙実験は計画から実施まで非常に時間のかかる研究であるが、希少な機会を使って研究するために十分な議論を重ねていく必要がある。この過程で、新たなアイデアが生まれることを今回のプロジェクトでは実感できた。界面を有した液滴を試料とすることで、界面張力を測定するだけでなく、これまで観測することのできなかった密度差の大きな2相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する。例えば、放射性物質の廃棄方法の検討や、反応性の高い物質を酸化物ガラスなどで保護する方法等を検討する際に、異相界面での移動現象などのシミュレーションにも役立つ情報を提供できるはずであり、さらに浮遊技術が界面での現象を研究する強力なツールにもなることを実証していきたい。

国際宇宙ステーションでの界面張力測定プロジェクトは、田中敏宏教授(大阪大学)、塚田隆夫教授(東北大学)、石川毅彦教授(JAXA)、小澤俊平教授(千葉工業大学)、福山博之教授(東北大学)、Prof. Joonho Lee(Korea Univ.)、Prof. Andreas Meyer、Prof. Florian Kargl(DLR)、Prof. Robert Hyres(Massachusetts Univ.)、Dr. Jonghyun Lee(Minnesota Univ.)、Prof. Anders Jarfors、Prof. 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いる。ISSでの実験はJAXAの田丸晴香氏、織田裕久氏、猿渡英樹氏、小山千尋博士、中村裕広氏および(株)AESの渡邊勇基氏、仲田結衣氏の協力の下進められた。また、本研究は、JAXAによる協力とJSPS科研費JP18H01386および文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(2015年度~2019年度)の支援を受けたものであり、以上の関係各位に感謝する。

文 献

- (1) M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno: Int. J. Microgravity Appl., **32**(2015),

320102.

(2) P. V. Riboud and L.D. Lucas: *Can. Metall. Quart.*, **20**(1981), 199-298.

(3) 石川毅彦：まてりあ, **58**(2019), 637-640.

(4) D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing and F. Kargl: *Review of Scientific Instruments*, **84**(2013), 124901.

(5) S. Hakamada, A. Nakamura, M. Watanabe and F. Kargl: *Int. J. Microgravity Appl.*, **34**(2017), 340403.

(6) D. Sifakas, T. Matsushita, S. Hakamada, K. Onodera, F. Kargl, A. E. W. Jarfors and M. Watanabe: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **35**(2018), 350204.

(7) K. Onodera, K. Tanaka, Y. Ishii, Y. Yamada, S. Nishikoori, H. Goto, M. Watanabe, A. Mizuno and T. Tanaka: *Int. J. Microgravity Appl.*, **33**(2016), 330218.

(8) S. Ozawa, M. Watanabe, Y. Kiyamura, K. Morohoshi, T. Aoyagi, M. Tanno, T. Matsumoto, M. Adachi, A. Mizuno, H. Fujii and T. Hibiya: *Int. J. Microgravity Appl.*, **27**(2010), 215-222.

(9) L. Rayleigh: *Proc. R. Soc. London*, **29**(1879), 71-97.

(10) M. Saffren, D. Ellmann and W. K. Rhim: *Proc. 2nd international colloquium on drops and bubbles*, (1981), 7-14.

(11) S. Ueno, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugioka and M. Watanabe: *Int. J. Microgravity Appl.*, **33**(2015), 320408.

(12) E. Shoji, R. Takahashi, N. Itoi, M. Kubo, T. Tsukada and M. Watanabe: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **36**(2019), 360207.

(13) K. Onodera, A. Nakamura, S. Hakamada, M. Watanabe and F. Kargl: *Proc. The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16)*, Washington, USA, June, (2016).

(14) W. F. Gale and T. C. Totemeier, eds.: *Smithells Metals Reference Book*, Elsevier, (2004).

(15) M. Watanabe, K. Onodera, K. Tanaka, S. Taguchi, R. Serizawa, S. Hakamada, A. Nakamura, A. Mizuno, S. Ueno, T. Tsukada, H. Gotoh, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* **33**(2016), 330212.

(16) 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.

(17) H. Tamaru, C. Koyama, H. Saruwatari, Y. Nakamura, T. Ishikawa and T. Takada: *Microgravity Science and Technology*, **30**(2018), 643-651.

(18) M. Watanabe: *Proceedings, Proc. 32nd International Symposium Space Technology and Science, Fukui, June (2019)*.



渡邊匡人

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1989年 学習院大学自然科学研究科博士前期課程修了
 主な略歴
 1989年4月-2001年3月 日本電気㈱基礎研究所主任
 研究員
 2001年4月- 現職
 専門分野：高温融体の構造と熱物性、宇宙環境利用研
 究
 ◎無容器浮遊法による高温融体の構造解析と熱物性測
 定手法の開発に従事。宇宙環境利用による材料科学
 研究の進展を目指し活動。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★