

© 1990 ISIJ

論 文

CO の振動回転スペクトルを用いた
高温ガスの温度測定前田 正史*・勝山 雅則*²・雀部 実*³Evaluation of Gas Temperature by Using Vibrational-rotational
Spectrum of Carbon Monoxide

Masafumi MAEDA, Masanori KATSUYAMA and Minoru SASABE

Synopsis:

The new technique for estimating gas temperature at more than 1000°C was developed based on quantum mechanics. The spectrum of gas at the fixed temperature in the experimental furnace was observed. Carbon monoxide was chosen as a "probe" gas for the examination. The gas was monitored by an infrared optical sensor with Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). Zinc selenide lens and KRS-5 infrared optical fiber were set in a water cooled probe. The shape of the P-branch in vibrational-rotational spectrum of carbon monoxide was examined as an index for temperature and partial pressure. The evaluation of temperature ranging from 1000 to 1550°C was possible by using the shape analysis of spectrum at $P_{CO} = 0.3 \sim 1.0$ atm.

Key words: temperature measurement; gas analysis; infrared spectroscopy; optical fiber sensor; vibrational-rotational spectrum; carbon monoxide; rotational temperature; combustion furnace.

1. 緒 言

高温反応における発生ガスや雰囲気ガスの温度を正確に知ることは、反応の速度や効率の評価を行う上で極めて重要である。

たとえば、溶融還元法に関する研究がこれまでに数多く報告されている^{1)~5)}が、炉内二次燃焼率と着熱効率を評価するためには、正確なガス温度を測定することが不可欠である。また、二次燃焼熱が炉壁耐火物に与える影響や鋼浴の昇温特性を解析するためにも、ガス温度に関する情報は重要である⁶⁾。

以上のように正確なガス温度の測定法は、最も開発の待たれている技術の一つであるが、ガス相の温度は凝縮相のそれと異なり、正確に測定することは困難である。熱電対による測定や放射エネルギー測定などが試みられているが、いずれも決定的な測定法とはいえない。また近年、非線形ラマン分光法のひとつである CARS (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy) を用いた

ガス温度の測定例が報告されている^{7)~14)}が、広く使われるには至っていない。

本研究は、赤外光を吸収するガスの振動回転スペクトルに着目し、各スペクトルに対応するエネルギーをもつ分子の数の比が、温度の関数であることを利用して温度を測定しようとするものである。本研究では、赤外ファイバーを用いて炉内よりガスの赤外光を導き、それらの赤外線吸収スペクトルを検出し、その振動回転スペクトルを温度の関数として調べることにより、高温ガス温度の測定法を開発することを目的とした。

2. 温度測定の原理

2.1 振動回転スペクトル

振動回転スペクトルは、分子の振動-回転エネルギー準位間の遷移によるものである。エネルギー準位を模式的に Fig. 1 に示す。各準位のエネルギーは、各振動準位のエネルギーに回転のエネルギーを加えたものとなっている。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1990)

* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

*² 千葉工業大学大学院 (現: (株)日立製作所) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Hitachi, Ltd.)

*³ 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology)

量子力学によると振動-回転のエネルギー準位は、それぞれ、

$$E_v = \omega \cdot (v + \frac{1}{2}) \dots\dots\dots (1)$$

$$E_j = B \cdot j(j+1) \dots\dots\dots (2)$$

E_v : 振動エネルギー準位 E_j : 回転エネルギー準位

ω : 振動数 (cm^{-1}) B : 回転定数 (cm^{-1})¹⁵⁾

v : 振動量子数 j : 回転量子数

である。また、2原子分子の振動準位で、 $v=0 \rightarrow v=1$ に遷移する場合、許される回転準位の遷移は選択率により、

$$\Delta j = \pm 1 \dots\dots\dots (3)$$

である。これは、振動の準位が一つ上がる場合、回転の準位が一つ上下するような遷移 (Fig. 1) のみが許されることを意味する。ここで(3)式に示した選択率を(1)(2)式に適用して、遷移に伴うエネルギー変化 ΔE を計算すると、

$\Delta v = +1$, $\Delta j = +1$ の場合には、

$$\Delta E = \omega + 2B \cdot (j+1) [j=0, 1, 2, \dots] \dots\dots (4)$$

となり、 $\Delta v = +1$, $\Delta j = -1$ の場合には、

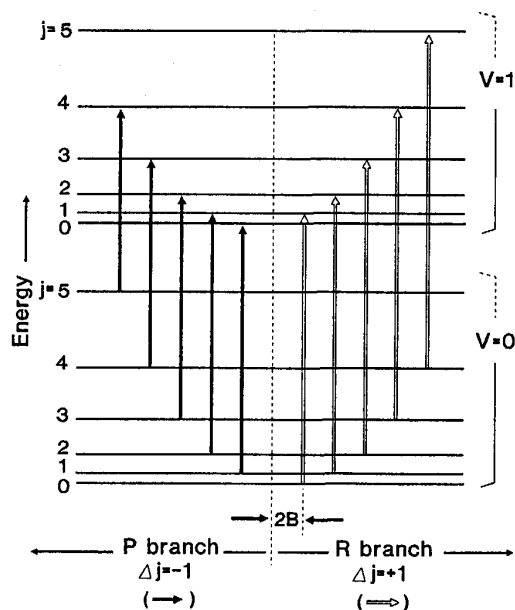
$$\Delta E = \omega - 2B \cdot (j+1) [j=0, 1, 2, \dots] \dots\dots (5)$$

となる。ここで j は、低い振動準位における系の回転量子数である。スペクトル線は、これらの遷移に伴うエネルギー変化を表しているため、式(4)(5)より、スペクトルでは、振動数 ω を中心として左右に $2B$ の間隔で吸収が見られることになる。Fig. 2 に分解能 0.0625 cm^{-1} で測定した CO ガス (1550°C , $P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ atm}$) の振動-回転スペクトルを示す。CO のスペクトル線は、 2143 cm^{-1} を中心としてほぼ $2B$ (約 3.86 cm^{-1}) の間隔で観測できる。線間隔は高波数側で狭くなり、低波数

側で広がっているが、これは、厳密には回転定数 B が各振動準位でわずかに異なり、実際の分子回転が非線形的な効果をもつ¹⁵⁾¹⁶⁾ ためである。

2.2 スペクトルの温度依存性の評価

吸収スペクトル線の各波数における吸光度は、対応する遷移を起こす分子数に比例すると考えてよい。遷移確率が一定であると仮定すると、吸光度は遷移した分子が遷移前に属していた準位の分子数に比例する。したがって、スペクトルの吸光度は各エネルギー準位に存在する分子数、すなわち、その準位における平衡分布数に比例



The allowed of transitions: $\Delta v = +1$, $\Delta j = \pm 1$
Fig. 1. The rotational levels of the $v=0$ and $v=1$ vibrational levels.

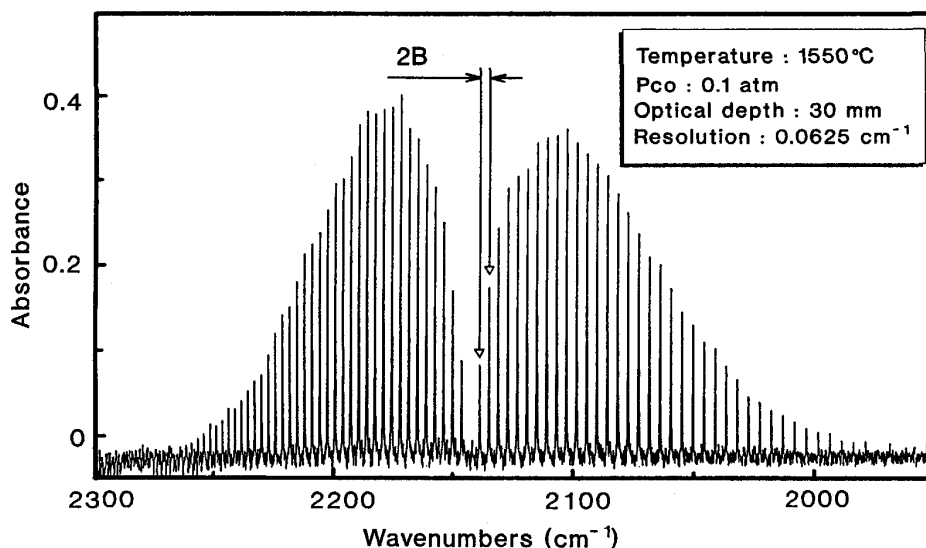


Fig. 2. Rotational-vibrational spectrum of CO at 1550°C .

すると考えられる。

平衡分布数は、以下に示した Boltzmann の分布式によって与えられる。

$$N_j = N \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} \dots\dots\dots(6)$$

ここで、 N は系全体の分子数、 g_j は縮重度、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度 (K) を示す。また、分母は分配関数 (Q) である。(6)式に、回転定数 B で表した回転エネルギー準位 $E_j = B_j(j+1)$ 、縮重度 $g_j = 2j+1$ 、二原子分子の分配関数 $Q = kT/B$ を代入すると、次式が得られる。

$$N_j = N \frac{B}{kT} (2j+1) \exp[-j(j+1)B/kT] \dots\dots(7)$$

また、回転量子数 0 のエネルギー準位に存在する分子数 N_0 を基準に分布を考えると (8)式が得られる。

$$N_j/N_0 = (2j+1) \exp[-j(j+1)B/kT] \dots\dots(8)$$

なお、 N_j は回転量子数 j の準位に存在する分子数を示す。分布が (8)式に従うとすれば、温度が高くなるにしたがって分布のピークの位置が高準位側に移動し、かつ平準化する。温度変化によるこれらの効果を定量的に評価すれば、スペクトルの温度依存性を推定することが可能である。

2.3 温度依存性の定量的評価

実際のスペクトルに対して、(8)式の適用を検討する。(8)式より、分布の2箇所の比の対数をとれば、その比と温度の関係が得られる。つまり、実際のスペクトルの温度依存性を調べるためには、Fig. 2 に示したような微細構造スペクトル (分解能 0.0625 cm^{-1}) のある2箇所のピークの比をとればよい。しかし、このような高分解能スペクトルは、測定に長い時間を要し、また、とくに高温ではピーク高さの再現性に問題がある。よって、これらの問題を解決するため、以下に分布の2箇所の面積

の比を用いて温度との関係を見出すことを検討した。

計算で得られた Boltzmann 分布の2箇所の領域で面積を求め、その比の対数で分布を評価する。

$$S_r = \ln(S_2/S_1) \dots\dots\dots(9)$$

Fig. 3 に面積比 (S_r) の温度依存性 (計算値) を示す。なお、計算では、 S_1 を回転量子数 1~30 までの分布の面積、 S_2 を回転量子数 1~16 までの分布の面積とした。これより、面積比は温度の上昇とともに減少することがわかる。また、(8)式の右辺は系の数の項を含まないため、この関係は CO 分圧に依存しない。つまり、同様の解析を実際のスペクトルに適用すれば、CO 分圧に依存しない温度と S_r の関係が得られる可能性がある。

3. 実験装置

Fig. 4 に実験装置の概要を示す。電気炉、赤外プローブ、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) を組み合わせて使用した。実験炉は、2本の反応管 ($37 \times 30 \times 600 \text{ mm}$) を並列に配置した横型の電気炉 (発熱体: MoSi_2) で、最高使用温度は 1650°C である。赤外線集光用レンズ (ZnSe : 直径 6 mm , 焦点距離 8 mm) と伝送用ファイバー (KRS-5 : 外径 1 mm , 全長 1700 mm) を水冷プローブ中に内蔵した。なお、測定中はレンズ側面からレンズ前に Ar ガス (プローブガス) を流し、レンズへの不純物の付着を防いだ。また、プローブから一定の距離をとり、アルミナ製の放射板を配置し (以下、この距離をセル長と呼ぶ)、レンズ視野内に温度勾配がないようにした。赤外線吸収スペクトルは、プローブを高温炉内に挿入して内部の赤外光をレンズでファイバー端面に集光し、それを分光器に導き測定 (測定範囲 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) した。炉内の測温は、並列に配置した反応管内に挿入した熱電対によって行った。なお、予備実験で、左右の反応管で温度差がないことを確認した。

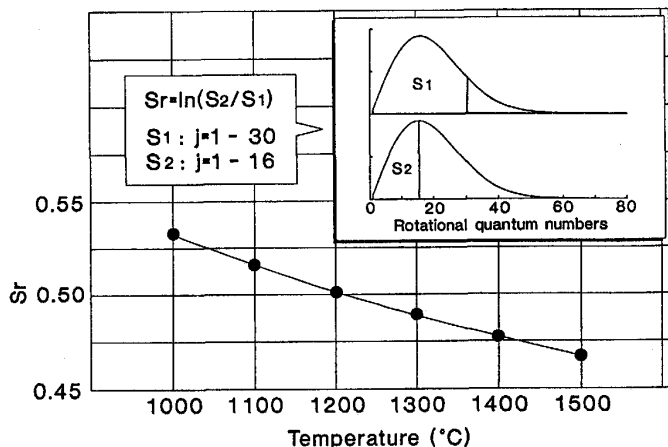


Fig. 3. Calculated S_r as a function of temperature.

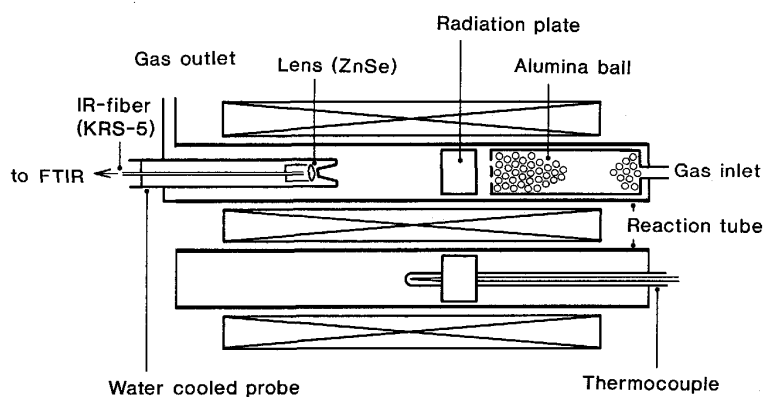


Fig. 4. Experimental apparatus.

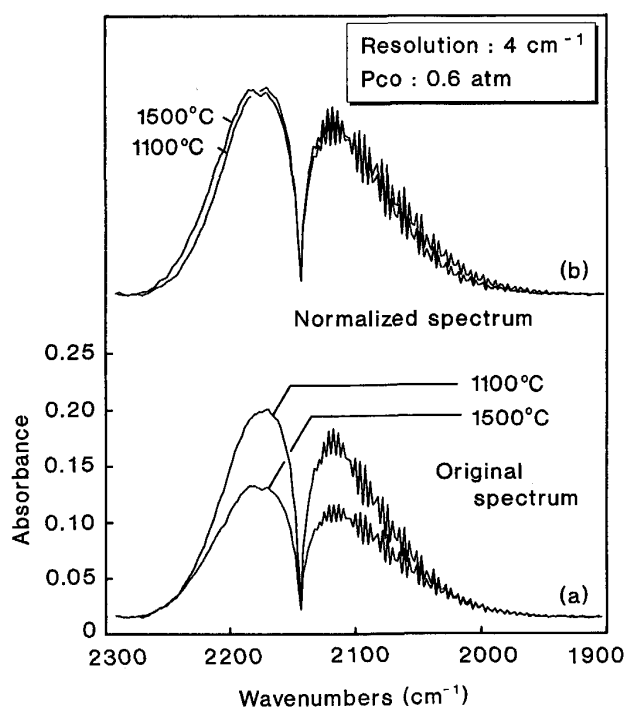


Fig. 5. Original and normalized spectrum of CO at 1100, 1500°C.

測定対象は、CO-Ar 混合ガスとし、流量比を変えることによって CO 分圧を調整した。ガスは分圧調整後、反応管の一端より炉内に導入し、アルミナボール（直径 5 mm）を充填した管の中を通して予熱した。よって、ガスは十分熱平衡に達しているものとした。

4. 結果および考察

4.1 スペクトルの面積比

温度 1100, 1500°C で、炉内に $P_{CO} = 0.6 \text{ atm}$ （流量 250 ml/min）のガスを流して測定したスペクトルを Fig. 5(a) に示す。また形状を比較するために、R branch（高波数側）のピーク高さで規格化したスペクトルを

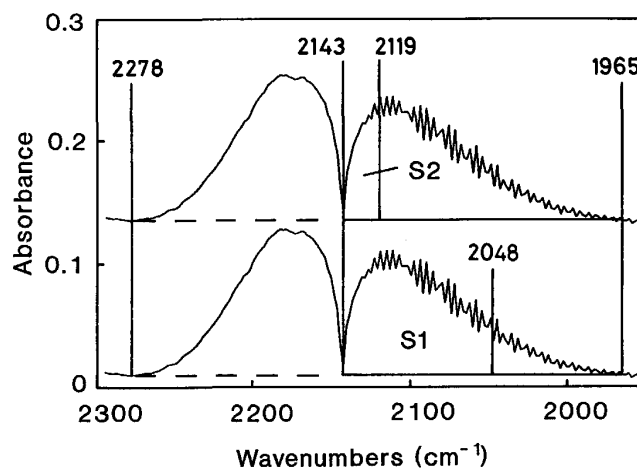
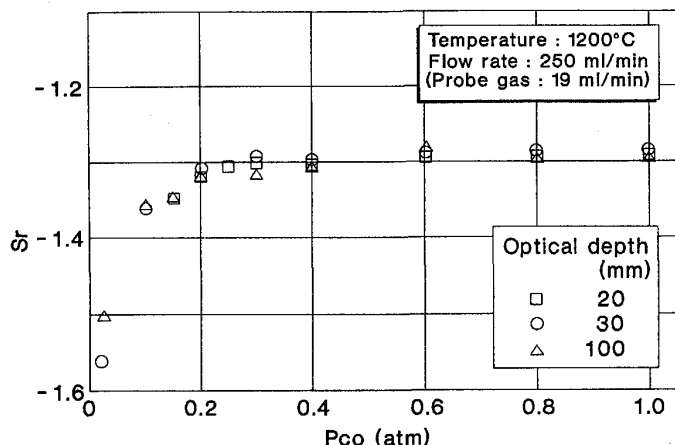
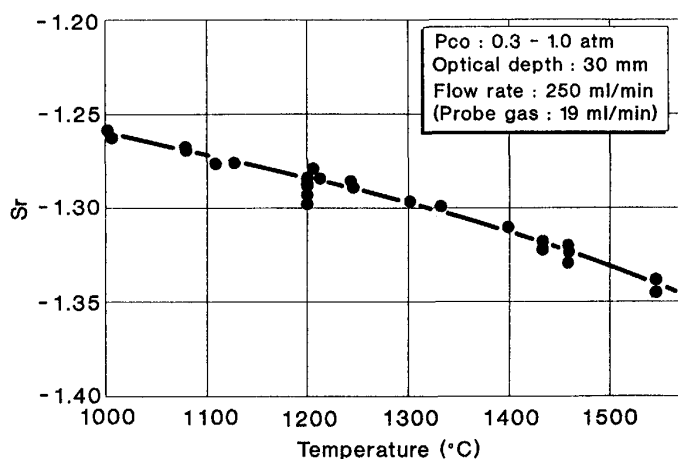


Fig. 6. Integrated absorbance S1 and S2 for CO.

Fig. 5(b) に示す。計算して得られた平衡分布数から予測されるように、1500°C におけるスペクトルの分布は、1100°C に比べて広がっている。温度の上昇とともに、高い回転エネルギー準位に対応する波数における吸光度が増加していることがわかる。温度変化に伴うスペクトルの変化を定量的に評価するために、2・3 に従い、Fig. 6 に示した範囲で面積比 S_r を計算した。以下スペクトルの評価は、Fig. 6 に示した波数の範囲で S_r を計算することによって行った。なお、この S_r の安定性について、一定条件下（温度 1450°C, $P_{CO} = 0.2 \text{ atm}$ ）で 10 h 調査を行った結果、その値は、 $\pm 0.3\%$ の範囲で安定して得られることを確認した。

4.2 面積比 S_r のセル長および CO 分圧依存性

温度 1200°C で、セル長を 20, 30, 100 mm とし、CO 分圧を 0.02~1.0 atm の範囲で変化して S_r の測定を行った。なおセル長は、プローブ前面のアルミナ放射板の位置を移動することにより変化した。Fig. 7 に CO 分圧と S_r の関係を示す。同一 CO 分圧では、セル長を

Fig. 7. S_r as a function of P_{CO} at 1200°C.Fig. 8. S_r as a function of temperature at $P_{CO} = 0.3 \sim 1.0$ atm.

変化しても S_r はほぼ一定の値を示し、また、CO 分圧に対する変化の傾向も一致した。 $P_{CO} = 0.3 \sim 1.0$ atm の領域で、 S_r は CO 分圧に依存せず一定の値を示したが、CO 分圧が 0.3 atm 以下の領域では、CO 分圧が低下するにしたがって減少した。

4.3 S_r の温度依存性

温度 1000~1550°C の範囲で炉の温度を変えて赤外線吸収スペクトルを測定した。上記の温度範囲で、CO 分圧を 0.3~1.0 atm の間で変化して測定した S_r を Fig. 8 に示す。 $P_{CO} = 0.3 \sim 1.0$ atm の範囲で測定した S_r は、1本の線上に重なった。よって、 $P_{CO} = 0.3$ atm 以上では、ガス体の温度は、赤外線吸収スペクトルの S_r を測定し、Fig. 8 の関係を用いて推定することが十分可能である。なお、Fig. 8 の 1200°C におけるデータのばらつき(下方4点)は、光学系の変更によるもので、光学系が同じ場合、測定精度は、 $\pm 30^\circ\text{C}$ 以内であった。

ここで、(7)式を用いて炉の温度とガスの回転温度の関係を調査した。(7)式の両辺で対数をとると、次式が得られる。

$$\ln \left[\frac{N_j}{(2j+1)} \right] = -\frac{B}{kT} [j(j+1)] + \ln \frac{N}{Q} \dots (10)$$

ここで、分配関数 Q は温度を決めると定数となる。 N_j は回転量子数 j に相当する吸光度 ($I_{(j)}$) に比例するので、(10)式を用いて、回転量子数 j に相当する吸収線を用いて左辺を計算し、横軸に $j(j+1)$ をとってプロットすれば、傾き $-B/kT$ の直線が得られる¹⁸⁾ はずである。

Fig. 9 に温度 1508°C、分解能 0.0625 cm^{-1} で測定した微細構造スペクトルを用い、その吸光度を(9)式に代入して計算した結果を示す。図より、 $\ln [I_{(j)}/(2j+1)]$ は、ほぼ直線として得られる。しかし、その傾きは -0.0047 となり、1508°C の理論値から得られる -0.0016 とは一致しないことがわかった。また、他の温度で測定したスペクトルについて同様の計算を行った結果、傾き $-B/kT$ は理論値より小さい値となった。

以上の結果より、本実験条件では、理論式を用いて計算したガスの理論回転スペクトル温度と炉の設定温度は一致していないことがわかった。原因として、(1)回転

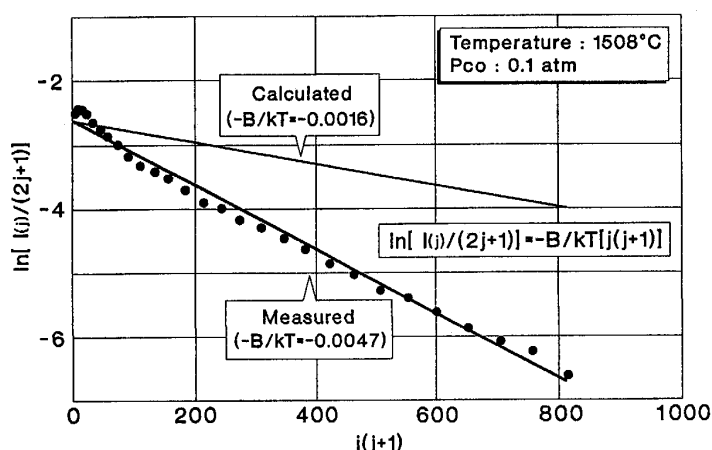


Fig. 9. Measured and calculated $-B/kT$ at 1508°C.

温度の計算は、分子の理想的挙動を仮定しているため、実在気体分子には適合しない可能性がある。(2)水冷した集光レンズの前面に、水冷プローブにより冷却された低温ガスが存在し、その影響を受ける。(3)測定において、装置に依存する未知のファクターが存在する。などが考えられるが、今回の結果からは明らかではない。

5. 結 言

本研究では、CO ガスの振動-回転スペクトルを面積比 S_r で評価し、その温度依存性を調査することによって高温ガスの温度測定法を開発した。調査の結果、以下の点が明らかになった。

(1) スペクトルの面積比 S_r は十分時間安定性があり、本方法でスペクトルの評価が可能である。

(2) S_r は、 $P_{CO} \geq 0.3$ atm の範囲では CO 分圧に依存せず、ほぼ一定の値を示し、かつセル長 20~100 mm の範囲ではその長さに依存しない。

(3) 測定を行った 1000~1550°C で、 $P_{CO} \geq 0.3$ atm の範囲では S_r と温度の関係の実験式が得られ、CO 分圧がこの範囲にあるガス体の温度は本測定法を用いて十分測定可能である。

最後に、本研究を開始するにあたり貴重な助言をいただいた、日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会測定グループ各委員(九大・総理工 森永健次, 九大・工 森 克巳(グループリーダー), 東北大・選研 徳田昌則(部会長), 東北大・工 日野光元, 豊橋技科大・工 川上正博, 北大・工 石井邦宜 各教授)に感謝致します。また、本研究の一部は上記部会研究費により行われました。実験の遂行にあたり、測定技術の詳細について貴重な助言をいただいた神戸製鋼所鉄鋼技術研究所

高橋 昇, 東京大学生産技術研究所 池田 貴の両氏, また装置の作製に協力いただいた同研究所 時田敏夫, 滑川敏夫の両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 中村正和, 徳光直樹: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 480
- 2) 浜田尚夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1991
- 3) 片山裕之, 斎藤 力, 平田 浩, 太田建夫, 山本 明: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1080
- 4) 篠竹明彦, 高木 泰, 林 洋一, 九島行正, 松尾充高, 平田 浩: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 165
- 5) 高木 泰, 林 洋一: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 166
- 6) 石川英毅, 斎藤 力, 馬場賢一, 西村光彦, 阿部泰久: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 653
- 7) 大竹一友: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 587
- 8) A. C. ECKBRETH, G. M. DOBBS, J. H. STUFFLEBEAM and P. A. TELLEX: Appl. Opt., **23** (1984), p. 1328
- 9) T. J. ANDERSON, G. M. DOBBS and A. C. ECKBRETH: Appl. Opt., **25** (1986), p. 4076
- 10) D. KLINK, K. A. MARKO and L. RIMAI: Appl. Opt., **20** (1981), p. 1178
- 11) G. L. SWITZER, L. P. GOSS and D. D. TRUMP: AIAA J., **24** (1986), p. 1155
- 12) A. STENHOUSE, D. R. WILLIAMS, J. B. COLE and M. D. SWORDS: Appl. Opt., **18** (1979), p. 3819
- 13) F. MOYA, S. A. J. DRUET and J. P. E. TARAN: Opt. Communications, **13** (1975), p. 169
- 14) G. C. ALESSANDRETTI and P. VIOLINO: J. Phys. D: Appl. Phys., **16** (1983), p. 1583
- 15) JANAF Thermochemical Tables Third Edition, ed. by National Bureau of Standards, Suppl. to J. Chem. Reference Data, **14** (1985)
- 16) R. E. DODD 著, 近藤幸夫訳: ドッド化学分光学 (1966) [丸善]
- 17) S. KACHI, K. KIMURA, H. KIKUCHI and K. SHIROYAMA: Proc. SPIE, **484** (1984), p. 128
- 18) 前田正史, 高橋 昇, 桑野芳一, 雀部 実, 柴田耕一朗, 出口幹郎, 稲葉晉一: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 251
- 19) D. ROBINSON and D. LENN: Appl. Opt., **6** (1967), p. 983