

鉄鋼材料の酸化過程における分光放射率の非線形挙動

山口 隆生*・山村 正明*・長坂 今夫*

Nonlinear Phenomena of Spectral Emissivity during the Steel-oxidizing

Takao YAMAGUCHI, Masaaki YAMAMURA and Imao NAGASAKA

Synopsis : The authors have made clear that spectral emissivity $\varepsilon(\lambda_0, t)$ of non-oxidized steel at the effective wavelength ($\lambda_0=0.65 \mu\text{m}$) of optical pyrometer is approximately 0.4 and that the wavelength dependency in visible region is negative. But in case of oxidized surface, above-mentioned $\varepsilon(\lambda_0, t)$ is increased to approximately 0.9 and the wavelength dependency is changed from negative to positive.

When the oxidized film thickness is increasing, it is known that $\varepsilon(\lambda_0, t)$ does not increase monotonously but increase in vibratory curve. The above-mentioned process is not still made clear yet.

In this paper, the spectral emissivity $\varepsilon(\lambda_0, t)$ and the ratio of emissivity $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ at the two effective wavelengths (λ_1, λ_2) of two-color pyrometer are measured during the steel oxidizing. And the vibratory curve should be considered as the light interference phenomenon.

Consequently, taking account of nonlinearity, the dispersion model of light interference phenomenon is proposed and the experimental results can be explained well by the model.

Key words : spectral emissivity; radiation pyrometry; nonlinear vibration; temperature measurement; oxidation; physical property.

1. 緒言

著者ら¹⁾は酸素分圧(以下 P_{O_2} ²⁾と記す)を制御した酸化雰囲気中で鉄鋼材料を加熱し、光高温計の実効波長である $\lambda_0=0.65 \mu\text{m}$ における分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ がほぼ定常的な値を示す状態の下で、可視域とその近傍における分光放射率 $\varepsilon(\lambda, t)$ を測定した。さらに、同波長域における有色金属ならびにそれらの酸化物の分光放射率を測定した³⁾。その結果、鉄鋼材料の分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ は約0.4であり、 $\varepsilon(\lambda, t)$ の波長依存性は負である⁴⁾のに対して、表面が酸化すると、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ は0.9近くに増大する。しかも酸化物の分光放射率の波長依存性はいずれの場合も負から正に変化することを明らかにした。

また、金属表面が酸化するにしたがって、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ の値が振動的に変化することが知られている⁵⁾。しかしその振動現象は十分に解析されているとはいいがたい。

本研究は、鉄鋼材料の表面に酸化膜が生成され、その厚みの増大する過程の $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および二色温度計の二つの実効波長 λ_1, λ_2 における分光放射率の比 $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ を測定する。そして、測定結果に認められる分光放射率が酸化膜生成の初期過程においても振動的に変化する現象を光の干渉現象と考え、非線形性を考慮した分散式を提案し、これで実験結果を解析した結果、これらの現象がこの解で定性的に説明できることを示す。

2. 試料

本研究は、鉄鋼材料の表面に生成された酸化膜の厚さの増大過程における分光放射率の挙動を知ることを目的とする。したがって、生成される酸化物の種類による影響をできるかぎり除去するため、前報¹⁾の試料の中から合金元素の種類もその含有量も、最も少ない機械構造用炭素鋼S09CK(直径19mmに熱間圧延した市販の丸棒)を試料として用いる。試料の主要化学組成をTable 1に示す。

試料は、Fig. 1に示す形状寸法に機械加工する。試料の分光放射率測定面はエメリー紙に次いでバフ研磨し、表面を光学鏡面⁶⁾に仕上げる。その後、アセトン、エチルアルコールで洗浄して用いる。試料中心部の直径6.2mmの穴は試料加熱真温度を測定するために保護管に入った熱電対を挿入するためのものである。

3. 実験方法

実験方法は前報^{1,3)}と同じであり、Fig. 2に示す実験装置を用いる。油拡散ポンプで管内の圧力を $7 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の真空状態にする。あるいは真空にした後、管内を大気圧に

Table 1. Chemical compositions of the S09CK.

Chemical composition	C	Si	Mn	P	S	ΣAl
mass%	0.12	0.28	0.58	-----	-----	0.024

近い高純度アルゴンガス雰囲気を保つようにそのガスを 700 ml/min の流量で流す。管内に流し込むアルゴンガスは、950°C に加熱した金属チタン層を通してガス中の P_{O_2} を 2.6×10^{-4} Pa 以下に精製したものである。 P_{O_2} はジルコニアを用いた固体電解質電池で測定する⁷⁾。真空中あるいはアルゴンガス気流中で試料を 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C の所定の温度 t に加熱保持する。設定温度に保持されたら、トレーサビリティ用自動光高温計（実効波長 $\lambda_0 = 0.65 \mu\text{m}$, 応答時間 1 s (ただし 63% 応答)) で輝度温度 $S(\lambda_0)$ を、二色赤外線放射温度計（実効波長 $\lambda_1 = 0.97 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0.80 \mu\text{m}$, 応答時間 0.3 s (ただし 95% 応答), 以下二色温度計と記す) で二色温度 $f(\lambda_1, \lambda_2)$ を、さらに P_{O_2} も連続的に測定しながら、真空ポンプを切るかまたはアルゴンガスを止めて系内にバリアブルリークバルブを通して空気を徐々に導入する。さらに、空気導入からの経過時間も測定する。バリアブルリークバルブで空気を供給する速さを種々変化させることにより、加熱雰囲気中の P_{O_2} の増加速度を制御する。酸化の初期においては酸化膜の生成に要する時間は短いので、 P_{O_2} の増加に応じて酸化膜が生成され、それにより輝度温度 $S(\lambda_0)$ および二色温度 $f(\lambda_1, \lambda_2)$ が変化する。その変化は P_{O_2} の変化に対応する。測定した、 $S(\lambda_0)$, $f(\lambda_1, \lambda_2)$ からそれぞれ (1) 式, (2) 式を用いて分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$, 二つの波長, $\lambda_1 = 0.97 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0.80 \mu\text{m}$ における分光放射率

の比 $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ を算出する。その結果、酸化膜生成ならびにその厚み増大過程における $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ が測定される。

測定輝度温度 $S(\lambda_0)$, 測定二色温度 $f(\lambda_1, \lambda_2)$ からそれぞれ $\varepsilon(\lambda_0, t)$, $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ を算出するには Wien の放射則を用いるが、本研究が対象としている温度域、波長域では厳密な Planck の放射則を用いる場合との誤差は無視できる⁸⁾。

$S(\lambda_0)$ と $\varepsilon(\lambda_0, t)$ の関係は (1) 式で与えられる。

$$\varepsilon(\lambda_0, t) = \frac{1}{\tau(\lambda_0)} \exp \left\{ C_2 \left[\frac{1}{\lambda_0 \left(t + 273.15 \right)} - \frac{1}{S(\lambda_0) + 273.15} \right] \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 C_2 は Planck の第 2 放射定数で、 $C_2 = 14388 \mu\text{m K}$, $\tau(\lambda_0)$ は測定光路に存在する光学系の分光透過率である。

$f(\lambda_1, \lambda_2)$ と $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ との関係は (2) 式となる。

$$\frac{\varepsilon(\lambda_1, t)}{\varepsilon(\lambda_2, t)} = \frac{\tau(\lambda_2)}{\tau(\lambda_1)} \exp \left\{ C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \right\} \times \left[\frac{1}{t + 273.15} + \frac{1}{f(\lambda_1, \lambda_2) + 273.15} \right] \dots \dots \dots (2)$$

可視域とその近傍における金属（有色金属を除く）の分光放射率の波長依存性は (3) 式のように波長 λ に対して 1 次近似できる^{1,9-11)}。

$$\varepsilon(\lambda, t) = a\lambda + b \dots \dots \dots (3)$$

ただし、 λ の単位には μm を用いたので、定数 a の単位は μm^{-1} , 定数 b は無次元である。この場合、(2) 式より $f(\lambda_1, \lambda_2) > t$ のときは $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t) < 1$ となり、 $a < 0$ すなわち分光放射率の波長依存性は負である。 $f(\lambda_1, \lambda_2) = t$ のときは $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t) = 1$ となり、 $a = 0$ すなわち分光放射率は波長に対して平坦（黒体、灰色体）となる。 $f(\lambda_1, \lambda_2) < t$ のときは $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t) > 1$ となり、 $a > 0$ すなわち分光放射率

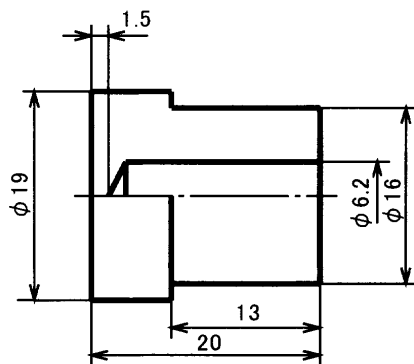


Fig. 1. Dimensions of specimen (mm).

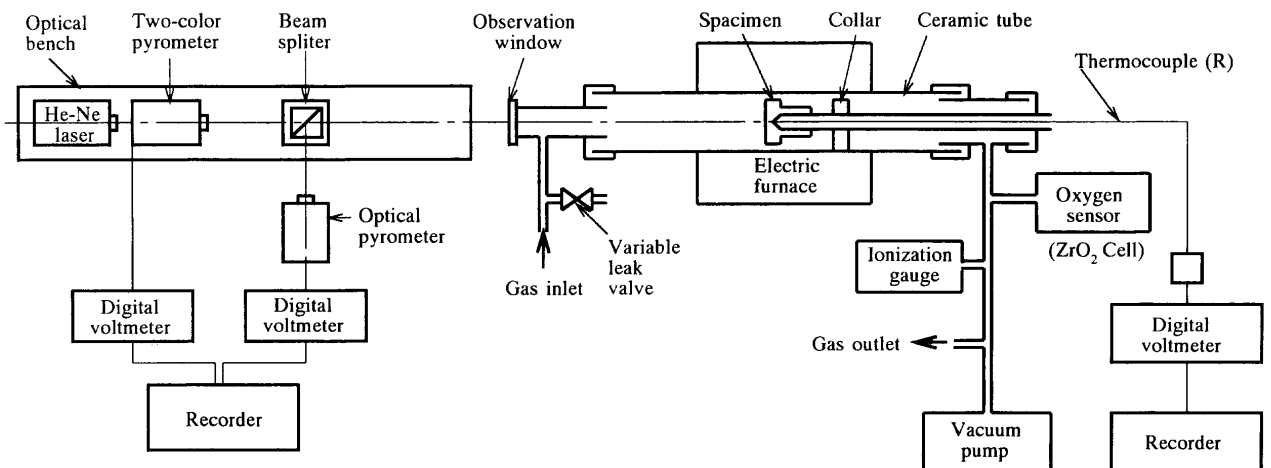


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

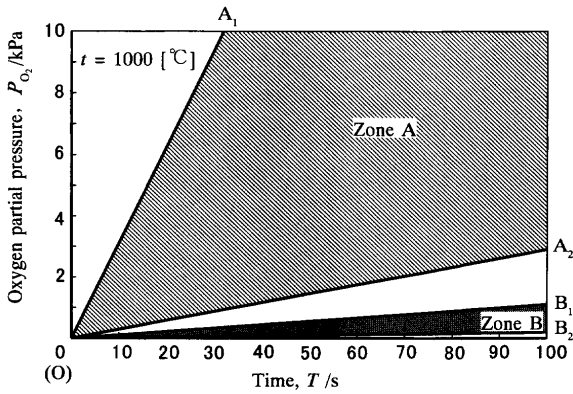


Fig. 3. Oxygen partial pressure P_{O_2} increasing rate in heated atmosphere.

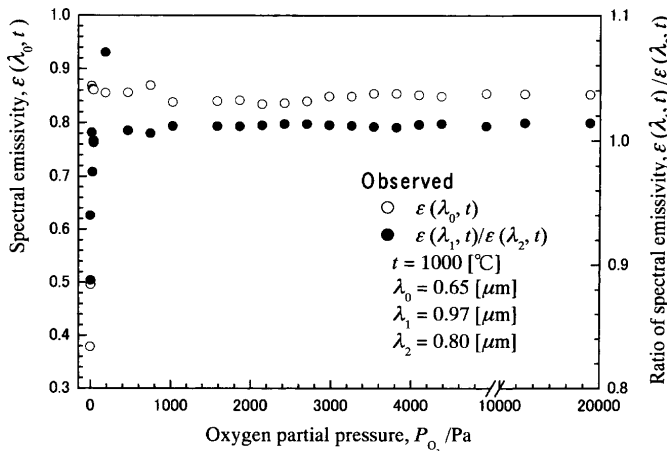


Fig. 4. Relation between spectral emissivity and oxygen partial pressure in heated atmosphere (in case of zone A, $t=1000^\circ\text{C}$).

の波長依存性は正である。

4. 実験結果ならびに考察

4.1 酸素分圧の増加速度と分光放射率

バリアブルリークバルブで系内に空気を供給する速さを変化させて、加熱雰囲気中の P_{O_2} の増加速度を制御した。Fig. 3 に P_{O_2} の増加と時間の関係を示す。線分 OA_1 はジルコニア固体電解質電池の P_{O_2} の検出応答速度の限界近くである。線分 OA_1 より P_{O_2} の増加速度が速くなると P_{O_2} の検出が追従できず正確に測定できない。 P_{O_2} を線分 OB_2 近くから線分 OA_1 近くまで種々の速さで変化させて、分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および分光放射率の比 $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ を測定した。 P_{O_2} は時間に対してほぼ直線的に増加させる。同図に示される領域 A および領域 B は以下に説明するが、この図は 1000°C に加熱した場合の例である。

領域 A で P_{O_2} を増加させると、Fig. 4 に示すごとく P_{O_2} の増加にともなって $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ ともに酸化膜が生成される初期過程（以下単に酸化の初期過程と記し、この範囲については後述する）では定常的に安定する酸化物固有の値近くまで急激に、ほぼ直線的に増加し、最大値

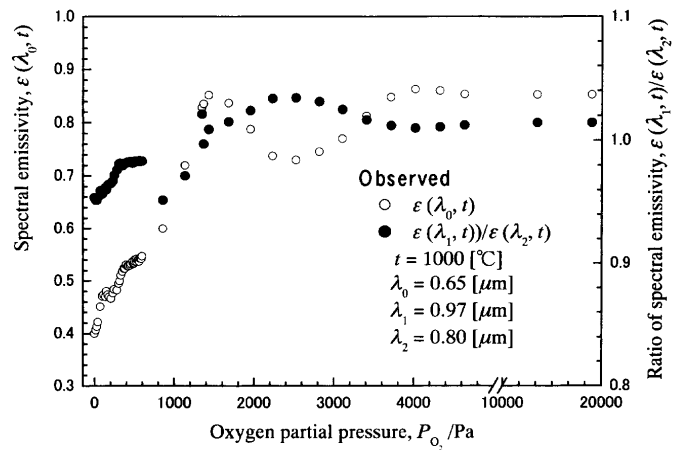


Fig. 5. Relation between spectral emissivity and oxygen partial pressure in heated atmosphere (in case of zone B, $t=1000^\circ\text{C}$).

を示した後、振動しながら一定値に収束する。このような変化を示す P_{O_2} の増加速度の範囲をその加熱温度に対する領域 A とする。

一方、領域 B 内で P_{O_2} を増加させた場合の P_{O_2} と $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 4 と比較して、この場合の特徴的な現象は酸化の初期過程において、定常的に安定する酸化物固有の値近くまで振動しながら増加することである。その後は領域 A と同様に、最大値を示した後、振動しながら一定値に収束する。本論文は分光放射率の振動現象の中で、非線形解でしか説明できない部分の解析に主眼を置いている。すなわち、後述の分光放射率の非線形的な振動を明確にするため分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ とその微分 $\partial\varepsilon(\lambda_0, t)/\partial P_{O_2}$ を相平面に描いた Fig. 12 において、実線で示した非線形解と一点鎖線で示した線形解の差が小さくなるまでを問題とする。それ以降は非線形解と線形解が一致する。Fig. 12 より明らかなように、この両者の差が大きいのは、分光放射率が増加し、酸化物固有の値である 0.85 近傍に最初に到達するまでである。したがって、本論文で用いる酸化の初期過程とは、酸化が始まり分光放射率が増加し、酸化物固有の値に最初に到達するまでの範囲を指す。

以上は本研究中最低温度である 1000°C に加熱した場合の測定結果を例に示したものである。加熱温度により領域 A, B は必ずしも同一ではないが、 1100°C , 1200°C , 1300°C の各温度においてもこのような傾向を示す領域が存在する。Fig. 6, 7 には、本研究中最高温度である 1300°C の場合の領域 A, B における $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の測定結果を示す。両図からも明らかなように、各領域における P_{O_2} と $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の測定結果は、その値は必ずしも一致しないが、 1000°C の場合の測定結果と同じ傾向を示す。このことは、他の測定温度においても同様である。したがって、以下は 1000°C の場合を例に示して考察する。また、Fig. 3 に示した領域 A, B は明確には区分

されるわけではない。例えば、線分OB₁と線分OA₂で囲まれる範囲の速さでP_{O₂}を増加させた場合でも酸化の初期過程での振動が観測される場合もあり、おおよその目安として区分した線分である。

4.2 非線形性を考慮した単一媒質中の光の伝播

金属の分光放射率に関する研究^{1,3-5,9,12-22)}は、比較的多

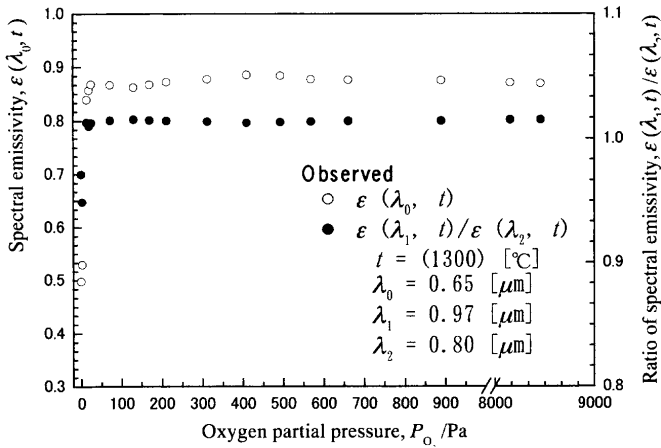


Fig. 6. Relation between spectral emissivity and oxygen partial pressure in heated atmosphere (in case of zone A, t=1300°C).

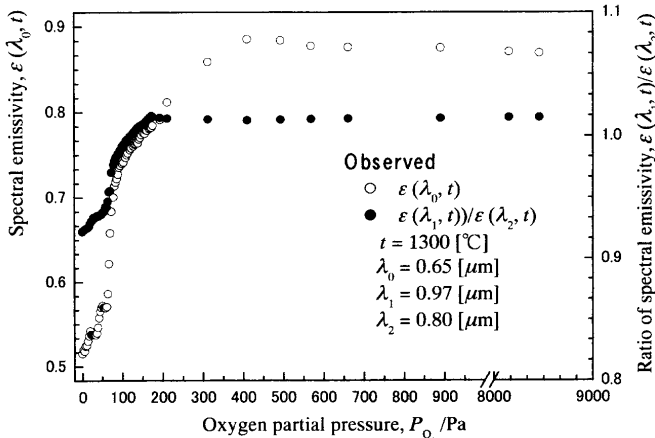


Fig. 7. Relation between spectral emissivity and oxygen partial pressure in heated atmosphere (in case of zone B, t=1300°C).

くなくされているが、金属の表面が酸化する過程の分光放射率に関する研究は少ない。また、振動的に変化する現象は光の干渉現象と考えられ線形解で解析されている⁵⁾。しかし、Fig. 5に示した分光放射率の実験結果に認められる酸化の初期過程に現れる複雑な振動現象は、ほぼ直線的に増加する線形解あるいはその重ね合わせでは説明することができない。そこで、非線形性を考慮した光の干渉現象について検討する。

鉄鋼材料表面に酸化膜が生成し、そこへ光E₀が入射した場合の座標系をx(x, z)とし、光路や幾何学的寸法等をFig. 8に記号とともに模式的に示す。

ここでは、光が単一の媒質を非線形伝播する場合の解を求める。非線形性は誘電率ε_eに現れ、電導率σには現れないものとする。ただし、非線形性は酸化膜内でのみ現れ、その酸化膜の成長速度は光速に比べて無視できる程度に遅いものとして、厚さはd₁≡d₁(z)とする。

誘電率は

$$\epsilon_e = \epsilon_L + \epsilon_{NL} \equiv \sum_{m=1} \bar{\chi}_m \epsilon_m \dots\dots\dots (4)$$

と表せる。ここに、線形項(m=1)はε_L≡χ₁ε₁=ε₀+4πχ₁、非線形項(m≧2)は

$$\epsilon_{NL} \equiv \sum_{m=2} (\bar{\chi}_m \epsilon_m) = 4\pi \sum_{m=2} (\tilde{\chi}_m |E_0|^{(m-1)})$$

とする。また、χ_mは誘電感受率である。この非線形性を考慮した電場の強さをEとすれば、平面波を支配する方程式は、

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} - \frac{\mu}{c^2} \left\{ 4\pi\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} [(\epsilon_L + \epsilon_{NL})\mathbf{E}] \right\} = 0 \dots\dots\dots (5)$$

である。(5)式の解の電場Eを、

$$\mathbf{E} = \sum_{m=1} (\bar{\chi}_m(\omega) \bar{\mathbf{E}}_m(\omega, \mathbf{k})) = \sum_{m=1} (\bar{\chi}_m \bar{\mathbf{A}}_m e^{i\psi_m}) \dots\dots\dots (6)$$

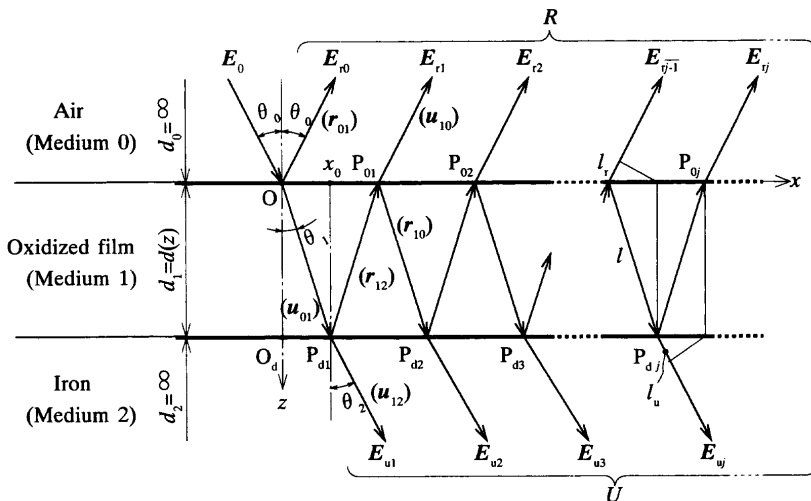


Fig. 8. Schematic diagram of incident light on iron with oxidized film.

と仮定する。ここに、 μ は透磁率、 c は光速、 ω は角振動数、 \mathbf{k} は波動ベクトル、 Φ_1 は初期位相である。また、 $m=1$ の場合 $\bar{\chi}_1=1$ 、 $\psi_1=\omega t-\mathbf{k}\mathbf{x}+\Phi_1$ 、 $m>1$ の場合 $\psi_m=\omega_m t-\mathbf{k}_m\mathbf{x}$ であり、入射光はそれぞれに添え字 0 を付けて、 $\mathbf{E}_0=\mathbf{A}_0 e^{i\psi_0}$ 、 $\psi_0=\omega t-\mathbf{k}_0\mathbf{x}+\Phi_0$ とする。

一般的には、この解は種々の周波数の混合と考えられるが、ここでは基本周波数とその高調波のみが現れるものとする。位相の整合条件を考慮して、

$$\mathbf{k}_m=m\mathbf{k}, \quad \omega_m=m\omega \quad \dots\dots\dots(7)$$

と表し、振幅と誘電感受率を次のように書き換える。

$$\mathbf{A}_m=\bar{\mathbf{A}}_m/\mathbf{A}_1\mathbf{A}_0^{(m-1)}, \quad \hat{\chi}_m=\bar{\chi}_m\mathbf{E}_0^{(m-1)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

つぎに、(4)、(6) 式を (5) 式に代入して、 $\hat{\chi}_m$ について整理すれば、各 $\hat{\chi}_m$ について恒等的に 0 が成立する。この場合、電導率は定数ではあるが、有限項で打ち切ることと考慮して、 $\sigma_m=\sigma/m$ の形で高調波成分へ分配できるものとするれば、(5) 式の第 1 項 ($\partial^2\mathbf{E}/\partial x^2$) から第 4 項 ($\partial^2\epsilon_L\mathbf{E}/\partial t^2$) までは未知関数である \mathbf{A}_m もくり出せて、 m と関係なく恒等的に 0 が成立する。すなわち、線形 ($m=1$) の場合に縮退して、伝播係数、

$$k\equiv|\mathbf{k}|=\frac{\omega}{c}\sqrt{\mu\hat{\epsilon}_e}=\frac{\omega}{c}\hat{n} \quad \dots\dots\dots(9)$$

を得る。ここに、複素誘電率は $\hat{\epsilon}_e=\epsilon_L-i(4\pi\sigma/\omega)$ 、また、屈折率および減衰係数をそれぞれ、 n 、 κ とすると、複素屈折率は $\hat{n}=n-i\kappa$ である。

(5) 式の第 4 項まで (線形部分) が恒等的に 0 になったことから、残りの第 5 項の非線形部分 ($\partial^2\epsilon_{NL}\mathbf{E}/\partial t^2$) も恒等的に 0 でなければならない。これは 2 重級数の形で表されるが、有限の m で打ち切ることと考慮して、正方級数の形に展開すれば、逐次、振幅 \mathbf{A}_m が決まり、(5) 式の一つの解、

$$\mathbf{E}=\mathbf{A}e^{i\psi_1}\left[1-\sum_{m=2}^{\infty}\hat{\chi}_m\mathbf{A}_m e^{i(m-1)\psi}\right] \quad \dots\dots\dots(10)$$

を得る。ここで、初期条件を満たすように、 $\phi_b=\psi(0)=-\mathbf{k}\mathbf{x}$ 、 $\phi_0=\psi_0(0)=-\mathbf{k}_0\mathbf{x}$ 、 $\phi=\phi_b-\phi_0$ と表せば、振幅は、

$$\mathbf{A}_m=\mathbf{B}_m\sum_{p=1}^{m-1}[(m+p-1)^2\hat{\chi}_p\mathbf{A}_p e^{-i(m-p)\phi}] \quad \dots\dots\dots(11)$$

である。ここに、

$$\mathbf{B}_m=1/\sum_{p=2}^m[(m+p-1)^2]\hat{\chi}_p, \quad \hat{\chi}_1=\chi_1=1, \quad \mathbf{A}_1=\mathbf{A}$$

であり、解は m と p の 2 重級数であるが、添え字は m で代表する。なお、 \mathbf{A}_m は後ほど、境界条件を満たすように与

える。また、 $\hat{\chi}_m$ はもはや誘電感受率そのものではなく、(8) 式で与える単なる定数とする。

4.3 非線形性を考慮した光学定数分散式

Fig. 8 に示すように、光学的に厚さ (z 方向) 無限大の鉄鋼材料 (媒質 2) の表面に厚さ $d(z)$ の酸化膜 (媒質 1) が生成され、その酸化膜表面に大気 (媒質 0) から平行光束 \mathbf{E}_0 が傾き θ_0 で原点 O に入射したものとする。一般的に記述すれば、平行光束 \mathbf{E}_j は媒質 a から媒質 b の境界 (P_j) に達し、それぞれ振幅反射率 r_{ab} 、反射角 θ_a 、振幅透過率 u_{ab} 、透過角 θ_b で反射と透過を矢印の方向に繰り返す。この場合、それぞれの複素屈折率等は媒質の番号を添え字にして表し、幾何学的寸法は透過、反射を繰り返しても相似であるものとする。また、初期位相は反射光に対して Φ_j 、透過光に対しては Ψ_j とそれぞれ表す。

r_{ab} と u_{ab} を用いて、入射光 \mathbf{E}_0 および任意の j 点における反射光 \mathbf{E}_{rj} を表せば、(10) 式より次のようになる。ただし、母材の鉄鋼材料は十分に厚いため、透過光は存在しないので、母材の透過光については以降の考察では省略する。

$$\mathbf{E}_0=\mathbf{A}_0 \exp i\left[-\frac{\omega}{c}n_0(x \sin \theta_0+z \cos \theta_0)+\Phi_0\right] \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\mathbf{E}_{r0}=\mathbf{A}_0\mathbf{r}_{01}\left\{\exp i\left[-\frac{\omega}{c}n_0(x \sin \theta_0-z \cos \theta_0)+\Phi_{r0}\right]\right\} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\mathbf{E}_{rj}=\mathbf{A}_0\mathbf{u}_{01}\mathbf{u}_{10}\mathbf{r}_{12}(\mathbf{r}_{10}\mathbf{r}_{12})^{j-1} \exp[i(\Lambda_{rj}+\Phi_{rj})] \sum_{m=1}^{\infty}[\hat{\chi}_m\mathbf{A}_m e^{i(jm)\Psi_j}] \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここに、

$$\Lambda_{rj}=-\frac{\omega}{c}[n_0(x \sin \theta_0-z \cos \theta_0)+2j(l\hat{n}_1-l_r n_0)]$$

である。

いま、酸化膜表面 (点 O : $x=0, z=0$) に垂直 ($\theta_0=\theta_1=\theta_2=0$) に平面波が入射したものとして、媒質 a から媒質 b への境界面の振幅反射率 r_{ab} は、

$$\mathbf{r}_{ab}\equiv N_{ab}+iK_{ab}, \quad N_{ab}=\frac{(n_a^2+\kappa_a^2)-(n_b^2+\kappa_b^2)}{(n_a+\kappa_a)^2+(n_b+\kappa_b)^2}, \quad K_{ab}=\frac{2(n_a\kappa_b-n_b\kappa_a)}{(n_a+\kappa_a)^2+(n_b+\kappa_b)^2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

と表せる。酸化膜の厚さを複素数表示して、 $\delta=(\omega/c)\hat{n}_1 l=2\pi\hat{n}_1 d/\lambda$ とすれば、 $l_r=0$ であるから、 $e^{-i(2m\delta)}=e^{-m\eta d}\cdot[\cos(m\xi d)-i \sin(m\xi d)]$ と表せる。ここに、 $\xi=4\pi n_1/\lambda$ 、 $\eta=4\pi\kappa_1/\lambda$ である。さらに、原点 O で反射あるいは透過する光 \mathbf{E}_{rj} と入射光 \mathbf{E}_0 の振幅の比を、振幅反射度 $\tilde{r}_j=\mathbf{A}_{rj}/\mathbf{A}_0$ とする。

以上のことを考慮して集光すれば、合成振幅反射率 $\mathbf{r} = \sum \tilde{\mathbf{r}}_j$ を得る。この合成振幅反射率に、それと共役な関数 \mathbf{r}^* を乗ずれば、エネルギー反射率 $\mathbf{R} = \mathbf{r}\mathbf{r}^*$ が求められ、Kirchhoff の法則を適用すれば、次のように、分光放射率 $\varepsilon(\lambda, t) = 1 - \mathbf{R}$ が得られる。

$$\varepsilon(\lambda, t) \equiv \varepsilon(d; \lambda, t) = 1 - \left(V_R - \sum_{m=2} \chi_m \mathbf{A}_m W_{Rm} \right)^2 + \left(V_I - \sum_{m=2} \chi_m \mathbf{A}_m W_{Im} \right)^2 \quad (16)$$

ここに、

$$\mathbf{r} = \sum_{j=1}^{\infty} \tilde{\mathbf{r}}_j = (V_R + iV_I) - \sum_{m=2} [\chi_m \mathbf{A}_m (W_{Rm} + iW_{Im})]$$

$$V_R = \frac{Q_{R1}P_{R1} + Q_{I1}P_{I1}}{P_{R1}^2 + P_{I1}^2}, \quad V_I = \frac{-Q_{R1}P_{I1} + Q_{I1}P_{R1}}{P_{R1}^2 + P_{I1}^2}$$

$$W_{Rm} = \frac{Q_{Rm}P_{Rm} + Q_{Im}P_{Im}}{P_{Rm}^2 + P_{Im}^2}, \quad V_{Im} = \frac{-Q_{Rm}P_{Im} + Q_{Im}P_{Rm}}{P_{Rm}^2 + P_{Im}^2}$$

$$P_{R1} = \{1 + [(N_{01}N_{12} - K_{01}K_{12})C_1 + (N_{01}K_{12} + K_{01}N_{12})S_1]F_1\}$$

$$P_{I1} = [- (N_{01}N_{12} - K_{01}K_{12})S_1 + (N_{01}K_{12} + K_{01}N_{12})C_1]F_1$$

$$Q_{R1} = N_{01} + [N_{12}C_1 + K_{12}S_1]F_1$$

$$Q_{I1} = K_{01} + [N_{12}S_1 - K_{12}C_1]F_1$$

$$P_{Rm} = \{1 + [(N_{01}N_{12} - K_{01}K_{12})C_m + (N_{01}K_{12} + K_{01}N_{12})S_m]F_m\}$$

$$P_{Im} = [- (N_{01}N_{12} - K_{01}K_{12})S_m + (N_{01}K_{12} + K_{01}N_{12})C_m]F_m$$

$$Q_{Rm} = [(1 - N_{01}^2 + K_{01}^2)(N_{12}C_m + K_{12}S_m) + 2N_{01}K_{01}(-N_{12}S_m + K_{12}C_m)]F_m$$

$$Q_{Im} = [(1 - N_{01}^2 + K_{01}^2)(-N_{12}S_m + K_{12}C_m) - 2N_{01}K_{01}(N_{12}C_m + K_{12}S_m)]F_m$$

$$F_m = \exp(-m\eta d), \quad C_m = \cos(m\xi d), \quad S_m = \sin(m\xi d)$$

である。また、非線形項は酸化膜（媒質1）でのみ現れるものとしたので、 \mathbf{A}_m は境界条件 $d=0$ および $d \rightarrow \infty$ で、 $\mathbf{A}_m=0$ ($m \geq 2$) を満たし、実数部のみを考慮すればよい。したがって、 $\hat{\chi}_m$ を $\hat{\chi}_m = \chi_m - i\chi_{Im}$ と複素数で表記すれば、

$$\mathbf{A}_m = \mathbf{B}_m \sum_{p=1}^{m-1} \{(m+p-1)^2 \chi_{lp} \mathbf{A}_p e^{(m-p)\eta d} \sin[(m-p)\xi d]\} \dots (17)$$

となる。ここに、(16) 式の χ_m は実数部を、また \mathbf{B}_m に含まれる $\hat{\chi}_p$ は虚数部 χ_{lp} をとる。

4.4 測定結果と計算結果の比較

(16) 式より分光放射率を算出する場合、鉄鋼材料ならびに生成酸化物それぞれの光学定数 $n_2, \kappa_2, n_1, \kappa_1$ の値が必要である。厳密には各波長、各温度における n, κ の値が要求される。試料 S09CK の化学組成はほとんど鉄であるが、

Table 2. Values of the optical constants in Eq. (16).

Wavelength λ [μm]	Iron ²⁴⁾		Oxidized iron ¹⁾	
	n_2	κ_2	n_1	κ_1
$\lambda_0=0.65$	3.56	4.04	1.57	0.88
$\lambda_2=0.80$	2.92	3.94	1.66	0.65
$\lambda_1=0.97$	3.12	4.34	1.68	0.49

Table 3. Values of the constants $\hat{\chi}_m$ in Eq. (16).

$\hat{\chi}_m$	χ_m (Real part)	χ_{Im} (Imaginary part)
$\hat{\chi}_1$	1.00	1.00
$\hat{\chi}_2$	0.30	0.60
$\hat{\chi}_3$	0.06	0.08
$\hat{\chi}_4$	0.00	0.00
$\hat{\chi}_5$	0.10	0.05

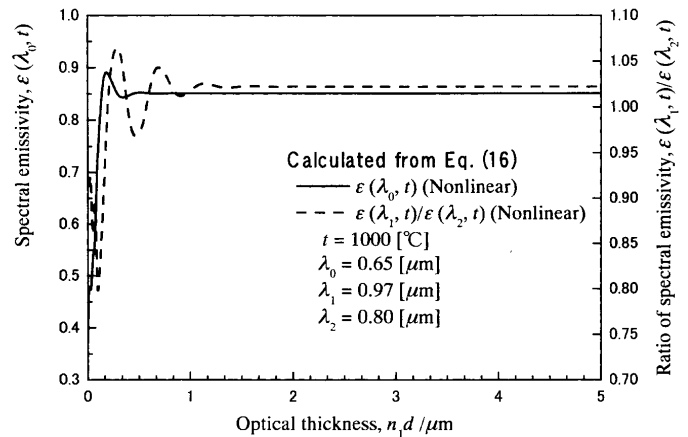


Fig. 9. Relation between spectral emissivity and optical thickness (in case of $0 \leq n_1 d \leq 5$).

鉄に関する詳細なデータはない。室温で波長 $0.37 \sim 0.69 \mu\text{m}$ における値²³⁾ や温度は不明であるが、 $0.041 \sim 12.40 \mu\text{m}$ における値²⁴⁾ が発表されている。試料は鉄とし、これの、 n_2, κ_2 については、本研究の対象波長である $\lambda_0=0.65 \mu\text{m}$, $\lambda_1=0.97 \mu\text{m}$, $\lambda_2=0.80 \mu\text{m}$ における値が求められる後から引用した。一方、鉄の酸化物についての、 n_1, κ_1 は、前報¹⁾ の測定結果から算出した値を用いた。これらの光学定数を Table 2 に示す。また、Fig. 5 に示される分光放射率の測定結果を考慮し、(16) 式において、線形解は $m=1$ 次の項まで、非線形解は $m=5$ 次の項までを採用して、分光放射率を算出した。そのときに用いた $\hat{\chi}_m$ の値を Table 3 に示す。

Table 2 および 3 のそれぞれの値を (16) 式に代入して、酸化膜の厚み $n_1 d$ (計算では厚み d に酸化膜の屈折率 n_1 を乗じた $n_1 d$, いわゆる光学的厚みを用いた) と $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の関係を算出した。測定分光放射率の特徴的な挙動が表せる程度の $n_1 d$ について計算し、その点を結んだ曲線を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。両者は同一の計算結果であるが、実験結果を図示した Fig. 4 および Fig. 5 とそれぞれ比較するように、横軸には光学的厚みを前者は $5 \mu\text{m}$ 、後者は $1 \mu\text{m}$ まで目盛る。すなわち、Fig. 9 においては P_{O_2} が上昇するにしたがい、酸化膜の厚みが増大し、分

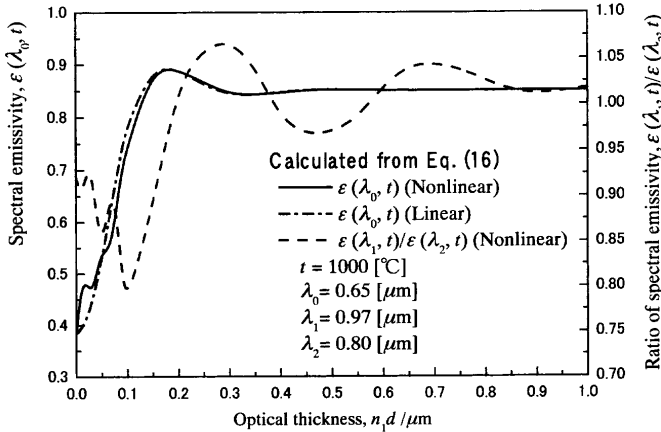


Fig. 10. Relation between spectral emissivity and optical thickness (in case of $0 \leq n_1 d \leq 1$).

光放射率が定常的に安定するまでの全体的な分光放射率の挙動が示される。一方、Fig.10では加熱系内に大気が導入されて、酸化の初期過程の状態が拡大されて示される。実験結果を示した Fig. 4 および Fig. 5 は横軸に酸素分圧 P_{O_2} が目盛っているため、Fig. 9 および Fig.10 に示した (16) 式より算出した結果とを直接定量的に比較することはできない。しかし、領域Aでの測定結果を示した Fig. 4 と計算結果を示した Fig. 9、および領域Bでの Fig. 5 と Fig.10 における、それぞれ振動をともなって変化する分光放射率の特徴的現象は定性的によく一致する。Fig.10 には線形解の $\varepsilon(\lambda_0, t)$ を一点鎖線で併記した。いま、Fig. 5 に○印で示した測定結果の横軸が1400 Pa近傍までの酸化の初期過程に認められる $\varepsilon(\lambda_0, t)$ の振動現象に着目し、これと計算結果を示した Fig.10の非線形解 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ (実線) および線形解 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ (一点鎖線) を横軸の酸化膜の厚み $0.1 \mu\text{m}$ 近傍までについて比較する。その結果、線形解の一点鎖線は単調に、ほぼ直線的に増加するが、非線形解の実線は振動をしながら増加し、Fig. 5 に示した測定結果と定性的によく一致することがわかる。

さらに、非線形挙動をより明確にするために、Fig. 5 に示した測定結果の $\varepsilon(\lambda_0, t)$ を平滑化スプライン関数を用いて処理し、その関数の微分 $\partial \varepsilon(\lambda_0, t) / \partial P_{O_2}$ を計算して、相平面に描いたものを Fig.11 に示す。相平面 Fig.12 には、(16) 式を用いて算出した分光放射率についても同様な計算をして実線で示し、さらに、線形解に対する結果も一点鎖線で併記する。一点鎖線の線形解は母材金属固有の分光放射率から、酸化膜の厚みの増加にともない、渦状点である酸化物固有の分光放射率の値へ単調に吸引されていることがわかる。しかし、実線で示した非線形解は線形解のように単調に吸引されるのではなく、ループ状からカスプ状へと変化する。特に、酸化の初期過程における、ループ状からカスプ状への変化は典型的な非線形の挙動である。この挙動は Fig.11 に示した実験結果と定性的によく

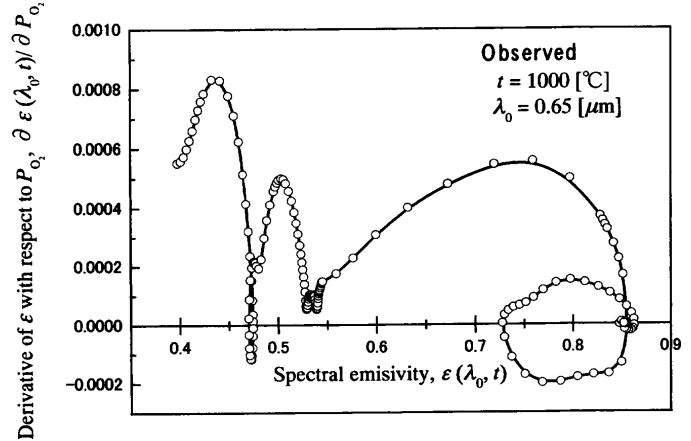


Fig. 11. Phase diagram in the observed spectral emissivity and its derivative with respect to oxygen partial pressure.

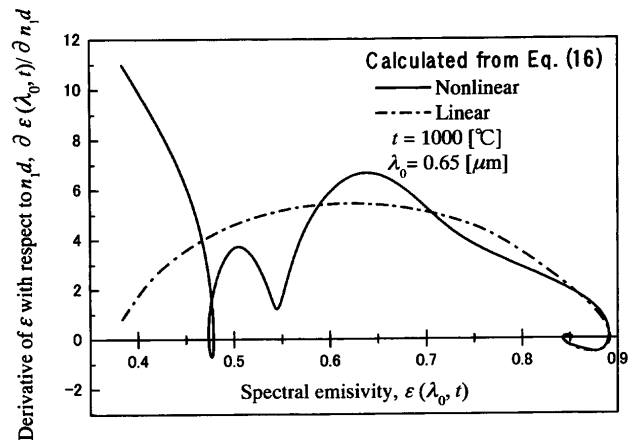


Fig. 12. Phase diagram in the calculated spectral emissivity and its derivative with respect to optical thickness.

一致し、酸化の初期過程における振動は非線形現象と結論する。

つぎに、領域Aと領域Bにおける $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t) / \varepsilon(\lambda_2, t)$ の酸化の初期過程における測定結果の挙動が異なる原因について考察する。系内に空気を導入して P_{O_2} を 10^{-4} Pa から増大させ、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t) / \varepsilon(\lambda_2, t)$ の値がほぼ一定値になるまでに要する時間は、領域Aでは約3sで、領域Bでは120~2400sである。一方、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t) / \varepsilon(\lambda_2, t)$ を測定するために使用した自動光高温計、二色温度計それぞれの応答時間は1s以上、0.3s以上である。

以上のことを勘案すると、Fig. 4 に示した領域Aで P_{O_2} を増加させた場合の測定結果の挙動は次の様に考えられる。Fig. 3 の領域Aに示される速さで系内の P_{O_2} を増加させるとき、酸化の初期過程においては P_{O_2} に依存して試料表面に酸化膜が生成されるが、その厚みの増加速度が $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t) / \varepsilon(\lambda_2, t)$ を測定する自動光高温計および二色温度計の応答時間より速いため、実際には振動的に変化していたとしても、これに温度計が追従できない。し

たがって、 P_{O_2} の増大に対して、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ は酸化物固有の値近くまで急速かつほぼ直線的に変化したように測定される。その後、時間に対して緩やかに酸化膜の厚みの増大する過程に入ると、 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の振動現象は緩やかに減衰して、酸化物固有の値へ収束するが、この過程は測定可能である。一方、Fig. 3 の領域Bに示される速さで系内の P_{O_2} を増大させると、Fig. 5 で認められるように、酸化膜の厚みの増大する速さが自動光高温計および二色温度計の応答速度と比較して遅く、酸化膜の厚みの変化に各温度計が追従し、酸化の初期過程における複雑な変化が測定できたものと考えられる。

以上の結果より、鉄鋼材料の表面に酸化膜が生成され、その厚みが増大する酸化の初期過程において振動的に変化する分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および分光放射率の比 $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の挙動は線形解あるいはその重ね合わせでは説明することができず、非線形性を考慮した光の干渉現象から導出される分散式を用いることにより系統的に説明できると結論する。

5. 結言

鉄鋼材料の表面に酸化物が生成され、その酸化膜の厚みの増大する過程における分光放射率の挙動を明らかにすることを目的に、酸化膜の厚みの増大速度を種々変化させ、実効波長 $\lambda_0=0.65 \mu\text{m}$ における分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および二色温度計の二つの波長、 $\lambda_1=0.97 \mu\text{m}$ 、 $\lambda_2=0.80 \mu\text{m}$ における分光放射率の比 $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ を測定した。測定温度は 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C の4温度である。しかし、温度が変化しても $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の振動的に変化する傾向は同じであったため 1000°C の場合を例に考察した。試料には生成される酸化物の種類による影響をできるかぎり除去するため、合金元素の種類とその含有量の少ないS09CKを試料に用いた。試料表面に生成する酸化膜の厚みの増大速度の調整は加熱雰囲気酸素分圧 P_{O_2} の増加速度を変化させて行った。

その結果、次のことが明らかになった。

(1) P_{O_2} の増加速度が比較的速い領域Aでは、 P_{O_2} の増加にともない $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ ともに定常的に安定する値近くまで急激にほぼ直線的に増加する。最大値を示した後、振動しながら一定値に収束する。酸化の初期過程における直線的な変化は酸化膜の厚みの増大速度と比較して、温度計の応答速度が遅いため、実際には、振動的に変化していたとしても測定が追従できないためである。

(2) P_{O_2} の増加速度が比較的遅い領域Bでは、 P_{O_2} の増加にともない $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ は酸化の初期過程でも振動しながら増加し、その後は領域Aと同様に振動は緩やかに減衰して一定値に収束する。以上の傾向は測定

を行った各温度に認められる。

(3) P_{O_2} の増加が比較的遅い領域Bにおける測定分光放射率 $\varepsilon(\lambda_0, t)$ とその微分 $\partial\varepsilon(\lambda_0, t)/\partial P_{O_2}$ は相平面において、酸化の初期過程ではループ状からカスプ状へと変化するという非線形の典型的な挙動を示し、つづいて、減衰しながら酸化物固有の分光放射率の値へ渦状に吸引される。

(4) 線形解は酸化の初期過程において、単調に増加するのみで振動せず、実験結果と一致しない。

(5) 非線形性を考慮した光の干渉現象から導出した分散式より算出した光学的厚み n_1d と $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\partial\varepsilon(\lambda_0, t)/\partial n_1d$ の関係は(3)で述べた非線形の典型的な挙動と定性的に一致する。

(6) 酸化の初期過程における $\varepsilon(\lambda_0, t)$ および $\varepsilon(\lambda_1, t)/\varepsilon(\lambda_2, t)$ の複雑な振動的挙動は線形で解析することはできず、非線形性を考慮した光干渉現象より導出した分散式を用いることにより系統的に説明できる。

文 献

- 1) T.Yamaguchi and K.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1736.
- 2) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 21.
- 3) T.Yamaguchi, M.Yamamura, I.Nagasaka, N.Ohnisi, D.Nakai and H.Mizui: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 1197.
- 4) J.Ohno: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **14** (1978), 283.
- 5) K.Hiramoto, C.Uematsu and Y.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 863.
- 6) T.Makino, T.Yosida and S.Tanaka: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **59B** (1993), 2875.
- 7) M.Iwase, K.Fujimura and T.Mori: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 952.
- 8) K.Fujita, T.Yamaguchi, K.Ono and A.Moro-oka: *Mem. Chubu Inst. Tech.*, **3** (1967), 8.
- 9) K.Fujita and T.Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 113.
- 10) T.Yamaguchi and K.Fujita: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **19** (1983), 657.
- 11) T.Yamaguchi and K.Fujita: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **23** (1987), 1123.
- 12) T.Makino, H.Kawasaki and T.Kunitomo: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **47B** (1981), 1818.
- 13) T.Makino, T.Kunitomo and T.Mori: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **49B** (1983), 1040.
- 14) T.Makino, H.Hasegawa, Y.Narumiya, S.Matsuda and T.Kunitomo: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **50B** (1984), 2655.
- 15) T.Iuchi, T.Tsurukawayama and A.Tazoe: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **34** (1998), 175.
- 16) W.Smetana and R.Reicher: *J. Meas. Sci. Technol.*, **9** (1998), 797.
- 17) L.S.Dobrovinsky and S.K.Saxena: *High Temp. - High Press.*, **31** (1999), 393.
- 18) V.G.Plotnichenko, Y.N.Pyrkov and D.Y.Svet: *High Temp.*, **37** (1999), 444.
- 19) M.Kobayashi, M.Otsuki and A.Ono: *Int. J. Thermophys.*, **20** (1999), 289.
- 20) T.Fukukawa and T.Iuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000), 2843.
- 21) K.Hiramoto and Y.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 161.
- 22) T.Iuchi and H.Ishii: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **36** (2000), 395.
- 23) D.E.Gray: American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, (1972), 6.
- 24) D.R.Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., CRC Press, New York, (1994), 12.