

日本機械学会論文集(B編)  
50巻459号(昭59-11)

## 遷移金属とその合金の液体状態における 熱ふく射性質の研究\*

牧野俊郎\*\*, 長谷川宏幸\*\*, 成宮祥介\*\*\*\*  
Toshiro MAKINO, Hiroyuki HASEGAWA, Yoshiyuki NARUMIYA  
松田昌平\*\*, 国友孟\*\*  
Shohei MATSUDA, Takeshi KUNITOMO

**Key Words:** Thermophysical Properties, Thermal Radiation, Emissivity, Optical Constant, Transition Metal, Liquid State, High Temperature

### 1. 緒 言

金属液体の熱ふく射性質は、将来高温のエネルギー関連装置の熱設計のために重要になると考えられるが、その研究は少ない。とくに、遷移金属については、ソビエトの Shvarev らのグループの報告<sup>(1)~(4)</sup>が見られるのみである。また、金属液体の赤外分散の機構についても、比較的融点の低い一部の金属では Drude 形のものとなる<sup>(5)</sup>ことがわかっているにすぎない。液体状態でも金属原子は短距離の規則性をもって結合しているので、固体の金属電子論の基本的な考え方は有効である。これらの点を考慮すると、これまでに高温の広い温度域でその固体状態のふく射性質が解明された金属について基礎的な実験と解析を行い、それを固体と液体の両状態を通じて一貫した方法でとり扱うようにするのが望ましい。

著者らは、これまでに高温の遷移金属とその合金の固体状態での性質を光学分散論の方法で定量的に調べる研究を行った<sup>(6)~(9)</sup>。本報では、その研究を基礎として、1450~1850 K の高温で液体状態にある Ni (99.97%), Fe (99.96%), 硬鋼 (JIS S 55 C), 鋳鉄 (3.4% C), ステンレス鋼 (JIS SUS 304) の性質を研究する。赤外ふく射率の分光実験と解析を行い、遷移金属の液体状態における熱ふく射の特徴を明らかにし、またこれを定量的に記述する。

### 記 号

$c$ : 真空中での光の速さ m/s  
 $\bar{n}$ : 光学定数

$S$ : 帯間遷移吸収の強度のパラメータ

$T$ : 温度 K

$\delta$ : 帯間遷移吸収の広がりのパラメータ

$\epsilon$ : ふく射率

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率 F/m

$\lambda$ : 真空中での光の波長 m

$\lambda_k$ : 第  $k$  種の伝導電子の緩和波長 m

$\lambda_\tau$ : Drude 形伝導電子吸収項における緩和波長 m

$\lambda_0$ : 帯間遷移吸収の中心波長 m

$\rho_{dc}$ : 電気の実験で得る直流電気抵抗率  $\Omega\text{m}$

$\rho_0$ :  $\sigma_0$  の逆数  $\Omega\text{m}$

$\sigma_0$ : 光学直流伝導率 (光学の実験で得る直流電気伝導率) s/m

$\bar{\chi}$ : 複素電気感受率

添 字

$H$ : 半球方向

cond: 伝導電子吸収

$k$ : 第  $k$  種の伝導電子

$N$ : 垂直方向

### 2. 実験装置および実験方法

実験では、試料と擬似黒体のふく射強度を比較する方法により、垂直ふく射率  $\epsilon_N$  を測定する。実験装置の概要を図 1 に示す。実験の原理と方法は基本的に従来のもの<sup>(7)</sup>と同一であるが、本実験では遷移金属液体の高温での測定を可能にするために、試料の雰囲気・温度測定法・光学系などを工夫している。

試料①は、表 1 に示す化学組成をもつインゴットであり、内径 25 mm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  タンマンるつぼ②の中で溶解する。とくに Ni については、インゴット上に同一素材の光学鏡面平板を置いて加熱し、溶融時の  $\epsilon_N$  の挙動にも注目する。加熱は SiC 電気炉③で行う。雰囲気

\* 昭和 58 年 6 月 3 日 第 20 回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 昭和 58 年 8 月 3 日。

\*\* 正員、京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。

\*\*\* 京都大学大学院。

\*\*\*\* 学生員、京都大学大学院。

気は、市販の Ar (99.99%) を  $P_2O_5$  粉末層⑤で除湿し、750 K の Mg リボン層⑥で  $O_2$  分圧を  $10^{-12}$  Pa 以下にした気体流である。  $O_2$  分圧は排出気体について  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  の固体電解質電池⑦<sup>(10)</sup>で測定する。固体状態の試料の表面温度は、 $\phi 0.3$  mm の PR 熱電対 (R) を表面に押しつけて測定する。液体状態の試料では、同熱電対を裸のまま液中にわずかに浸しそれが断線するまでの数 s に測定する。この測定は分光実験の前後にのみ行い、実験中はるつぼ直下に置いた被覆管入りの熱電対⑧で温度変動を監視する。この方法では熱電対金属の一部が試料に溶出するがその影響は  $\epsilon_N$  には現れなかった。

試料ふく射は  $CaF_2$  窓⑩を通して外部に導かれ、分光器⑬を経て Si フォトダイオードまたは真空熱電対の検知器⑭に至る。高温のるつぼ内には拡散ふく射が存在するが、試料が光学鏡面であるので、るつぼ上部の黒化された金属部⑨を冷却し、光束しぼり⑪で検知器の視野を制限することによって、試料からの純粋なふく射だけが測定できる。試料のふく射スペクトルを

0.65~5.0  $\mu\text{m}$  の波長域で測定し、また代表的な波長点でその温度依存性を調べる。標準の擬似黒体は高温の大気中でその内表面を腐食した軟鋼円筒空洞である。あらかじめそれを試料の位置に置いて実験し、各波長点でのふく射強度校正曲線を準備しておく。試料の強度をその曲線と比較しふく射率  $\epsilon_N$  を決定する。

### 3. 実験結果および考察

**3.1 試料の表面状態** 固体の Ni は格子変態点をもたず、その表面は融点にいたるまで光学鏡面の状態を保った。液体状態の表面は、いずれの金属でも清浄かつなめらかであり凸のメニスカスをもった。分光実験ではその中央部を対象とした。冷却時には金属液体は融点下 30~200 K の温度まで過冷却されてのち凝固した。凝固後の表面には結晶粒を単位とするあらさが認められた。本実験系では高温のるつぼ壁のふく射が試料で拡散反射されて検知器に達することになるので、凝固後の金属についてはその固有のふく射性質は測定できなかった。

**3.2 ふく射率スペクトルとその温度依存性** ふく射率  $\epsilon_N$  の実験結果を過去の研究<sup>(1)-(3)</sup>の値とともに図 2~7 に示す。図中の実線は 3.3~3.5 節の考察に基づく計算値である。破線は著者らの前報など<sup>(7)-(9)</sup>の固体状態での結果に基づく計算値である。

図 2 と図 3 にはそれぞれ Ni の  $\epsilon_N$  の波長・温度依存性を示す。前報など<sup>(6)-(9)</sup>で詳しく研究した遷移金属の固体状態においては、 $\epsilon_N$  スペクトルは大きなひとつのうねりを示す非 Drude 形のものであり、また  $\partial\epsilon_N/\partial T$  は波長に依存して変化するという特徴をもつ。また、その特徴は高温では次第に薄れることがわかっている。本実験の 1600 K の固体状態のスペクトルではそのうねりはわずかに認められるが(図 2)、 $\epsilon_N$  の温度依存性はいずれの波長でも小さい(図 3)。図 2 に示した Gushchin ら<sup>(3)</sup>の 1673 K のスペクトル、図 3 に示した彼らの 3 波長点の温度依存性も同様の傾向を示す。著者らの過去の 1600 K のスペクトル<sup>(8)</sup>の傾向も同様であるが、その  $\epsilon_N$  は短波長側で小さい。これは、その研究が比較的低い温度域で行われたために、短波長側では実験の精度がわるく、 $\epsilon_N$  を過少評価したこ

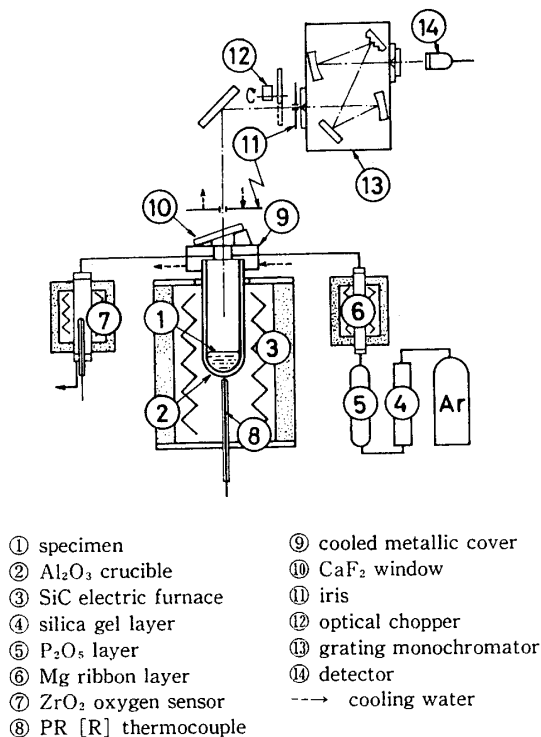


図 1 実験装置の概要

表 1 試料の化学組成 (wt%)

	Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	P	S	
Nickel	<0.010	Bal.		<0.010				<0.002	Co<0.0005
Iron	Bal.	0.01	<0.005	<0.002	0.01	0.02	0.002	0.003	
Hard Steel	Bal.	0.02	0.02	0.56	0.23	0.74	0.029	0.011	
Cast Iron	Bal.			3.40	2.59	0.37	0.058	0.057	
SUS 304	Bal.	8.81	20.12	0.07	1.27	1.00	0.019	0.006	

とよると考えられる。

Niは1726 K<sup>(1)</sup>の融点の近傍で液体状態に移るが、その際  $\epsilon_N$  はとくに赤外の長波長側で不連続的に増加する。短波長側では変化は小さい(図3)。1803 Kの液体状態のスペクトルは非Drude形のうねりを失って、単調なDrude形のものとなる(図2)。温度依存性は小さい(図3)。過冷却は200 K程度の温度幅で起きた。図3の融点以下における液体の実験点はこの状態のものである。図4~7には鉄系の3金属(Fe, 硬鋼, 鋳鉄)とステンレス鋼の液体状態のスペクトルとその温度依存性を示す。これらの金属については固体状態での実験は行っていないが、図4, 6に破線で示す前報などの固体状態のスペクトルと本実験の液体状態のスペクトルの関係を見ると、Niの場合と同様に溶融時の変化はおもに長波長側の性質に現れている。また、液体状態でも長波長側ではNiの場合と同様にふく射性質は温度に対して鈍感である。これらの金属の結果には、しかし、Niの場合には見られなかった特徴が認められる。すなわち、 $\epsilon_N$  スペクトルは短波長側で単調ではなく、その波長域で  $\epsilon_N$  が通常の赤外域における  $\epsilon_N$  とは逆に温度の増加とともに減少する。Shvarevらによる図4のFe<sup>(1)</sup>; 硬鋼(0.57% C)<sup>(2)</sup>, 鋳鉄(4.2%

C)<sup>(2)</sup>の1873 Kの液体状態のスペクトル、図5の0.6  $\mu\text{m}$ のFeの温度依存曲線ではこの傾向は明らかではない。

3.3 赤外域における伝導電子吸収 以上の実験結果のうちNiの全波長域と鉄系金属・ステンレス鋼の長波長側における性質は、伝導電子の挙動に基づくものと考えられる。まず、Niの溶融時の  $\epsilon_N$  の変化量

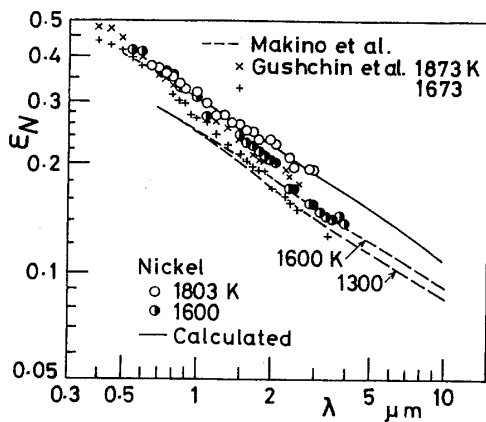


図2 Niのふく射率スペクトル

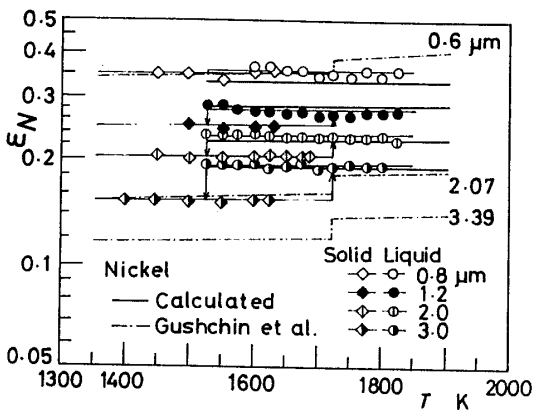


図3 Niのふく射率の温度依存性

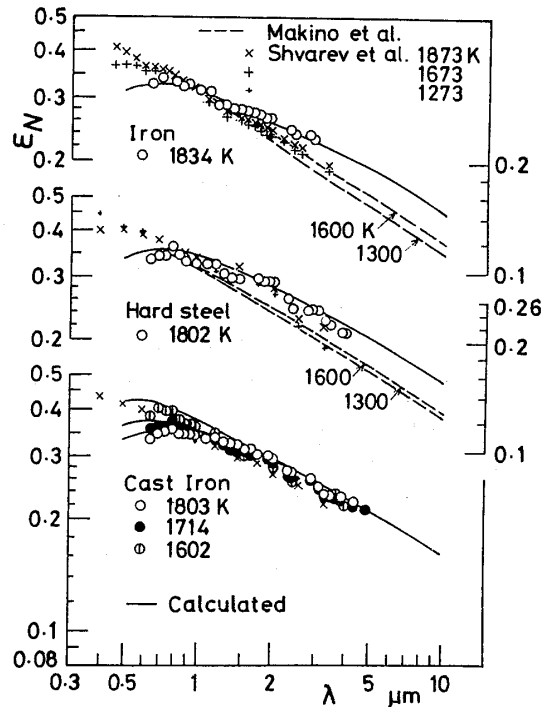


図4 鉄系金属のふく射率スペクトル

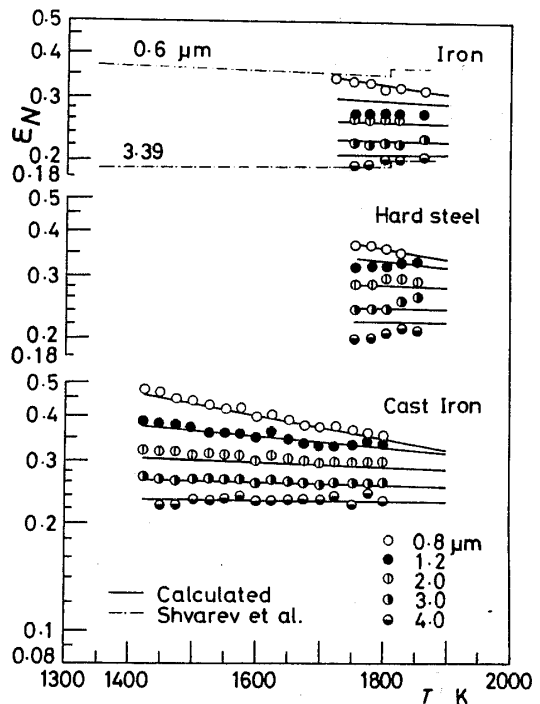


図5 鉄系金属のふく射率の温度依存性

に注目すると、それは電気抵抗率  $\rho_{dc}$  の変化量とよく対応する。 $\rho_{dc}$  は溶融時に約 1.5 倍に増加する<sup>(12)</sup>。固体状態で見いだされたように、伝導電子吸収を支配する光学伝導率  $\sigma_0$  の逆数  $\rho_0$  が  $\rho_{dc}$  と相似的にふるまう<sup>(9)</sup> とすると、Hagen-Rubens 近似<sup>(13)</sup>が有効な赤外長波長域では  $\epsilon_N$  は溶融時に (相対値で) 20% 程度増加する。本実験の Ni の溶融時の  $\epsilon_N$  の変化はこの評価によく一致する。Shvarev らの Ni, Fe の場合にもこの評価は成立する。 $\rho_0$  と  $\rho_{dc}$  の関係は液体状態でも密接であると考えられる。

$\epsilon_N$  の小さな温度依存性は  $\sigma_0$  のそれと対応する。固体状態でも融点に近い高温では結晶の熱振動のために電子の自由行程は小さい。液体状態では原子結合の規則性がさらに短距離的となってそれは原子間距離の程度に達し、 $\sigma_0$  は温度が増加してもそれ以上に減少せず、液体の長波長側のふく射性質もあまり温度に依存しない。また、原子結合の規則性が短距離的となるために電子のフェルミ面の非等方性は減少し、伝導電子吸収は Drude 形のものとなる。光学定数分散式、

$$\tilde{n}^2 = 1 + \tilde{\chi}_{interband} + \tilde{\chi}_{cond} \dots\dots\dots (1)$$

の伝導電子項<sup>(8)</sup>,

$$\tilde{\chi}_{cond} = -(\lambda^2 / 2\pi c \epsilon_0) \sum_{k=1}^2 \sigma_k / (\lambda_k - i\lambda) \dots\dots\dots (2)$$

において、緩和波長  $\lambda_1$  が  $\lambda_2$  の程度に減少する結果、伝導電子の二つの  $k$  の項が小さな緩和波長  $\lambda_r$  の一項で表せることになる。

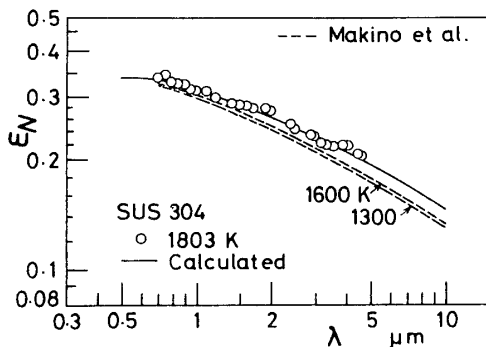


図 6 ステンレス鋼のふく射率スペクトル

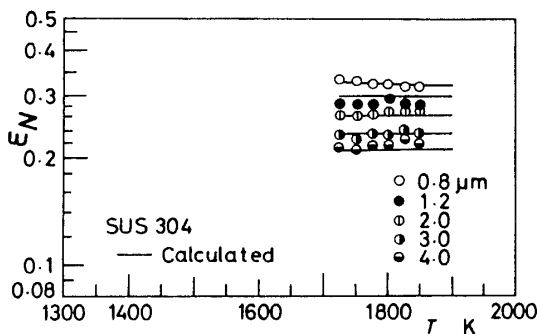


図 7 ステンレス鋼のふく射率の温度依存性

**3.4 近赤外域における帯間遷移吸収** 近赤外域での異常な  $\partial\epsilon_N/\partial T$  の挙動は液体状態では本研究で初めて見いだされたが、固体状態では有名な W の例<sup>(14)</sup>をはじめいくつかの例が報告されている。Weil<sup>(15)</sup>はこの現象を Drude 形分散の必然的な結果と説明したが、彼の論文中の数学的な議論には誤まりが含まれており、その理論では  $\partial\epsilon_N/\partial T$  は逆にいずれの波長でも正となる。Roberts<sup>(16)</sup>は W におけるこの現象を初めて定量的に説明したが、伝導率  $\sigma_2$  が温度の増加とともに増加するという物理的には困難な仮定を導入した。本実験では、その異常なふるまいがスペクトルの単調でない波長域で起こることがわかった。これは、その原因が帯間遷移に基づくものであることを示唆する。

帯間遷移吸収が温度に依存する機構<sup>(17)</sup>としては、温度の増加とともにフェルミ分布が変化してより小さい光子エネルギーでも電子が直接遷移できるようになること、また、温度の増加とともにフォノンの寄与が増加して間接遷移が起こりやすくなることの 2 点が考えられるが、いずれの場合にも温度の増加は帯間遷移吸収の長波長端を長波長側に移行する。この現象を分散式 (1) の簡単なひとつの帯間遷移項<sup>(8)</sup>,

$$\tilde{\chi}_{interband} = S\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2 + i\delta\lambda_0\lambda) \dots\dots\dots (3)$$

に一括して考えるときには、帯間遷移吸収帯の広がりパラメータ  $\delta$  が温度の増加とともに増加するとするのがよい。吸収帯の長波長側のすそ野にあたる近赤外の波長では、温度の増加とともに  $\tilde{\chi}_{interband}$  の虚部 (の絶対値) が増加し、負の  $\partial\epsilon_N/\partial T$  が起こる。

固体状態で知られていたいわゆる X 点 ( $\partial\epsilon_N/\partial T = 0$  となる波長)<sup>(18)</sup>は、赤外長波長側における伝導電子吸収の  $\partial\epsilon_N/\partial T > 0$  の挙動と近赤外域における上記の挙動のために起こると考えられる。本研究の液体の場合には伝導電子吸収の温度依存性は小さく、短波長側の現象のみが顕著である。一般に液体では固体の場合に比べて帯間遷移は起こりにくい<sup>(19)</sup>ことを考えると、液体で  $\partial\epsilon_N/\partial T < 0$  なる現象が見られた金属では、固体状態でもその現象が観測される可能性がある。

**3.5 金属液体の光学定数分散式** 以上に述べた金属液体の光学分散の特徴を考慮すると、分散式 (1) は以下のように簡略化される。まず、帯間遷移項中の中心波長  $\lambda_0$  は本研究で対象とする近赤外・赤外の波長に比べて小さいので  $\tilde{\chi}_{interband}$  は実質的に、

$$\tilde{\chi}_{interband} = S - iS\delta\lambda_0/\lambda \dots\dots\dots (4)$$

である。また、伝導電子項  $\tilde{\chi}_{cond}$  は Drude 式で表すことができる。したがって光学定数分散式は、

$$\tilde{n}^2 = 1 + S - iS\delta\lambda_0/\lambda - (\lambda^2 / 2\pi c \epsilon_0) \sigma_0 / (\lambda_r - i\lambda) \dots\dots\dots (5)$$

の形をとる。ここで、 $S$  と  $\sigma_0/\lambda_\tau$  は温度に依存せず、 $S\delta\lambda_0$  と  $\sigma_0$  だけが温度に依存する<sup>(8)(17)</sup>。本研究の温度域で  $S\delta\lambda_0$  と  $\sigma_0$  の温度依存性を次式、

$$S\delta\lambda_0 = P + QT \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_0 = (A + BT)^{-1} \dots\dots\dots (7)$$

の形で表すことにすると、光学定数  $\tilde{n}(\lambda, T)$  は、 $S$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $\sigma_0/\lambda_\tau$ 、 $A$ 、 $B$  の6種の温度によらない定数で記述できる。 $\rho_0 (=1/\sigma_0)$  は  $\rho_{dc}$  と同様の温度依存性をとると考えられるので、式(7)の  $B$  は  $\rho_{dc}-T$  のデータから推定できる。 $\rho_{dc}$  の温度依存性は液体では小さく  $BT$  は  $A$  に比べて小さい。実験結果を解析して分散式の定数を決定するに際して、Ni と Fe の  $B$  は文献(12)の  $\rho_{dc}$  に関する値を用い、硬鋼と铸铁の  $B$  は Fe の値に等しいとし、またステンレス鋼の  $B$  はその固体状態の高温における値<sup>(9)</sup>に等しいとして、残りの5種の値を求めることにした。ただし、本研究の波長域に帯間遷移の効果が及ばない Ni では  $S$  は零である。鉄系の3種の金属の  $\sigma_0/\lambda_\tau$ 、 $P$ 、 $Q$  については、解析の過程でこれらの値が金属間で近い値をとることがわかったので共通の値とした。得られた式(5)~(7)の定数値を表2に示す。この表の値を用いると、 $\epsilon_N$  の実験値は図2~7の実線のように記述できる。

**3.6 解析の結果およびふく射率の計算** 分散式(5)に含まれる光学直流伝導率  $\sigma_0$  の逆数  $\rho_0$  は基礎的な金属電子論では  $\rho_{dc}$  に一致すべきものであるが、固体状態では  $\rho_0$  は常に  $\rho_{dc}$  より大きかった。その原因は、おもにふく射現象に関与する表面層と内部との結晶組織の差にあると考えられた<sup>(9)(20)</sup>。この推定が正しいとすれば  $\rho_0$  と  $\rho_{dc}$  の差は液体では減少する可能性があるし、実際に一部の比較的融点の低い金属ではその差が減少している例もある<sup>(5)</sup>。しかし、表2の定数  $A$ 、 $B$  を式(7)に用いて  $\rho_0 (=1/\sigma_0)$  を求め  $\rho_{dc}$  と比較すると、その差は液体状態でも減少していない。遷移金属では化学反応性が高く表面は汚染されやすいが、超高真空下の実験系では、遷移金属液体の  $\rho_0$  もあるいは  $\rho_{dc}$  に近づくのかもしれない。

表2の帯間遷移吸収の定数は大きな値になっているが、これは多少とも非等方的なフェルミ面の伝導電子

の挙動を Drude 形のひとつの項で代表し、短波長側で伝導電子の寄与を過少評価した影響も受けているものと考えられる。

式(5)~(7)を表2の定数とともに用いると、金属液体の熱ふく射の巨視的な諸物性値が計算できる。ここでは、半球ふく射率  $\epsilon_H$ 、垂直ふく射率  $\epsilon_N$  のスペク

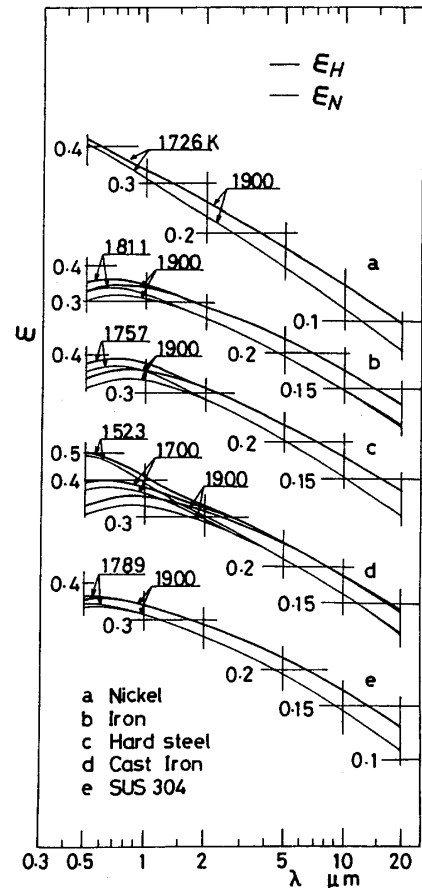


図8 ふく射率スペクトル (計算値)

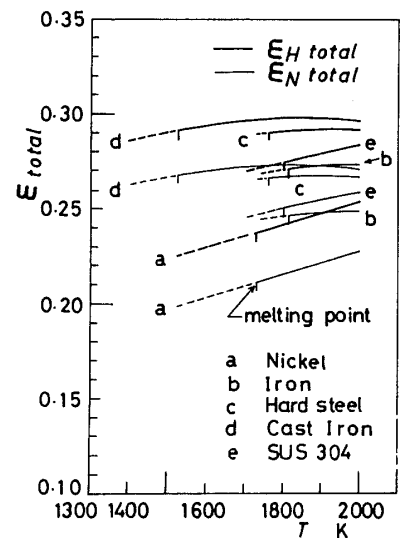


図9 全ふく射率 (計算値)

表2 式(5)~(7)の定数

	$S$	$P$ m	$Q$ $mK^{-1}$	$\sigma_0/\lambda_\tau$ $Sm^{-2}$	$A$ $\Omega m$	$B$ $\Omega mK^{-1}$
Nickel	0.0	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{11}$ ( $\lambda_\tau=0$ )	$\times 10^{-6}$ 0.833	$\times 10^{-10}$ 0.96
Iron	2.12	-7.90	5.66	4.85	1.81	1.80
Hard Steel	7.86	-7.90	5.66	4.85	1.91	1.80
Cast Iron	4.80	-7.90	5.66	4.85	2.19	1.80
SUS 304	1.29	-1.15	1.55	8.55	1.50	2.81

トルを計算し図8に示す。図8には過冷却状態での値も含まれている。また、全半球ふく射率  $\epsilon_{Htotal}$  と全垂直ふく射率  $\epsilon_{Ntotal}$  を計算し図9に示す。図9の破線部は過冷却過程に対応する。

#### 4. 結 言

以上の実験と考察を通じて明らかにされた点は、次のとおりである。

(1) 遷移金属液体における伝導電子吸収はDrude形のものである。赤外長波長側でスペクトルは単調であり、その温度依存性は小さい。

(2) 可視域に帯間遷移吸収帯をもつ金属では、そのすそ野の近赤外域でふく射率が温度の増加とともに減少することがある。

(3) 遷移金属液体の近赤外・赤外分散性質は、光学定数分散式(5)とその物性値の挙動を記述する式(6), (7)で代表できる。

最後に、本研究の試料の一部は(株)久保田鉄工のご提供のものであった。また、経費の一部は文部省科学研究費により、計算は京都大学大型計算機センターで行った。ここに記して感謝する。

#### 文 献

- (1) Shvarev, K. M., ほか2名, *Teplofiz. Vysokikh Temp.*, 16-3 (1978), 520.
- (2) Shvarev, K. M., ほか3名, *Teplofiz. Vysokikh Temp.*, 17-1 (1979), 66.
- (3) Gushchin, V. S., ほか3名, *Fiz. Tverd. Tela.*, 20-6 (1978), 1637.
- (4) Gushchin, V. S., ほか3名, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 240-1-3 (1978), 320.
- (5) たとえば, Comins, N. R., *Philos. Mag.*, Ser. 8, 25-4 (1972), 817.
- (6) Makino, T. and Kunitomo, T., *Bull. JSME*, 20-150 (1977), 1607.
- (7) Makino, T., ほか3名, *Bull. JSME*, 23-185 (1980), 1835.
- (8) 牧野・ほか2名, *機論*, 47-421, B (昭56), 1818.
- (9) 牧野・ほか2名, *機論*, 49-441, B (昭58), 1040.
- (10) 岩瀬・ほか2名, *日本金属学会誌*, 39-9 (昭50), 952.
- (11) 日本金属学会編, *金属データブック*, (昭49), 10, 丸善.
- (12) Güntherodt, H. J., ほか3名, *Phys. Lett.*, Ser. A, 54-4 (1975), 291.
- (13) Born, M. and Wolf, E., *Principles of Optics*, 6th ed., (1980), 615, Pergamon Press.
- (14) De Vos, J. C., *Physica*, 20 (1954), 690.
- (15) Weil, R., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 60-337 (1948), 8.
- (16) Roberts, S., *Phys. Rev.*, Ser. 2, 114-1 (1959), 104.
- (17) 有山・ほか5名編, *物性物理学講座*, 9巻, (昭42), 6, 共立出版.
- (18) Price, D. J., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 59-331 (1947), 131.
- (19) Miller, J. C., *Philos. Mag.*, Ser. 8, 20-168 (1969), 1115.
- (20) 辻本・ほか2名, *機論*, 48-427, B (昭57), 545.

(1) Shvarev, K. M., ほか2名, *Teplofiz. Vysokikh Temp.*, 16-