金属実在表面の反射性質の過渡挙動 に関する数値実験*

牧 野 俊 郎^{*1}, 加 賀 邦 彦^{*2}, 村 田 英 太 郎^{*3}

Numerical Experiment on Transient Behavior of Reflection Characteristics of Real Surfaces of Metallic Materials

Toshiro MAKINO, Kunihiko KAGA and Hidetaro MURATA

Thermal radiation characteristics of real surfaces of metallic materials are strongly affected by the surface roughness and the existing surface film. In actual industrial environments, the surface state is not stable, and the radiation characteristics change from time to time. In this paper, we present an idea for modelling such dynamic change in the surface state in an air-oxidation process at high temperatures. Transient behavior of reflection characteristics of the surface is described on the basis of an electromagnetic theory of interference and diffraction of radiation. Numerical computation is performed to reproduce the notable phenomenon of spectrum transition which was found in the preceding experimental investigations.

Key Words: Thermal Radiation, Thermophysical Property, Spectroscopic Measurement, Real Surface, Surface Roughness, Surface Film, Transient Behavior, Diffraction, Interference, Modelling

1. 緒 言

工業装置や自然界の実環境下にある金属表面は、実験室の清浄な光学鏡面の場合とは異なり、表面あらさをもち、表面被膜で覆われている。このような実在表面の熱ふく射性質は、表面の微視形状と被膜の性状によって強く特徴づけられる。とくに高温の大気中に置かれた多結晶金属の場合には、再結晶と表面酸化が並列的に進行し、ふく射性質は時々刻々にも変化する。

著者らは、さきに、この高温の過程における反射スペクトルの過渡挙動を実験的に調べ、スペクトルがすぐれて規則的に推移することを見いだした⁽¹⁾。この現象は、成長する被膜のあらい上下界面におけるふく射(radiation)の干渉・回折特性の連続的な変化に起因するものであり、それは光学鏡面の酸化過程における鏡面反射成分のみならず、あらい表面の酸化過程における拡散反射成分にも明りょうに観察された。この点は、多様な実在表面のふく射性質を電磁波動論的に取扱う

系統的な研究の糸口となった。

その後の理論研究では、あらい金属表面を自己相似構造をもって配列される離散的な表面要素の集合としてとらえる三次元モデルを与え⁽²⁾、また、あらい金属表面上に形成される被膜の結晶粒の一つずつを三次元非平行薄膜要素とみなすモデルを示して⁽³⁾、これらの表面と要素での電磁波の干渉・回折特性を調べた。

本研究では、これらの理論研究の成果を基礎として、高温大気酸化過程における金属実在表面の反射性質の過渡挙動を記述する動的モデルの手法を提案し、実験で見いだされた規則的なスペクトル推移の現象を計算機上で再現することを試みる。

おもな記号

- a : 表面系の最長スパンの $1/2$ m
- $\bar{d}$: 終状態の被膜の平均厚さ m
- I : ふく射強度 $W \cdot m^{-2}$
- $\langle I \rangle$: I の θ についての局所移動平均値 $W \cdot m^{-2}$
- i : 虚数単位
- $j_{\max}$: 自己相似化の繰返し操作の最終段階め
- k : 真空中での電磁波の波数 $= 2\pi/\lambda$ m^{-1}
- N : 表面系の要素の数
- $\bar{n}$: 光学定数

* 平成3年5月30日 第28回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成4年5月25日。

*¹ 正員、京都大学工学部 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)。

*² 正員、京都大学大学院。

*³ 京都大学大学院。

P : 表面系のサイズパラメータ
 p : 表面系の要素のサイズパラメータ
 $\mathbf{r}$: 位置ベクトル $= (x, y, z)$ m
 t : 酸化反応開始後の時間 s
 x, y, z : 位置の座標 m
 α : 時間のパラメータ
 $\overline{\Delta X}$: 表面系の要素の代表サイズ m
 θ : 観測角
 θ_m : 終状態の界面の要素の法線ベクトルの平均天頂角
 λ : 真空中での電磁波の波長 m
 ρ^* : 表面系の反射強度 $\langle I \rangle$ の完全反射完全拡散反射性表面のそれに対する比を, $0 \leq \alpha \leq 1$ で値の最大値で規格化した相対反射率
 σ_d : 終状態の被膜の厚さの標準偏差
 σ_z : 終状態の被膜・金属界面の高さの標準偏差 (添字など)
 a : 空気
 f : 被膜
 m : 金属
 N : $\theta = 0^\circ$ の方向
 45 : $\theta = 45^\circ$ の方向
 0 : 始状態
 $\#$: 終状態
 $\sim$: 複素量
太文字: ベクトル量

2. 酸化過程の表面のモデル

2.1 表面モデルの構想 高温大気酸化過程にあるつぎの2種之多結晶金属表面をモデル化する。一つは、(a) 清浄な光学鏡面が酸化されたあらい表面に推移する過程であり、他の一つは、(b) 清浄なあらい表面が酸化されたあらい表面に推移する過程である。図1(a), (b)はそれぞれ過程(a), (b)の概要を説明する。ただし、モデル表面は、これらの説明図のものとは異なって、三次元構造をもち、また被膜・金属境界の平均面は酸化の全過程にわたって同一の位置にある。(a), (b)のいずれの過程でも、金属表面には連続的な単層の被膜が連続的に成長する。この被膜は、それを構成する単位である均質かつ等方的な多数の結晶粒の集合である。この結晶粒の上下の界面は平滑であり、必ずしもたがいに平行ではない。

過程(a)では、被膜の成長とともに、空気・被膜界面のみならず被膜・金属界面も次第にあらくなる。この場合、被膜の形状は、金属と被膜の結晶成長のメカニズムによって特徴づけられるため、これらの界面のあ

らさは比較的小さい。一方、過程(b)では、生産工程において刻まれた初期のあらい金属表面の形状がその後の酸化された表面の形状の基調になる。被膜の結晶粒は、初期のあらい金属表面の形状をトレースするように成長する。被膜・金属界面は初期の金属表面の形状を保つ。空気・被膜界面(表面)は、初期の表面や過程(a)の表面に比べてあらいが、被膜の厚さの分散は、(a)の場合と同一の程度のものである。

2.2 モデル化の手法 過程(a), (b)のモデル化の手法を定式化する。ここでは、初期の表面の状態を始状態、計算を打ち切る時刻での状態を終状態と呼ぶ。

(1) まず、終状態の酸化したあらい金属表面の被膜・金属界面を作成する。そのためには、前報⁽²⁾に提案した自己相似性をもつあらい表面のモデル作成の手法を用いる。すなわち、 $x-y$ 平面(平均面)上に一つの正三角形領域を設け、この領域をたがいに合同な多数の小三角形要素に分割して、この三角形要素のすべての頂点から、その大きさと向き(傾きの天頂角)が正規分布するベクトルを生成する。隣接するベクトルの終点を結び、多数の小三角形要素からなる連続的な三次元構造(第1段階界面)をつくる。この小三角形要素のおののについて、同様の分割・ベクトル生成の過程を $j_{\max}$ 回だけ繰返し、終状態の被膜・金属界面(第 $j_{\max}$ 段階界面)を得る。ここで、過程(a)については、 $j_{\max} = 1$ であるとする。この終状態の界面は比較的単純にあらい。過程(b)については、 $j_{\max} = 3$ であるとする。この界面は自己相似的な構造をもってあらい。

(2) ついで、これらの界面上に被膜を設けて、終状態の空気・被膜界面を作成する。図2(a), (b)は以

図1 推移する実在表面のモデル(概念図)

下の手順を説明する。すなわち、(1)の被膜・金属界面のすべての小三角形要素の頂点から、鉛直上方に、その大きさの平均値が $\bar{d}$ 、標準偏差が σ_d の正規分布をとるベクトルを生成する。そのベクトルの隣接する終点を結んで連続的な三次元構造をつくる。これが空気・被膜界面である。被膜は離散的な三次元非平行薄膜要素⁽³⁾の集合として表される。

(3) さらに、始状態の清浄な金属表面を、過程(a)については、 $x-y$ 平面上の光学鏡面、過程(b)については、(1)の終状態の界面と同一のものであるとする。

(4) 最後に、始状態と終状態の中間の過程における被膜の上下界面の位置の推移を記述するために、その高さの変化の割合を記述する時間のパラメータ α_{af} 、 α_{fm} を定義する。

$$\mathbf{r}_{af} - \mathbf{r}_m^0 = \alpha_{af}(t) \{ \mathbf{r}_{af}^* - \mathbf{r}_m^0 \} \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$\mathbf{r}_{fm} - \mathbf{r}_m^0 = \alpha_{fm}(t) \{ \mathbf{r}_{fm}^* - \mathbf{r}_m^0 \} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{af}$ 、 $\mathbf{r}_{fm}$ はそれぞれ空気・被膜界面と被膜金属界面を構成する三角形要素の頂点の位置ベクトルであり、添字 $*$ は終状態を意味する。 $\mathbf{r}_m^0$ は始状態の空気・金属界面を構成する三角形要素の頂点の位置ベクトルである[図2(a)、(b)]。 α_{af} と α_{fm} は酸化反応開始後の時間 t の関数であり、たとえば、表面酸化現象

の熱力学に応じてさまざまに設定できる。

(5) 以上の方法で得られる表面は(巨視的に見て)正三角形形状をとるが、その正三角形の三つの頂角部を除いて(最長スパンが x 方向にある)正六角形形状をつくる。以下では、この正六角形の部分を表面系と呼ぶ。この表面系は二つの界面(空気・被膜界面と被膜・金属界面)をもち、その表面状態は時々刻々に変化する。

3. ふく射の干渉と回折

面積が S の表面系に、真空中での波長が λ 、波数が k の平面電磁波が、空気側から入射するとする。このときに、表面系から電磁波の波長に比べて十分に遠方の、位置ベクトルが $\mathbf{R}$ の観測点における反射電場を求める⁽²⁾⁽³⁾。すなわち、まず、広い三次元非平行薄膜の上下界面での電磁波の多重干渉の結果である空気・被膜表面での電場を個々の被膜要素について求める。ついで、その要素の表面での電場がFraunhofer回折の結果として観測点につくる電場をすべての要素にわたって重ね合わせて観測点での複素電場ベクトル $\hat{\mathbf{E}}$ を求める。さらに、時間平均された反射強度、

$$I = \frac{\|\hat{\mathbf{E}}\|^2 \|\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{k}}^*\| \|\mathbf{R}\|^2}{4k\mu_0 c S \cos \theta} \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

を求める。ここで、 $\hat{\mathbf{k}}$ は反射波の複素波数ベクトル、 c は真空中での電磁波の速さ、 μ_0 は真空の絶対透磁率、 θ は観測角(平均面に対して定義する観測点の天頂角)である。演算記号 $\|\cdot\|$ は複素ベクトルのノルム、添字 $*$ は複素共役量を表す。最後に、その強度 I の分布を θ の近傍、($0.975 \sin^2 \theta \sim 1.025 \sin^2 \theta$)の領域について局所移動平均する。この領域は、たとえば $\theta = 45^\circ$ の近傍では、 $44.3 \sim 45.7^\circ$ の領域に対応する。以下の議論では、この局所平均値を $\langle I \rangle$ として、その特性に注目する。

反射強度 $\langle I \rangle$ の計算に必要なパラメータは、入射する電磁波の波長 λ 、偏光度、入射角、被膜と金属の光定数 $\hat{n}_f$ と $\hat{n}_m$ である。 $\langle I \rangle$ は、 ΔX を表面系の要素の代表サイズ(三角形要素の一辺の長さの1/2の平均)として、表面系の要素のサイズパラメータ $p = k \Delta X$ の関数となる。また実際の計算では、表面系は電磁波の波長に比べて十分に大きくなければならないので、表面系のサイズパラメータ $P = ka$ が重要である。ここで、 a は表面系の最長スパンの1/2である。なお、以上の計算では、表面系の要素の傾きは小さく、一つの要素で回折された電磁波が他の要素に再入射し多重回折されることはないかと仮定している。

図2 被膜要素の成長のモデル化手法(〈〉: 始状態の界面, ( ): 中間状態の界面, [ ]: 終状態の界面; a: 空気, f: 被膜, m: 金属)

4. 計算の対象とする表面系

以上に提案した手法に基づいて、具体的な表面系を構成し、その反射性質の動的な挙動を数値実験的に検討する。表1は、その検討の対象とする4種の表面系の概要を、変化の終状態に注目して示すものである。表1の左の(Prepared)の欄には、表面系作成のために設定した値を示す。右の(Calculated)の欄には、計算機の統計的な処理を経て結果的に得られた表面系についての値を示す。表面系(fCBA)、(fC')はそれぞれ酸化過程(b)、(a)に対応するものである。表面系(C')は、光学鏡面が表面系(fC')における被膜・金属界面の場合と同一の過程を経て(被膜のない)あらわい表面に推移する過程の表面を想定するものであり、比較のために準備する。さらに、比較のために、光学鏡面上に平行被膜が表面系(fC')におけると同一の α をもって成長する過程の表面系(S)を準備する。表面系(fCBA)と(fC')の欄のfの行の値は、空気・被膜界面についての値である。表面系(fCBA)の自己相似的な構造をもつ被膜・金属界面は、3種のたがいに相似的な表面(C)、(B)、(A)を重ね合わせて得られるものと考えられるが⁽²⁾、表1のC、B、Aの行の値は、それぞれこれらの3表面についての値である。表面系(C')の欄のCの行は被膜・金属界面についての値である。 N は表面系を構成する要素の数である。 σ_z はその要素の $x-y$ 平面(平均面)からの高さの標準偏差である。 $\bar{d}$ は被膜要素の平均の厚さ、 σ_d はその厚さの標準偏差である。表1の(Calculated)の欄の $\bar{\theta}_n$ は表面系を構成する要素の法線ベクトルの天頂角の平均値であり、最大で16°の程度である。図3は表面系(fCBA)、(fC')の断面曲線の例を示す。ただし、この図3で表面の高さは横方向の

長さの10倍に拡大して示してある。被膜と金属の光学定数は、それぞれ $\hat{n}_f=2+0.1i$ 、 $\hat{n}_m=3+4i$ である。

時間のパラメータ α_{af} と α_{fm} は、過程(a)については、 $\alpha_{fm}=\alpha_{af}$ 、過程(b)については、 $\alpha_{fm}=0$ であるとする。いま、 α_{af} を α とかくと、(a)、(b)いずれの過程でも、 α は始状態で $\alpha=0$ 、終状態で $\alpha=1$ 、中間の過程で $0<\alpha<1$ である。被膜の平均厚さは α に比例する。

これらの表面系に真空中での波長が $\lambda=5\mu\text{m}$ の、 y 方向に直線偏光する平面電磁波を垂直入射し、反射強度 $\langle I \rangle$ の過渡特性を調べる。

なお、表面系の最長スパン(2a)は2.16mmである。表面系と表面系の微視構造のサイズパラメータはそれぞれ、 $P=3324$ 、 $p=19$ であるので、表面系の散乱特性は、表面系の大きさにはよらず表面系の微視構造で特徴づけられる。すなわち、この表面系は、粒子散乱的ではなく表面散乱的な特性を示す⁽⁴⁾。

5. 計算結果および考察

数値計算の結果を図4～7に示す。ここでは、表面系が $x-z$ 平面上の反射角 $\theta=0^\circ$ の鏡面反射方向と、 $\theta=45^\circ$ の拡散反射の代表方向に反射する強度を、完全反射完全拡散反射性表面についてのそれで規格化した値 ρ_{NN} 、 ρ_{N45} に注目する。図4～7に示す ρ_{NN}^* と ρ_{N45}^* は、それぞれ、 ρ_{NN} と ρ_{N45} の値を $0\leq\alpha\leq1$ におけるそれらの最大の値で規格化して示す相対反射率である。横軸の α は反応の進行の程度に対応する。

図4は、清浄な光学鏡面が酸化されてその上に平行被膜が形成される表面系(S)の反射率 ρ_{NN}^* の挙動を表す。 α が増加し被膜が厚くなると、薄膜干渉のうねり(oscillation)が現れるとともに、被膜のふく射吸収

表1 計算の対象とする表面系の概要([ ]:終状態の界面, a:空気, f:被膜, m:金属)

	(Prepared)						(Calculated)					
		N	ΔX μm	σ_z μm	$\bar{d}$ μm	σ_d μm		ΔX μm	σ_z μm	$\bar{d}$ μm	σ_d μm	$\bar{\theta}_n$ deg.
(fCBA) 	f	7776			5.0	0.5	film			4.98	0.35	
	C	7776	15	3			[a/f]	14.9	20.3			16.5
	B	864	45	9			[f/m]	14.9	20.3			16.4
	A	96	135	27								
(fC') 	f	7776			5.0	0.5	film			4.98	0.35	
	C'	7776	15	1			[a/f]	15.0	0.66			3.8
							[f/m]	15.0	0.65			3.4
(C') 	C'	7776	15	1			[a/m]	15.0	0.65			3.4
(S) 		1			5.0	0	[a/m]			5.0	0	

のために ρ_{NN}^* の平均的な大きさは減少する。この場合、反射の拡散反射成分はない。図5は、清浄な光学鏡面があらくなる表面系(C')の反射率 ρ_{NN}^* と ρ_{N45}^* の挙動を表す。 α が増加し、結晶粒が成長して表面があらくなると、表面系の要素でのふく射回折現象が顕著になるため、拡散反射を代表する ρ_{N45}^* の値が生じて増加し、鏡面反射を代表する ρ_{NN}^* は減少する。

図6は、清浄な光学鏡面が酸化されたあらい表面に推移する表面系(fC')の反射率 ρ_{NN}^* と ρ_{N45}^* の挙動を表す。この場合、図4と図5に見られるふく射の干渉・回折現象が同時並行的に起こる。鏡面反射成分について

の ρ_{NN}^* の曲線で、薄膜干渉のうねりの周期は図4の平行被膜成長の過程でのそれに近いが、あらい被膜界面でのふく射回折のために、その絶対値はよりすみやかに減少し、拡散反射成分が現れる。注目すべきことに、その挙動を代表する反射率 ρ_{N45}^* の曲線にも明りょうな薄膜干渉のうねりが観察できる。

図7は、清浄なあらい表面が酸化されたあらい表面に推移する表面系(fCBA)の反射率 ρ_{NN}^* と ρ_{N45}^* の挙動を表す。図7では、酸化過程のあらい表面の ρ_{NN}^* 、 ρ_{N45}^* の挙動にもふく射の干渉現象が明りょうであることが注目される。すなわち、さきの実験研究⁽¹⁾では、光学鏡面の酸化過程の鏡面反射成分のみならずあらい表面の酸化過程の拡散反射成分にも薄膜干渉のうねりが明りょうに現れることが見いだされた。ここで、酸化被膜の上下の界面はともにあらく、たがいに平行ではないので、その現象を説明するには新たな研究が必要であったが、図7はその現象をよく再現している。

表面系(fCBA)は始状態においてすでにあらく拡散反射性を示すため、その後の被膜の非均質成長が反射の角度特性をさらに変更することの影響は小さい。すなわち、その相対反射率 ρ_{NN}^* 、 ρ_{N45}^* の曲線では、被膜の上下界面のあらさの効果は相殺されて現れず、被膜成長の効果が明示される。 ρ_{NN}^* と ρ_{N45}^* の差異は表面系

図3 表面系(fCBA), (fC')の断面曲線

図4 表面系(S)の反射率の過渡挙動

図6 表面系(fC')の反射率の過渡挙動

図5 表面系(C')の反射率の過渡挙動

図7 表面系(fCBA)の反射率の過渡挙動

(fC')の場合に比べて小さく、それらの挙動は、むしろ表面系(S)の平行被膜成長の過程での ρ_{N}^* の挙動に近い。 ρ_{N}^* の曲線の干渉のうねりの周期は表面系(S)のそれに近いが、被膜の厚さの非均質さのために、その振幅は減少している。 ρ_{45}^* 曲線のうねりの周期は ρ_{N}^* 曲線のそれに比べて長い。

ρ_{N}^* 曲線と ρ_{45}^* 曲線のうねりが極値をとる α の値やそのずれ(シフト)は、実在表面の被膜厚さや光学定数を評価する計測手法開発の要点になるかもしれない。また、 ρ^* の計算をより広範な観測角 θ や境界条件に対して実施することにより、伝熱学の半球反射特性についての知見が系統的に得られるものと期待される。ただし、本研究のふく射性質モデルでは、あらい表面での電磁波の多重回折効果を見逃しているため、反射強度や半球反射率の絶対値については、別途の研究が必要である。

6. 結 言

本研究では、金属実在表面の熱ふく射性質の過渡挙動を記述するために、推移する実在表面の特質を記述

する動的モデルの手法を提案した。このモデル表面の反射性質について数値実験を行い、さきに実験で見いだされたあらい実在表面の鏡面反射成分と拡散反射成分における明りょうなふく射干渉・回折の規則的な挙動を計算機上で再現することができた。

なお、本研究の経費の一部は、文部省科学研究費補助金〔試験研究(B)(2)03555042, 一般研究(C)03650182〕によった。ここに記して感謝する。

文 献

- (1) Makino, T., Sotokawa, O. and Iwata, Y., Transient Behaviors in Thermal Radiation Characteristics of Heat - Resisting Metals and Alloys in Oxidation Processes, *Int. J. Thermophys.*, 9-6 (1988), 1121-1130.
- (2) 牧野俊郎・加賀邦彦, 三次元重ね合わせ法によりモデル化したあらい表面におけるふく射の散乱, 機論, 58-553, B (1992), 2827-2833.
- (3) 牧野俊郎・丹羽哲也・河西智彦, 金属実在表面の熱ふく射性質の研究(三次元非平行薄膜要素におけるふく射の干渉と回折), 機論, 54-501, B (1988), 1138-1144.
- (4) 蔵田秀敏・牧野俊郎, あらい表面をもつ薄板状粒子におけるふく射の散乱, 第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 639-640.