



酸化プロセス中の金属の分光放射率挙動

平本 一男*・植松 千尋*・田村 洋一*²

The Behavior of Spectral Emissivity of Metal in Oxidation Process

Kazuo HIRAMOTO, Chihiro UEMATSU and Yoichi TAMURA

Synopsis : The emissivity change caused by oxidation might produce a large error in temperature measurement by a pyrometer in a steel making process, such as continuous annealing line of cold rolled steel. We measured in detail the change of spectral emissivity of metal samples during an oxidation process. It was confirmed that there were two types of emissivity changes caused by the oxidation. One type was the oscillation, and the other was monotonous increase. In cold rolled steel samples, the former appeared when the Si and Mn concentrations were low, and the latter appeared when the Si and Mn concentrations were high. These phenomena can be explained by the fact that surface silicon oxide layer prevented further oxidation. Regarding the relationship between oxide thickness and emissivity change, emissivity oscillated as the result of the interference at the thin oxide layer on the sample surface.

Because emissivity changes in a very complex way during an oxidation process, it is difficult to compensate the change of emissivity. In order to solve this problem we employed a multiwavelength pyrometer. This method was effective when emissivity was less than 0.8 and the oscillation did not occur. We manufactured a pyrometer using four wavelengths, and the accuracy of temperature measurement was $\pm 10^\circ\text{C}$ with the emissivity range from 0.4 to 0.8 in a laboratory experiment. Another method was proposed which could be applied to the oscillation.

Key words: emissivity; oxidation; interference; temperature; pyrometer; continuous annealing line; cold rolled steel; multiwavelength.

1. 緒言

鉄鋼プロセスは高温のプロセスであるとともに物体が高速で移動するため多くの放射温度計が使用されている。放射温度計で正確な温度測定を行うためには、測定対象の放射率の情報が正確に把握されている必要がある。放射率の値は、オフラインで測定対象を加熱し、熱電対等を利用した測温値と放射温度計の出力との比較で求めたり、オンラインで接触式の各種温度計を利用して放射温度計の測温値が合うように放射率を決定する方法が行われている。このような方法は放射率が安定している測定対象やプロセスでは有効である。

しかし、塗装鋼板のように非常に多くの種類の表面状態が混在するプロセスや、熱処理によって材料表面の酸化状態、粗さ、組成等が変化するプロセスも存在する。このような場合は、あらかじめ放射率を決定し、その値を固定して測温しても大きな誤差を生じることは明らかである。そこで最近は放射率が変化するプロセスへの放射温度計の適用研究が盛んに行われている¹⁻⁵⁾。

放射率を変化させる要因の一例として、冷延鋼板の連続焼鈍炉内や溶融亜鉛メッキラインの連続熱処理炉内における表面酸化がある。連続焼鈍炉は一般に加熱、均熱、時効、冷却帯で構成されている。そのほとんどでは、鋼板の表面酸化を防止するために炉内が窒素と水素の混合ガスによっ

て還元雰囲気に保たれている。したがって鋼板の表面はほとんど酸化しない状態であり、放射率も大きく変化しない。そのため通常の放射温度計を使用して、一定の放射率を設定することで安定した測温を行なうことが可能である。一方加熱の初期段階では、加熱能力の高いコークス炉ガス等を酸素不足の状態で燃焼させ、鋼板の昇温速度を向上させる無酸化炉を設置している場合が多い。しかし無酸化炉で、より効率を上げるために鋼板の温度を高くすると、燃焼ガスに含まれる水蒸気等によって鋼板表面に酸化膜が生成され、その結果として放射率が大きく変化する⁶⁾。このような場合には、一定の放射率設定値での測温は誤差が非常に大きくなる。

このように放射率が変化する代表的な原因である金属表面の酸化現象に着目し、材質による酸化挙動の違いや、酸化膜厚さと放射率との関係を定量的に評価した。またその結果に基づいて放射率をオンラインで補正可能な放射温度計測方法を提案する⁷⁾。

2. 実験方法

実験に使用したサンプルの概要をTable 1に示す。純鉄、表面粗さの異なるチタン、シリコン濃度が異なる冷延鋼板の5種類のサンプル板を使用した。チタン板は表面粗さが放射率に与える影響を実験的に調査するために準備した。

平成11年5月10日受付 平成11年8月27日受理 (Received on May 10, 1999; Accepted on Aug. 27, 1999)

* 住友金属工業(株) (Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 長崎総合科学大学 (Nagasaki Institute of Applied Science)

Table 1. Samples for emissivity measurement.

Materials	Surface Roughness at RMS (μm)	Concentration of Silicon (%)	Concentration of Manganese (%)
Iron	0.0	trace	trace
Titanium(smooth)	0.1	trace	trace
Titanium(rough)	0.9	trace	trace
Cold Rolled Steel A	0.3	0.2	0.29
Cold Rolled Steel B	0.3	2.1	0.45

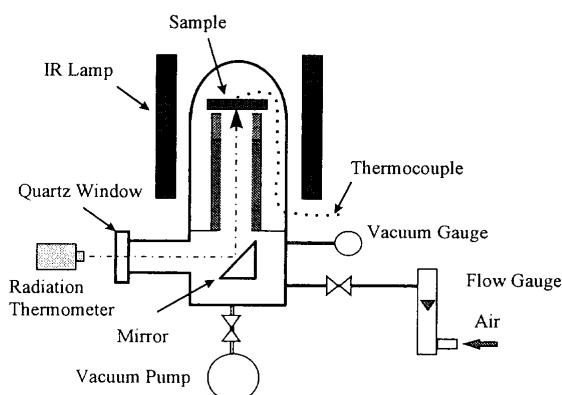


Fig. 1. Schematic diagram of IR vacuum furnace.

シリコン濃度の異なるサンプル板は、耐熱合金の耐酸化性にシリコンが有効なこと^{8,9)}から、酸化による放射率挙動に影響を与えることを定量的に評価するためサンプルに加えた。シリコン濃度だけが異なるサンプル板の製作は困難であったため、電磁鋼板の中からシリコン以外の元素濃度がほぼ同じものを選択した。ただしマンガン濃度が0.16%異なっている。

サンプル板を酸化する条件としては、連続焼純プロセスでの酸化現象調査を前提にしているために、大気中ではなく比較的酸素分圧が低く、高温での酸化が可能な真空炉を使用した。実験に使用した赤外線真空炉の概略図をFig. 1に示す。真空度が最高で約 10^{-2} Pa まで実現可能な真空炉内にサンプル板を設置し、900°Cまで加熱した後にほぼ一定の温度に保持した。次に空気を徐々に導入しサンプル板の表面を酸化させた。酸化する度合いは放射温度計の指示を見ながら導入空気量を手動で調整した。サンプル板の温度は、 $76\text{ }\mu\text{m}\phi$ のK熱電対素線をサンプル板上に約10mm離して別々に溶着して測定した。熱電対で測定するサンプル板表面とは反対側の面の熱放射量を以下に述べる放射計で測定した。放射計は4枚の干渉フィルタを回転させながら個々の波長での放射量を測定する簡易分光型のものを使用した。干渉フィルタの中心波長はそれぞれ0.93 μm, 1.11 μm, 1.38 μm, 1.65 μmであり、半値幅はそれぞれ80 nm, 490 nm, 104 nm, 106 nmに設定した。0.93 μm帯の検出器はシリコンフォトダイオード、他の3波長帯の検出器はゲルマニウムフォトダイオードを使用した。半値幅は900°Cの熱放射に対して個々の干渉フィルタを通したのちの検出器

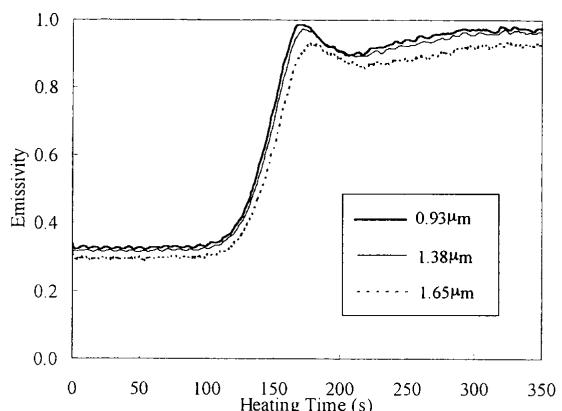


Fig. 2. Emissivity change of pure iron.

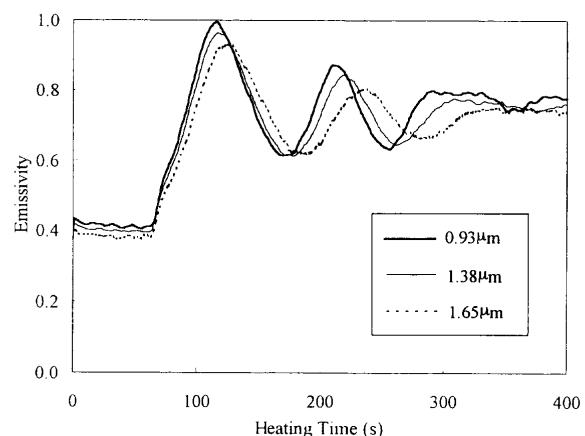


Fig. 3. Emissivity change of Ti with a smooth surface.

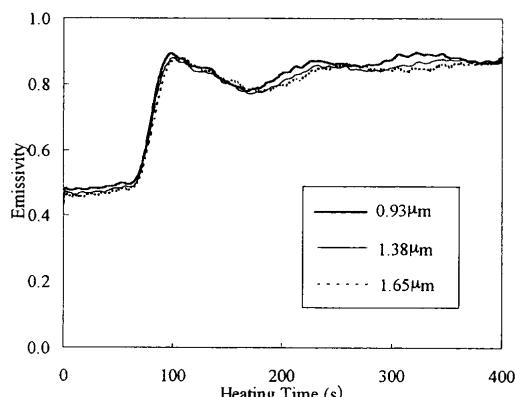


Fig. 4. Emissivity change of Ti with a rough surface.

の出力電圧がほぼ同程度になりかつ十分なS/Nが得られるように市販の干渉フィルタから選択した。

各サンプルの放射率は、各検出器の出力電圧とK熱電対の指示温度での黒体放射に対する出力電圧との比で計算により求めた。

3. 実験結果

実験結果をFig. 2からFig. 6に示す。横軸の加熱時間の

原点は任意である。初期の放射率が一定である期間は真空状態であり、放射率が増加する時点は炉内への空気の導入が開始されたことを示している。なお結果には $1.11\mu\text{m}$ での放射率データを示していない。これは $0.93\mu\text{m}$ での放射率データとほとんど同じであるためである。この理由は中心波長 $1.11\mu\text{m}$ の干渉フィルタの半値幅が広いので、測定波長が一部重なっているためと推定している。

3・1 酸化による放射率変化の挙動

Fig. 2からFig. 6までのデータで共通している項目について以下に述べる。真空中での表面が酸化していないときの

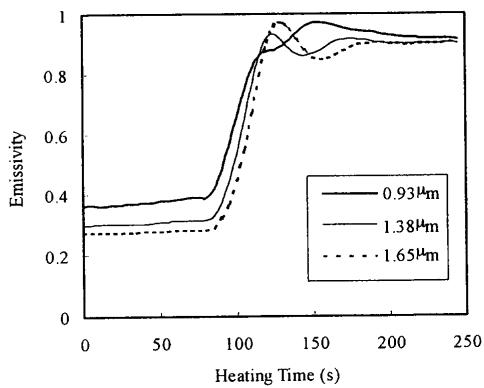


Fig. 5. Emissivity change of cold rolled steel A (low Si concentration).

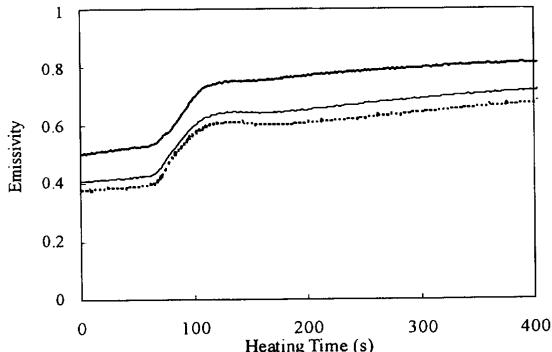


Fig. 6. Emissivity change of cold rolled steel B (high Si concentration).

放射率の値は短い波長の方が大きな値を示している。これは金属表面の赤外域における分光放射率として理論的にも実験的にも報告されている¹⁰⁾。酸化の初期段階では、放射率は時間とともに単調に増加していく。さらに短波長での放射率の増加の方が長波長での放射率の増加より早く始まっている。その後酸化が進行すると、放射率は極大値をとったのち減少し、振動現象を生ずる。この振動現象は別の材質の鋼板において既に報告されている^{11,12)}。さらにその後は振動の振幅は減少し、最終値に収束する。この値はこれまで広く知られている鉄やチタンの厚い酸化膜が有する本来の放射率である。しかしFig. 6に示す高シリコン濃度の冷延鋼板Bは放射率が単調に増加するのみで振動現象を示さない。この理由は後述する。

3・2 表面粗さの影響

Fig. 3とFig. 4を比較すると次のことがいえる。

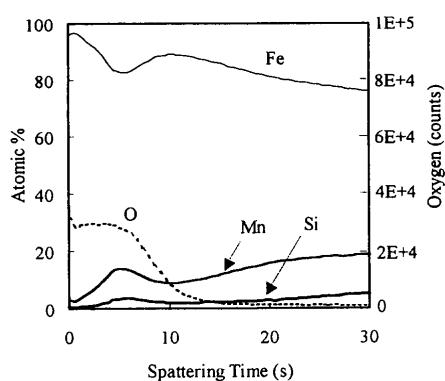
(1) 酸化する前は、表面が粗いチタン板の放射率(Fig. 4)の方が表面がなめらかなチタン板の放射率(Fig. 3)より高い。

(2) 酸化後の振動現象は表面の粗いチタン板の方が早く収束する。

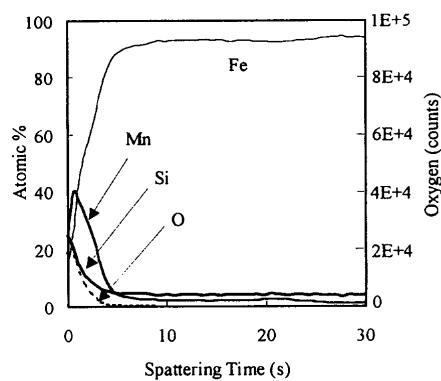
酸化前の放射率の絶対値が粗い表面のチタン板の方が大きいことは、表面の凹部からの放射が凸部で反射するモデルで定性的に説明できることが報告されている¹³⁾。振動現象が早く収束することは、振動現象が後述するように酸化膜での干渉とすれば、粗い表面で光が散乱されて位相が乱されることで、干渉条件が満たされなくなることで定性的に説明できる。

3・3 冷延鋼板B(高シリコン濃度)の放射率

Fig. 6に示すように、高シリコン濃度の冷延鋼板Bの放射率のみが放射率の振動現象を示さず、単調に増加する。この理由を調査するために、実験後のサンプル板の酸化膜の構成元素を2次イオン質量分析計(SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)を用いて酸化膜厚方向の濃度分布の分析を行った。Fig. 7(a)と(b)は、それぞれ低シリコン濃度の冷延鋼板Aと高シリコン濃度の冷延鋼板Bの鉄、酸素、シ



(a) Cold rolled steel A (with low Si)



(b) Cold rolled steel B (with high Si)

Fig. 7. Distribution of Fe, Mn and Si concentration analyzed by SIMS.

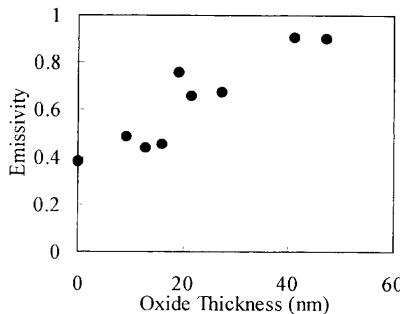


Fig. 8. Relationship between emissivity and oxide thickness of cold rolled steel A.

リコン、マンガンの濃度分布を示す。横軸はスパッタ時間つまりほぼサンプル板の表面からの深さに対応し、酸素濃度の高い領域が酸化膜であることを示している。

図から明らかなように、冷延鋼板Aに比べ冷延鋼板Bでは酸化膜厚が非常に薄い。また冷延鋼板Bでは酸化膜中の鉄濃度が低くマンガンとシリコン濃度が高い。特に表面近傍に濃化している。この結果から次のことがいえる。マンガンとシリコンは鉄より酸化しやすい元素なので、酸化初期段階でまず選択的に酸化されて酸化マンガンとシリカ(SiO_2)を形成する。この酸化物が酸素や鉄の拡散を遅くする障壁の役目を果たす。したがって周囲雰囲気中の酸素原子が酸化膜中を拡散する速度が大幅に低下し、全体の酸化の進行が遅くなる。この現象は大気中での耐熱合金におけるシリコンの耐高温酸化性の効果⁸⁾と同じであることから、マンガンとシリコン濃度が高い冷延鋼板で、非常に薄い酸化膜形成においても耐熱合金の場合と同様のメカニズムで説明できる。

冷延鋼板Aでは、図示していないがスパッタ時間で約60秒の深さまでマンガン濃度が酸化前のマンガン濃度である0.45%よりも非常に高くなっている、それ以上の深さでは0.45%になっている。この現象についてはメカニズムが不明であり、今後検討を継続していく。

以上の結果から、冷延鋼板Bでは酸化膜厚そのものが薄く、次章で述べる干渉現象を生ずる酸化膜厚みまで成長しなかったため、放射率が単調増加したあと振動しなかったと推定している。

4. 考察

4.1 酸化初期の酸化膜厚と放射率の関係

冷延鋼板Aについて、放射率の振動現象が発生する前の酸化初期段階において、適当な加熱時間で酸化を止め、そのときの放射率値と回収後にエリプソメータで測定した酸化膜厚との関係をFig. 8に示す。なおエリプソメータの測定では、表面が粗面であった場合、光が散乱されて測定が困難になるため、酸化前にサンプル表面はバフ研磨することによって平滑な面に処理し、測定波長は633 nmで酸化

膜は1層と仮定した。縦軸の放射率は、測定波長0.93 μmでの値を用いている。実験データにはばらつきがあるが、酸化膜厚が50 nmまでは酸化膜の成長とともにほぼ直線的に放射率は増加することがわかる。

4.2 放射率が振動する領域での酸化膜厚の推定

酸化の進行にともなって放射率が振動的に変化する原因是酸化膜表面での放射と、酸化膜と金属表面界面での放射が干渉をおこすためであると考えられている¹⁴⁾。そこで干涉現象を前提にすれば、酸化の進行にしたがって放射率が振動的に変化するとき、その極大値と極小値を与える条件下においては酸化膜厚が容易に算出できる。

光の吸収を無視し、酸化膜が1層であると仮定したときの入射光に対する酸化膜の表面での反射率Rは次式で表せる¹⁵⁾。

$$R = \frac{\rho_1 + \rho_2 + 2\sqrt{\rho_1\rho_2} \cdot \cos\gamma}{1 + \rho_1\rho_2 + 2\sqrt{\rho_1\rho_2} \cdot \cos\gamma} \quad (1)$$

ここで ρ_1 は酸化膜と鋼板との間の反射率、 ρ_2 は酸化膜と空気との間の反射率である。また γ は次式で与えられる。

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2nd \cdot \cos\theta \quad (2)$$

ここで λ 、n、d、θはそれぞれ波長、酸化膜の屈折率、酸化膜の厚さ、反射の方向で法線方向からの角度である。

(1)式より γ が π 、 2π 、 3π 、 4π 、…の値になったときには、反射率は繰り返し極小値、極大値になる。放射率εとすると、反射率との関係は透過が無視できる場合はキルヒホフの法則から次式の関係が成立する¹⁶⁾。

$$\epsilon = 1 - R \quad (3)$$

つまり反射率が極小値、極大値になると、放射率はそれぞれ極大値、極小値になる。したがって放射率の振動的な変化の極大値、極小値を与える条件に基づいて酸化膜厚は(2)式より容易に計算できる。冷延鋼板Aの放射率のデータをもとにして、酸化膜は Fe_2O_3 のみで構成されると仮定して文献値¹⁷⁾から、波長0.93 μmにおける屈折率を2.7、その他の波長での屈折率を2.6としたときの、4つの波長それぞれについて計算により求めた酸化膜厚と加熱時間との関係をFig. 9の黒丸で示す。波長0.93 μmを例にして以下に説明する。酸化開始から放射率は単調に増加し、加熱時間116秒で放射率は(2)式の極大値に対応する肩を示す。この極大値は放射率変化を酸化時間で微分することにより決定した。このとき反射率は(3)式より極小値を示すので γ の値は π であり、酸化膜厚は(2)式より86 nmと計算される。この値はFig. 8のエリプソメータで測定した値より7割程度大きい。その原因として考えられることは、酸化膜の構造を単層として扱っていること、エリプソメータ測定のサンプルは表面が平滑面であること、酸化膜および下地の冷延鋼板の屈折率の精度等が考えられる。しかし、

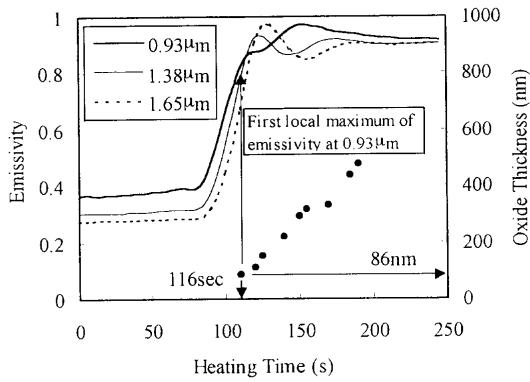


Fig. 9. Relationship between emissivity and calculated oxide thickness of cold rolled steel A.

この原因が両者の酸化膜厚の差を全て説明することはできず、今後検討を行っていきたい。

以上の考察より、酸化膜の成長にしたがって放射率が振動的な挙動を示すのは、酸化膜での干渉現象によるものと結論づけられる。しかし以上のデータは限られた条件下でのものであり、条件が変われば酸化膜の構造・構成が変化するなどの理由により、振動の状況などは変化するものと推定される。

5. 酸化プロセス中の新しい放射測温法の提案

以上の実験結果と考察から、冷延鋼板を連続焼鈍炉で熱処理する際の無酸化炉内のような酸化プロセス中で鋼板の温度を正確に測定するためには、放射率の変動に影響されない放射測温方法を新しく開発する必要がある。そこで、以下に述べる2つの測温方法を提案する。

5・1 多波長を用いた測温方法⁷⁾

分光放射率の波長依存性を簡単な式で近似できる場合に、筆者らは複数の分光放射輝度情報から放射率と温度を同時に測定できる多波長型温度計を開発した²⁾。実際の連続焼鈍炉では、過剰な酸化が発生しないようにガスの燃焼が制御されているため、冷延鋼板の放射率はFig. 5で示したような放射率が振動的に変化するような程度までの酸化状況はほとんど発生しない。そこでFig. 5の冷延鋼板Aの酸化過程で、放射率が酸化によって単調に増加する範囲で任意の4点を選び、分光放射率の波長依存性として整理したデータをFig. 10に示す。図中の(1)～(4)は加熱時間の推移を表す。波長とともに単調に放射率が減少する特性であることから、溶融亜鉛メッキの合金化過程で実用化された技術²⁾が適用できる可能性がある。

Fig. 10の放射率の波長依存性から、放射率を波長の関数（以下、放射率関数とする）として(4)式で表すことができる。

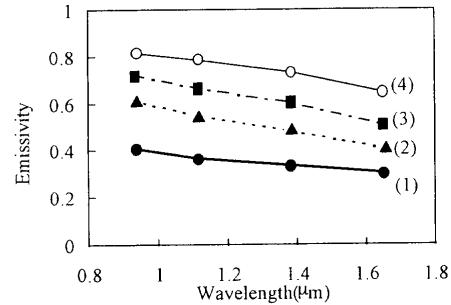


Fig. 10. Dependence of emissivity on wavelength before interference phenomenon ((1)～(4): order of heating time).

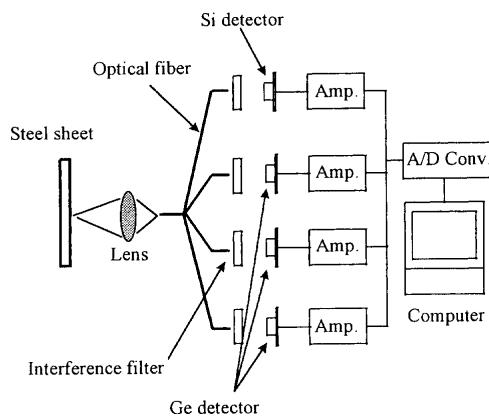


Fig. 11. Schematic diagram of multiwavelength pyrometer.

$$\varepsilon(\lambda) = a_0 + \frac{a_1}{\lambda} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

ここで a_0, a_1 は未知の定数、 λ は波長である。

未知の温度と2つの定数を最適化計算によって求めるために、従来と同様に未知数よりも1つ多い4つの波長における分光放射輝度を測定する。試作した多波長型温度計の構成をFig. 11に示す。この温度計では波長の数が従来の3つよりも多いため、分光を干渉フィルタの回転で行った場合に、それぞれの分光放射輝度の時間的な遅れが大きくなることが懸念される。そこで入射端が1つで、出射端を4つに分岐した光ファイバーを使用し、それぞれが独立した干渉フィルタと光検出器で同時に分光放射輝度を測定する方法を採用している。使用した4つの波長は、酸化実験で用いた波長と同一である。

この多波長型温度計をシリコン濃度の比較的高い電磁鋼板の製造プロセスへ適用することを目的に、詳細な検討を以下に行った。(4)式の放射率関数のパラメータ a_0, a_1 は、シリコン濃度の異なる4種類の電磁鋼板サンプルでは酸化中にTable 2のような変化をする。その一例をFig. 12に示す。多波長を用いた測温方法では温度と放射率の複数の未知数を最適化計算で求めるため、真値以外の極値に収束する場合がある。既に筆者らが報告しているように²⁾、これを防止するためには未知数に一定の制約条件を加えることが有效である。今回の場合も、Table 2に示した放射率関数のパ

Table 2. Variation of emissivity parameters.

Steel grade	a_0	a_1
Cold Rolled Steel C	0.22 ~ 0.50	0.30 ~ 0.40
Cold Rolled Steel D	0.12 ~ 0.25	0.32 ~ 0.60
Cold Rolled Steel E	0.10 ~ 0.45	0.25 ~ 0.52
Cold Rolled Steel F	0.13 ~ 0.50	0.21 ~ 0.60

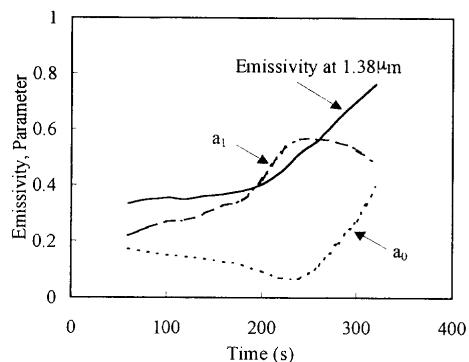


Fig. 12. Variation of emissivity and parameters during oxidation process.

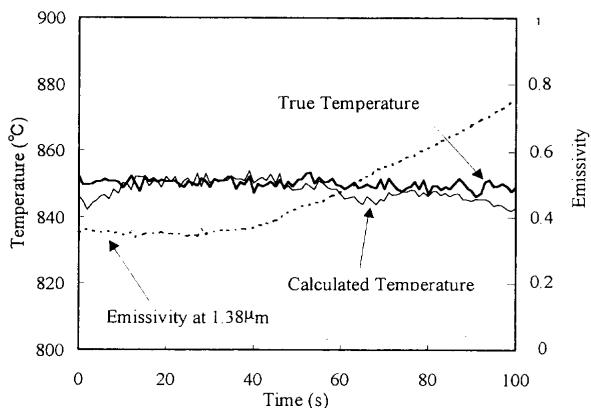


Fig. 13. Comparison between true temperature and calculated temperature.

ラメータの結果から(5)式の制約条件を付加している。

Fig. 1に示した真空加熱炉内で、冷延鋼板を加熱・酸化させ、その過程での多波長型温度計の測温値と裏面に溶着した熱電対の測温値を比較した結果をFig.13に示す。冷延鋼板表面の酸化膜による干渉現象が発生しない範囲では、0.4~0.8の放射率変化に対して、 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内の精度が得られている。また高シリコン濃度の冷延鋼板Bのような測定対象の場合は、酸化が停止し放射率の値が飽和する状態まで、この測温方法は有効である。

5・2 反射情報を利用する測温方法¹⁸⁾

Fig.14に干渉現象が発生した場合の放射率の波長依存性の1例を示す。図中の(5)~(8)の番号もFig.10と同じよう

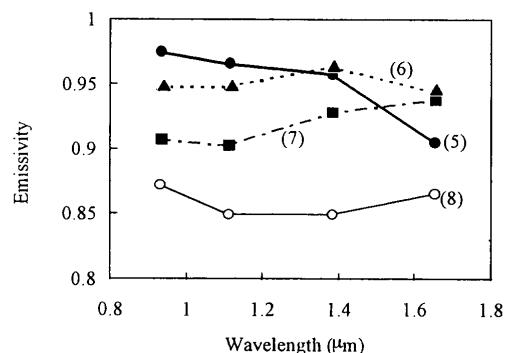


Fig. 14. Dependence of emissivity on wavelength during interference phenomenon ((5)~(8): order of heating time).

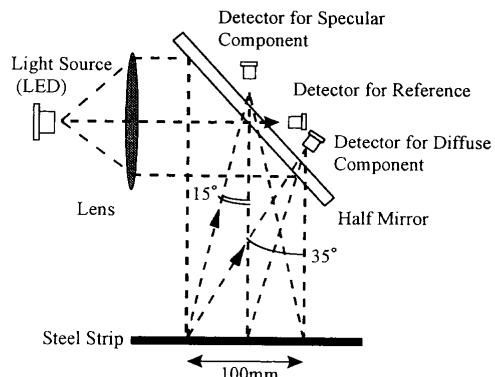


Fig. 15. Optical schematic view of pyrometer using information of reflection.

に酸化時間の推移を表している。この図から明らかなように、放射率関数は(4)式よりも複雑な関数になるため、多波長による測温方法は波長の数を増やすとともに、真値以外の極値への収束を防ぐための制約条件の設定が複雑になり、事実上多波長による測温方法の適用が不可能である。通常の連続焼鈍炉の操業では、このような酸化はほとんど発生しないが、何らかの異常によって酸化が進行した場合や、放射率の挙動が簡単な関数で表せない場合には、何らかの別の測温方法が必要になる。

そこで(3)式に示したキルヒホッフの式を利用して、測温対象に放射測温をする波長とほぼ同一の波長の光を照射し、その反射光を測定することで放射率をオンラインで測定する方法が考えられる。その温度計の構成をFig.15に示す。この方法の設計、現場での実験データなどの詳細は別報にて行う予定である。

6. 結言

酸化プロセス中の放射率挙動を5種類のサンプルについて、近赤外線の4つの波長帯で詳細に測定した。その結果放射率変化には材質によって2つのタイプが存在することが判明した。ひとつは、酸化初期に単調に増加しその後振動的に変化し、もうひとつは放射率が単調に増加するのみ

である。酸化膜の厚みと放射率の関係から、放射率が振動的に変化するのは金属表面上の薄い酸化膜による干渉によるものと結論づけた。

以上の結果から、酸化プロセス内で冷延鋼板の温度を正確に測定するには従来の方法では実現できないので、一部制約条件はあるが多波長を利用することでオンラインで放射率の補正が可能な新しい放射測温方法を提案した。

文 献

- 1) F.Tanaka and H.Ohira: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **25** (1989), 1031.
- 2) T.Yamamoto, K.Hiramoto, C.Uematsu and J.Ueda: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 779.
- 3) Y.Fukutaka, N.Nagahisa, T.Iwamura, I.Hishikari, T.Ide and T.Suzuki: *Kawasaki Steel Goho*, **24** (1992), 63.
- 4) C.Manabe, M.Akamatsu, T.Yanai, N.suzuki, K.Terai and S.Fujimoto: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 326.
- 5) Y.Yamada, D.Yuasa, M.Uesugi, T.Yamada, T.Manabe, N.Inue and K.Yamauchi: *Proc. of 35th SICE Annu. Conf.*, (1996), 321.
- 6) J.Nakakubo, T.Ookouchi, S.Fujiyoshi, Y.Katayama and S.Sannomiya: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1380.
- 7) K.Hiramoto and C.Uematsu: *Proc. of 34th SICE Annu. Conf.*, (1995), 645.
- 8) H.Fujikawa, J.Murayama, N.Fujino, T.Moroishi and Y.Shoji: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 159.
- 9) H.Fujikawa, Y.Shida, N.Fujino and J.Murayama: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **31** (1982), 164.
- 10) 新編温度計測、計測自動制御学会温度計測部会編、コロナ社、東京、(1992), 242
- 11) M.Kobayashi, M.Otuki, H.Sakata, F.Sakuma and A.Ono: *Int. J. Thermophys.*, **20**, (1999), 289.
- 12) M.Kobayashi, A.Ono, M.Otuki, H.Sakata and F.Sakuma: *Int. J. Thermophys.*, **20**, (1999), 299.
- 13) A.Nakazono and N.Sakanashi: *J. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **C59** (1993), 963.
- 14) I.Hishikari: *J. Soc. Instrum. Control Eng.*, **21** (1983), 105.
- 15) 光学的測定ハンドブック、田幸敏治ら編、朝倉書店、東京、(1981), 6.
- 16) 新編温度計測、計測自動制御学会温度計測部会編、コロナ社、東京、(1992), 197.
- 17) B.Karlsson, C.G.Ribbing, A.Roos, E.Valkonen and T.Karlsson: *Phys. Scr.*, **25** (1982), 826.
- 18) K.Hiramoto: *Proc. of 33rd SICE Annu. Conf.*, (1994), 75.