非定常流計測のための吸着型感圧コーティング*

手塚 宣和^{*1}, 亀田 正治^{*2}, 浅井 圭介^{*3}
天尾 豊^{*4}, 中北 和之^{*3}

Adsorptive Pressure-Sensitive Coatings for Unsteady Flow Measurements

Norikazu TEDUKA, Masaharu KAMEDA^{*5}, Keisuke ASAI,
Yutaka AMAO and Kazuyuki NAKAKITA^{*5} Department of Mechanical Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588 Japan

Time response of pressure-sensitive luminescent coatings has been investigated theoretically and experimentally. The present coating consists of a thin anodized aluminum layer and luminophores. The layer is formed onto the surface of pure aluminum by an electro-chemical process. The luminophores are adsorbed onto the surface of the layer via chemical and physical adsorption. A method of making this coating is described in detail. The theoretical analysis shows that the effective diffusion coefficient for oxygen permeation in the anodized aluminum layer is up to $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. This implies that the present coating should have the response time of the order of microseconds. For three kinds of luminophores, two porphyrin compounds and a ruthenium(II) complex, the response to a step change in pressure was studied using a pressure jump apparatus and a shock tube. It has been found that the response time of coating with tris(4,7-diphenylphenanthroline)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$) is longer than 20 μs , and depends on the thickness of anodized aluminum layer. On the other hand, tetrakis-(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) coating has the time response less than 10 μs , which is independent of the thickness of layer.

Key Words: Pressure-Sensitive Paint, Time Response, Flow Measurements, Flow Visualization, Unsteady Flow, Shock Wave, Pressure Distribution

1. は じ め に

最近, 感圧塗料 (PSP) による物体表面圧力分布計測技術が, 実験空気力学の分野で注目されている。

感圧塗料は, 蛍光またはりん光色素の光化学反応を利用して圧力を計測するものであり, 化学の分野では酸素センサーと呼ばれているものである。ある種の色素は, 雰囲気中に存在する酸素分子によって, そのルミネッセンス強度が変化する (酸素消光) 性質がある。発光強度の違いから酸素濃度を同定することができる。空気中の酸素濃度は圧力に比例することから, この酸素センサーを用いて圧力を計測することができる。

酸素センサーを用いた圧力計測の概念は, 1980 年代初頭に米ソ両国で相次いで提案された。その後, 1990 年代前半から中盤にかけて, 米ソ独日の研究グループ

が活発に開発を行い, 定常な圧力分布の計測手法はほぼ確立された⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

一方, 感圧塗料は, 永らく, 非定常変動圧力場の計測には使えない, と言われてきた。これは, 主に, 物体表面に色素を固着するのに用いられるバインダーの問題である。

多くの感圧塗料では, バインダーとしてシリコン等のポリマーを用いる。この場合, 色素の酸素消光は, 拡散によってポリマーに浸透した酸素によって生じる。したがって, ポリマーへの酸素浸透速度が感圧塗料の時間応答性を規定する大きな要因となる。

Winslow ら⁽⁴⁾によると, ポリマー中への酸素の拡散係数を D , ポリマー厚さを h とすると, 圧力のステップ変化に対して, ルミネッセンス強度が 99% 追従するのに要する特性時間 $t_{0.99}$ は, 次の式で与えられる:

$$t_{0.99} = 1.8 \frac{h^2}{D} \quad (1)$$

特性時間を小さくするためには拡散係数は大きくしなければならない。ところが, PSP のバインダーとして従来から良く用いられているシリコン系ポリマーの場合, 拡

* 原稿受付 2001 年 10 月 19 日。

^{*1} 東京農工大学大学院 (〒184-8588 小金井市中町 2-24-16) [現: 三菱重工業(株)]。^{*2} 正員, 東京農工大学工学部。^{*3} 航空宇宙技術研究所 (〒182-8522 調布市深大寺東町 7-44-1)。^{*4} 大分大学工学部 (〒870-1192 大分市旦野原 700)。

E-mail: kame@cc.tuat.ac.jp

散係数 D は $O(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$ ときわめて小さい⁽⁵⁾. $h = 10 \mu\text{m}$ とすると, $t_{0.99}$ は $O(10^{-1} \text{ s})$ である. したがって, ポリマーをバインダーとして用いた感圧塗料では, 事実上, 非定常流計測は不可能であった.

ポリマーによる酸素浸透速度の制約を克服するために, ポリマーを用いずにルミネッセント色素を固着させる手法が研究されてきた.

Baron ら⁽⁶⁾は, 薄層クロマトグラフィ(TLC)用シリカゲルプレートに色素を吸着させた PSP を開発し, サブミリ秒の時間応答性を得た. 最近, 国内でもこの TLC-PSP を用いた研究例が増えている⁽⁷⁾⁽⁸⁾. しかし, TLC-PSP は, プレート上のシリカゲル粒子の付着性が弱いので, 風洞試験中にコーティングがはく離するという欠点がある. また, TLC プレートは平板であり, 複雑な表面形状を持つ模型には適用できない.

これに対して, Asai ら⁽²⁾⁽⁹⁾は, 陽極酸化によって純アルミニウム表面上に形成した酸化皮膜上にルテニウム色素を吸着させる手法を開発した. この場合, 色素は van der Waals 力および弱い静電気力によって酸化皮膜上に物理吸着している. さらに最近 Amao ら⁽¹⁰⁾は, 金属酸化皮膜上に化学結合によって色素を吸着させる手法を新たに開発し, 吸着可能な色素の種類を飛躍的に増やすことに成功した.

これらの金属酸化皮膜を用いた感圧コーティングは, TLC-PSP のようなコーティングはく離の問題はなく, かつ, 曲面形状を持つ模型でも皮膜形成が行えるため, TLC-PSP に比べて風洞試験に適している. また, TLC-PSP 同様, 色素が模型表面にむき出しで配置されているため, 高速応答性を得やすいと期待できる. すでに, Sakaue ら⁽¹¹⁾は, ルテニウム色素の一種であるバソフェニルルテニウム ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$) を用いてこの PSP が $10 \mu\text{s}$ オーダーの応答性を持つことを示している. しかし, 他の色素を用いた吸着型感圧コーティングの特性はいまだ明らかではない. さらに, 吸着型感圧コーティングの時間応答性を支配する要因についても十分な考察は行われていない.

そこで, 本研究では, Asai ら⁽²⁾⁽⁹⁾, Amao ら⁽¹⁰⁾が開発した, 吸着型感圧コーティングの特性を時間応答性を中心に詳細に検討した. 高速電磁弁を利用したステップ圧力応答試験装置, および衝撃波管を用いて, さまざまな色素を用いた感圧コーティングの圧力応答特性を実験的に調べた. 実験結果を対応する理論と比較し, 吸着型感圧コーティングの時間応答性の支配要因を考察した.

Fig. 1 Process of adsorptive coatings.

Fig. 2 SEM image of anodized aluminum surface.

2. 吸着型感圧コーティング

バインダーを用いることなく, 模型表面へ直接色素を固着させるコーティングは, すべて吸着型感圧コーティングである. したがって, Baron ら⁽⁶⁾が開発した TLC-PSP も吸着型感圧コーティングの一種である. しかし, ここでは, 酸化アルミニウム皮膜を用いた吸着型感圧コーティングに限って話をすすめる.

2.1 酸化アルミニウム皮膜 図 1(a) に酸化アルミニウム皮膜形成法の概略を示す. 図のように, 希硫酸中に入れたアルミニウム塊を電極として直流電流を通電する. このとき, 陽極側アルミニウム表面に金属酸化皮膜が形成される.

皮膜形成前後のアルミニウム表面の電子顕微鏡写真⁽¹¹⁾を図 2 に示す. この皮膜の特徴は, 表面全体にわたって, 直径 20 nm–100 nm 程度の小孔が形成されることである.

ただし, 図 2 のような組織的構造を持つ酸化アルミニウム皮膜の形成には, 通電前後の処理が重要である. 本研究では, Sakaue ら⁽¹²⁾らが見出した最適処理条件に基づいて皮膜の形成を行った. 詳細は以下のとおりである.

- (1) 前処理: 油分など表面に付着した不純物を除去するために, エタノールで表面を拭き, 水酸化アルミニウム水溶液 (2% wt) に約 3 分間浸す. その後蒸留水で洗浄し, 十分乾燥させる.
- (2) 陽極酸化: アルミニウムを希硫酸 (1 mol/l) に浸

Fig. 3 Schematic of adsorbed dyes onto anodized aluminum.

し、定電流電源を用いて、模型全表面平均の電流密度を 12.5 mA/cm^2 に保ちながら通電する。この間スターラーで攪拌し、溶液濃度、温度の均一性を保つ。本論文で用いた酸化皮膜は、通電中の希硫酸温度は $5\text{--}10^\circ\text{C}$ に保って形成した。この場合、印加電圧は $20\text{--}25 \text{ V}$ になる。

- (3) 後処理: 水和物の除去を行うため、リン酸水溶液 (3% wt) に 20 分間浸す。この間水溶液温度は $20\text{--}30^\circ\text{C}$ を保つ。その後蒸留水で洗浄し、十分乾燥させる。

なお、電圧、電流密度が一定であれば、形成される酸化皮膜厚さはほぼ通電時間に比例する。上記の処理条件の場合、通電時間 15 分で $6.1 \mu\text{m}$ 、60 分で $27.5 \mu\text{m}$ 程度の厚さとなる。

2.2 色素吸着 図 3 に、酸化アルミニウム皮膜に対する色素吸着の概念図を示す。図 3(a) は物理吸着を、図 3(b) は化学吸着の様子をそれぞれ表す。

物理吸着は、極性を持つ色素が、van der Waals 力および弱い静電気力によって酸化アルミニウム皮膜上に吸着する性質を利用したものである。そのため、色素の吸着力は比較的弱く、極性溶媒によって容易に脱離する。なお、Baron ら⁽⁶⁾が開発した TLC-PSP も、本質的には物理吸着を利用したコーティングである。

これに対して、化学吸着は、図に示すようなカルボキシル ($-\text{COOH}$) 基ないしスルホン ($-\text{SO}_3\text{H}$) 基を有する色素を、酸性タイプの酸化アルミニウム皮膜表面に存在する水酸 ($-\text{OH}$) 基との間で脱水反応を起こし、エステル結合させることで、皮膜表面に吸着させる手法である。色素は化学結合によって酸化アルミニウムに吸着しているため、いったん形成した色素皮膜はきわめ

Table 1 Recipe

Dye	Solvent	Dipping time, s
$[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$	CH_2Cl_2	10
TCPP	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5
PtTCPP	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5

Dye: 28 mg/Solvent: 40 ml

て強固であり、どんなに強い極性溶媒を用いても脱離することはない。

本研究では、物理吸着型コーティングのための色素として、バソフェニルテニウムクロライド $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]\text{Cl}_2$ (ただし、色素としての働きをもつのは $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ イオン) を用いた。一方、化学吸着型コーティングのための色素としては、2 種類のポルフィリン系化合物 (TCPP, PtTCPP) を用いた。なお、これらの色素はすべて市販品である。

色素の吸着は dipping によって行った (図 1(b))。酸化皮膜形成後のアルミニウム模型を適当な溶媒によって色素を溶かした溶液中に浸すことで、皮膜上に色素が吸着する。それぞれの色素に対する溶媒の種類および dipping 時間を表 1 に示す。

dipping 時間は、作成したコーティングの色素発光量が最大になるよう、経験的に定めたものである。発光量は、色素吸着量によって変化し、その吸着量は、dipping 時間以外にも、溶液中の色素モル濃度、溶液温度などの影響を受けると考えられる。しかし、ここでは、色素・溶媒の種類によらず、40 ml の溶媒に対して 28 mg の色素を溶解させたものを溶液として用いた。また、溶液温度については、室温 (約 20°C) とした。

3. 吸着型感圧コーティングの時間応答性: 理論

本章では、陽極酸化皮膜を用いた吸着型感圧コーティングの時間応答性を理論的に検討する。

はじめにの項でも述べたように、感圧塗料の時間応答性は、バインダーの酸素透過性に強く制約されている。しかし、それ以外にも、色素自身の発光特性を持つ時間応答性もまた存在する⁽³⁾。

そこで、ここでは、まず、色素自身の発光特性に起因する時間応答性を検討する。つづいて、陽極酸化皮膜が有する微細孔への気体の浸透過程を検討していく。

3.1 色素の時間応答性 色素の違いによる時間応答性の変化は、色素自身が持つルミネッセンス寿命 (lifetime) と密接な関係がある。

単位体積を持つコーティングが単位時間あたりに発するルミネッセンス強度を $I(t)$ とすると、その時間変化は、一般的に、次の式で表される⁽³⁾:

$$\frac{dI(t)}{dt} + \frac{I(t)}{\tau} = k_F \Phi E(t). \quad (2)$$

Table 2 Lifetime ($T = 298 \text{ K}$)

Dye	$\tau([O_2] = 0\%)$	$\tau([O_2] = 21\%)$
[Ru(dpp) ₃] ²⁺	1.3 μs	0.21 μs
TCPP	6.2 ns	3.8 ns
PtTCPP	52 μs	0.30 μs

ただし, k_E はルミネッセンス放射の反応速度定数を, $E(t)$ は色素が吸収した励起光の強度を, Φ は吸収された励起光強度のなかで実際にルミネッセンス放射に寄与した割合を, それぞれ表す. 一方, τ はルミネッセンスの寿命であり, 以下の式で表される:

$$\frac{1}{\tau} = k_E + k_I + k_Q. \quad (3)$$

ただし, k_I , k_Q はそれぞれ, 温度消光, 酸素消光の反応速度定数を表す.

式(3)に見られる3つの反応速度定数のうち, k_E は温度, 酸素濃度に依存しない色素固有の定数である.

k_I は次に示す Arrhenius 則,

$$k_I(T) = A_I \exp\left(-\frac{\Delta E_I}{RT}\right), \quad (4)$$

によって支配される温度 T の関数である. ただし, A_I は色素固有の定数を, ΔE_I は温度消光に対する活性化エネルギーを, R は一般ガス定数を表す. 式(4)より, k_I は温度の上昇にともなって大きくなる.

一方, k_Q は酸素濃度 $[O_2]$ に比例して大きくなる. 比例係数を k'_Q とすれば,

$$k_Q([O_2]) = k'_Q[O_2]. \quad (5)$$

いま, 温度 T および励起光強度 $E(t) = E_0$ が一定という条件のもとで, 時刻ゼロにて酸素濃度がステップ的に $[O_2]_0$ から $[O_2]_1$ に変化したとする. このとき, 式(2)は次の解を持つ:

$$I(t) = k_E \Phi E_0 \left[\tau_1 + (\tau_0 - \tau_1) e^{-t/\tau_1} \right]. \quad (6)$$

ただし τ_0 , τ_1 はそれぞれ酸素濃度変化前後における寿命を表す.

式(6)より, 酸素濃度(圧力)のステップ変化に対するルミネッセンス強度 $I(t)$ 応答の時定数は, 濃度変化後の寿命,

$$\tau_1 = \frac{1}{k_E + k_I(T) + k_Q([O_2]_1)}, \quad (7)$$

によって規定されることがわかる.

色素の寿命をまとめたものを表2に示す. これらは, 本研究で実際に使用した感圧コーティング基板を用いて得た実験値である. 色素によって値は大きく異なることがわかる. 無酸素状態で比較すると, PtTCPP

は TCPP に比べて実に5万倍も寿命が長い. このことは, TCPP を用いた感圧コーティングの時間応答特性が, PtTCPP のそれに比べて勝ることを意味する.

なお, 以上の議論では, バインダーによる時間応答性の制約は考慮されていない. 上記の結果は, 色素自身のルミネッセンス寿命が, 感圧コーティングの時間応答性の上限である, という意味でもある.

3.2 細孔への気体の浸透過程 この問題は, 過去さまざまなところで検討されており, 連続体領域と希薄気体領域との間に大きな違いがある.

Knudsen 数 K_n を,

$$K_n = \frac{\lambda}{d}, \quad (8)$$

と定義する. ただし, d は細孔の直径, λ は気体分子の平均自由行程である.

λ は近似的に⁽¹³⁾,

$$\lambda = \frac{\kappa}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \frac{T}{p}. \quad (9)$$

ここで, κ は Boltzmann 定数, σ は等価分子直径, π は円周率を表す.

例えば, 1 気圧 (101.325 kPa), 20°C (293.15 K) の空気の場合, 等価分子直径は $\sigma = 3.617 \times 10^{-10} \text{ m}$ ⁽¹³⁾なので, Boltzmann 定数 $\kappa = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ を使えば, $\lambda = 68.7 \text{ nm}$ となる. したがって, 大気圧以下の場合, 陽極酸化皮膜上に形成される細孔の直径 $d = 20\text{--}100 \text{ nm}$ では,

$$K_n \geq 1. \quad (10)$$

すなわち, ここで問題にしている細孔への気体の浸透過程は, 連続体近似が成り立つ条件 ($K_n \ll 1$) を大きく逸脱しており, 分子気体力学的な観点から検討する必要がある.

このような細孔への気体の浸透過程は, 拡散方程式によって記述することができる⁽¹⁴⁾. また, その実効的な拡散係数 D_{eff} は,

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{kg} D_{gg}}{D_{kg} + D_{gg}}, \quad (11)$$

で表される. ただし, D_{gg} は気体の自己拡散係数を表す. 一方, D_{kg} は, Knudsen の拡散係数と呼ばれるものであり, 細孔直径 d に線形比例する以下の式で表される:

$$D_{kg} = d \sqrt{\frac{8\mathcal{R}_g T}{9\pi}}. \quad (12)$$

ただし, $\mathcal{R}_g$ は単位質量に対する気体定数である.

D_{gg} は以下の式を用いて推算できる⁽¹⁵⁾:

$$D_{gg} = 26.6 \times 10^{-6} \frac{T^{3/2}}{p M^{1/2} \sigma^2 \Omega_D} \quad [\text{m}^2/\text{s}]. \quad (13)$$

Fig. 4 Effective diffusion coefficient for micropore.

ただし, M は気体の分子量 [g/mol] を表す. また, 圧力 p の単位は [bar], 分子直径 σ の単位は [10^{-10} m], 温度 T の単位は [K] である. 一方, Ω_D は衝突積分パラメータと呼ばれる無次元量であり, 温度 T [K], Lennard-Jones のエネルギー定数 ϵ [J], Boltzmann 定数 κ [J/K] を使って次のように表される:

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}, \quad (14)$$

$$T^* = T/(\epsilon/\kappa) \quad A = 1.06036 \quad B = 0.15610$$

$$C = 0.19300 \quad D = 0.47635 \quad E = 1.03587$$

$$F = 1.52996 \quad G = 1.76474 \quad H = 3.89411.$$

図4に, 20°Cの空気に対する, 拡散係数 D_{eff} と細孔直径との関係を示す. 空気の場合, 式(12), (13)に与える各パラメータは, $\mathcal{R}_g = 287$ J/(kg·K), $\sigma = 3.617 \times 10^{-10}$ m, $\epsilon/\kappa = 97.0$ K である⁽¹³⁾. このとき, $p = 100$ kPa に対して $D_{\text{gg}} = 72.3 \times 10^{-6}$ m²/s, $p = 10$ kPa に対して $D_{\text{gg}} = 723 \times 10^{-6}$ m²/s となる.

図より, $p = 10$ kPa では, D_{eff} はほぼ D_{kg} に一致しており, 細孔直径 d に比例して大きくなる. 一方, $p = 100$ kPa のほうは, d の増大につれて, D_{eff} が D_{kg} を下回る. これは, d が大きくなるにつれ, 自己拡散係数 D_{gg} の影響が増すためである.

$10 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$ における D_{eff} の値は, 大きめに見積もって 1×10^{-5} m²/s 程度である. この値は, ポリマーに対する酸素の拡散係数が $O(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$ であるのに比べてはるかに大きい. また, 拡散現象を表す特性時間 $t_{0.99}$ は式(1)で表されるので, 皮膜厚さ $h \simeq 10 \mu\text{m}$ に対して,

$$t_{0.99} \simeq 18 \text{ } [\mu\text{s}]. \quad (15)$$

以上のことから, 陽極酸化皮膜への気体浸透の特性時間は μs オーダーであり, 色素自身の寿命による時間応答の上限に迫るものであることがわかった.

4. ステップ圧力応答試験

吸着型感圧コーティングの圧力応答特性を調べるため, 急開電磁弁を用いた装置によるステップ圧力応答

Fig. 5 Schematic of pressure jump apparatus.

Table 3 Bandpass filter, Dichroic mirror

Dye	λ_I	λ_E	λ_D
[Ru(dpp) ₃] ²⁺	460±50	650±50	500
TCPP	400±50	650±50	500
PtTCPP	400±50	650±50	500

(unit [nm])

試験を行った. 本節で示すステップ圧力応答試験装置の圧力立ち上がり時間は約 1 ms である.

4.1 実験装置・方法 ステップ圧力応答試験装置の概略を図5に示す. 装置は, 急開電磁弁, 圧力チャンバー, 光学系からなる.

圧力チャンバー内に, 感圧コーティングを施したサンプル基板を設置する. 基板設置部にはサーモモジュールが取り付けられており, 0.1 K 単位で基板温度を調節することができる. チャンバーには, また, 参照用のシリコンダイアフラム型圧力センサー (Kulite XT-140, 共振周波数 500 kHz) が取り付けられている. なお, 圧力チャンバーの体積は 1.5 cm³, 急開電磁弁の作動時間は 0.6 ms である.

キセノンランプ光源 (150 W) を出た励起光は, バンドパスフィルター (透過波長 λ_I) を通り, ダイクロイックミラー (分岐波長 λ_D) で反射して, サンプル基板上に到達する. 励起光により発生したルミネッセンス光は, ダイクロイックミラーを今度は透過・直進し, バンドパスフィルター (透過波長 λ_E) を経由して光電子増倍管 (浜松ホトニクス製, 光センサモジュール H5773-04) に達する. なお, 各色素の試験に際して用いた, バンドパスフィルターの透過波長, およびダイクロイックミラーの分岐波長を表3に示す.

実験は以下の手順で行った:

Fig. 6 Comparison of the response of four kinds of adsorptive coatings to a step change in pressure.

- (1) 高精度圧力コントローラ (Druck DPI510) を用いて、圧力チャンバー内初期圧力を設定する。
- (2) 急開電磁弁を作動させて、チャンバー内圧力を変化させる。
- (3) このとき得られる圧力センサー出力、光電子増倍管出力の時間変化をデジタルオシロスコープ (横河電機製, DL4100) を用いて記録する。なお、この際、ローパスフィルター (NF 回路設計ブロック E-3201B) を用いて、20 kHz 以上の高周波成分を除去した。

4.2 実験結果・考察 図 6(a)–(c) に、3 種類の色素に対するステップ圧力応答試験結果を示す。それぞれの色素について、異なる 2 種類の温度条件 (293.1 K, 313.1 K) について実験を行い、参照用圧力センサー出力と比較した。いずれも、初期圧力を $p_{min} = 1$ kPa とし、電磁弁の操作により大気圧 p_{max} に昇圧した結果である。

図を見るとわかるように、TCPP, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ は、圧力センサー出力に完全に追従している、すなわちサブミリ秒の時間応答性を有する。これに対して、PtTCPP は 0.5 秒程度の時間応答性しか持たない。

前章で示した理論では、吸着型感圧コーティングに期待される時間応答性は μs オーダーであった。しかし、ここで得られた PtTCPP コーティングの圧力応答時間は、無酸素状態における寿命 (表 2) 52 μs に比べてもはるかに長い。この原因は特定できていない。ただし、前章で考慮した色素の消光過程は、動的消光過程のみである。PtTCPP が他の色素と異なる時間応答性を示す

Fig. 7 Stern-Volmer plot.

Fig. 8 Schematic of shock tube experiment.

のは、動的消光過程以外の現象の影響があるものと考えられる。

5. 静的特性試験

前節の実験においてサブミリ秒の時間応答性を示した TCPP, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ について、圧力感度を調べた。この試験には、前節のステップ圧力発生装置ではなく、温度、圧力をより精度良く設定できる較正試験装置⁽¹⁶⁾を用いた。

図 7 に、ルミネッセンス強度と圧力との相関を示す Stern-Volmer プロットを示す。このプロットの傾きを圧力感度という。図より、TCPP は、相対圧力 p/p_{ref} と光強度の逆数 I_{ref}/I との間にほぼ線形関係が成り立つのに対して、 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ のそれは非線形であることがわかる。このような非線形関係は、感圧コーティングではしばしば見られるものである。 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ は p/p_{ref} が小さくなるにつれて、傾きが急、すなわち圧力感度が高くなる。

6. 衝撃波管実験

前述の結果から、Sakaue ら⁽¹²⁾らが用いたバソフェンルテニウム ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$) に加えて、TCPP が時間応答性に優れた色素であることがわかった。

そこで、本節では、 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, TCPP のより詳細な時間応答特性を明らかにすることを目的として、3 節で示したステップ圧力発生装置に比べて、より急峻なステップ圧力変化を与えることができる衝撃波管を用

Fig. 9 Instantaneous images and pressure distributions. (1) 50 kPa $\rightarrow$ 110 kPa Fig. 10 Instantaneous image and pressure distributions. (2) 5 kPa $\rightarrow$ 18.5 kPa

いた可視化計測実験を行った。

6.1 実験装置・方法 実験装置の概略を図8に示す。本実験には、航空宇宙技術研究所の中型衝撃風洞⁽¹⁷⁾の衝撃波管部を用いた。感圧コーティングを施したサンプルは、円形の衝撃波管の一部を切り抜いた形状であり、塗装面は管内壁と面一になるよう設置される。この塗装面を正面に見たときの投影面のサイズは、管軸平行方向 76 mm、垂直方向 34 mm である。励起光源には、60 W キセノンフラッシュランプ 2 台を用いた。撮影には、ゲートイメージインテンシファイア (I.I.) (浜松ホトニクス C6245MOD) を取り付けした冷却 CCD カメラ (浜松ホトニクス C4880-10, A/D コンバータ: 14 bit) を用いた。ゲート I.I. をシャッターとして用いることで、カメラの露光時間をマイクロ秒オーダーで制御することができる。撮影部より上流に取り付けた圧力センサー (P1) 出力をもとに撮影タイミングを決定した。撮影部中央には、もう一つの圧力センサー (P2) が取り付けられており、P1, P2 の間を衝撃波波面が通過する時間差をもとに、衝撃波の伝播速度を求めた。

本実験と同じ装置構成のもとで、衝撃波管内の圧力を静的に変化させることで、実験に用いたコーティングの較正を行った⁽¹⁸⁾。その結果をもとに、*a priori* 法

(2)を用いて衝撃波の可視化画像を圧力に変換した。なお、較正時と試験時におけるコーティング温度の違いは ± 0.5 K 程度であり、較正に対する温度の影響は考慮に入れず解析を行った。

6.2 実験結果と考察

6.2.1 衝撃波波面撮影結果 図9, 10に、TCPP, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ それぞれを用いて、伝達衝撃波波面を可視化した結果、およびそれらの画像をもとに算出した圧力値を示す。図9では 50 kPa から 110 kPa に上昇する衝撃波波面を、図10では 5 kPa から 18.5 kPa に上昇する衝撃波波面をそれぞれとらえた。それぞれの衝撃波の伝播速度は実測値で、480 m/s (50 kPa $\rightarrow$ 110 kPa), 610 m/s (5 kPa $\rightarrow$ 18.5 kPa) である。実験では、カメラの露光時間を $10 \mu\text{s}$ に設定した。したがって、露光中に衝撃波波面は 4.8 mm (50 kPa $\rightarrow$ 110 kPa), 6.1 mm (5 kPa $\rightarrow$ 18.5 kPa) 移動する。また、図9, 10とも同一のコーティングを用いて実験を行った。それぞれの酸化皮膜厚さは 20.8 μm (TCPP), 21.5 μm ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$) である。

図9を見ると、TCPP ではほぼ 5 mm の厚さで衝撃波をとらえているのに対して、 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ では圧力の立ち上がりに 50 mm 程度を要している。このことか

Fig. 11 Effect of thickness of anodized aluminum.

ら, TCP 是少なくとも $10 \mu\text{s}$ 以下の時間応答性を有しているのに対して, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ は $100 \mu\text{s}$ 程度であることがわかる。この結果は, 圧力レベルの低い図 10 の場合にも当てはまる。

両者の圧力波形を比べると, いずれの圧力レベルについても $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ のほうが TCP に比べてノイズが少なく, これは, TCP の発光強度の絶対値が $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ に比べて小さく, shot noise など光学的要因に基づく誤差の影響が相対的に大きくなるためである。なお, この種のノイズは, より発光強度の高いフラッシュランプを用いることで低減化が可能である。

6.2.2 皮膜厚さの影響 図 11 に, 異なる皮膜厚さを持つ $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ コーティングを用いて衝撃波波面をとらえた結果を示す。膜厚の違いによって圧力の立ち上がりが大きく異なることがわかる。 $0.3 \mu\text{m}$ に対する応答時間は $20 \mu\text{s}$ 程度, $69.1 \mu\text{m}$ に対してはこの撮影領域では追従しきれないほど ($> 100 \mu\text{s}$) の応答時間であった。

3 章に示したとおり, 酸化皮膜細孔への気体の浸透過程は拡散方程式で記述される。したがって, 細孔内に色素が吸着し, その色素のルミネッセンスが測定結果に影響をおよぼすなら, 膜厚が厚くなるほど, 応答時間は長くなるはずである。また, 時間応答性の上限はルミネッセンス寿命によって規定される。ちなみに, 3 章の結果から, $0.3 \mu\text{m}$ の膜厚では特性時間 $t_{0.99} = 16 \text{ ns}$, $20 \mu\text{m}$ の膜厚では $t_{0.99} = 86 \mu\text{s}$, $70 \mu\text{m}$ では $t_{0.99} = 860 \mu\text{s}$ である。また, 表 2 より, 低圧時における $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ の寿命は数 μs である。したがって, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ の時間応答性は, 3 章の理論でほぼ説明できる。

一方, 図 9, 10 で示したとおり, 膜厚 $20 \mu\text{m}$ であるにもかかわらず, TCP を用いたコーティングは $10 \mu\text{s}$ 以下の時間応答性であった。このことから, TCP は細孔内に吸着していない, と推測される。

7. 結 論

酸化アルミニウム皮膜を用いた吸着型感圧コーティングの特性を, 特に時間応答性を中心に, 実験的に調

べた。実験では, 色素として, バソフェニルテニウム $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, および 2 種類のポルフィリン系化合物 (TCP, PtTCP) を用いた。実験と並行して, 吸着型感圧コーティングの時間応答性を支配する要因を理論的に検討した。その結果, 以下の結論を得た。

- (1) 吸着型感圧コーティングの時間応答性に対して, (a) 色素自身の寿命, (b) 皮膜表面に存在する細孔への気体浸透特性, (c) 色素の消光過程, (d) 色素の吸着構造, が影響をおよぼす。
- (2) 細孔への気体浸透過程は拡散的に行われる⁽¹⁴⁾。その拡散係数は, $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度である。
- (3) $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, TCP はサブミリ秒の圧力時間応答性を有する。中でも TCP は $10 \mu\text{s}$ 以下という特に速い応答性を示した。
- (4) $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ の時間応答性は皮膜厚さに強く依存する。これに対して, TCP のそれは膜厚に依存しない。

謝 辞

本研究は, 文部科学省科学技術振興調整費「機能性分子による熱流体センシング技術の研究開発 (MOSAIC)」の一環として行われた。東北大学・宮下徳治教授, 東京工業大学・大倉一郎教授, 蒲池利章講師より, 表 2 に示した寿命のデータを得た。また, 東京農工大学大学院・半谷智弘君より, 一部の実験データ取得への助力を得た。記して謝意を表します。

文 献

- (1) Liu, T., Campbell, S.P., Burns, S.P. and Sullivan, J.P., "Temperature- and pressure-sensitive luminescent paints in aerodynamics," *Appl. Mech. Rev.* **50** (1997), 227-246.
- (2) 浅井 圭介, "感圧塗料による圧力分布の計測技術," 可視化情報 **18-69** (1998), 97-103.
- (3) Bell, J.H., Schairer, E.T., Hand, L.A. and Mehta, R.D., "Surface pressure measurements using luminescent coatings," *Ann. Rev. Fluid Mech.* **33** (2001), 155-206.
- (4) Winslow, N.A., Carroll, B.F. and Kurdila, A.J., "Model development and analysis of the dynamics of pressure-sensitive paints," *AIAA J.* **39** (2001), 660-666.
- (5) Carroll, B.F., Abbitt, J.D., Lukas, E.W., and Morris, M.J., "Step response of pressure-sensitive paints," *AIAA J.* **34** (1996), 521-526.
- (6) Baron, A.E., Danielson, J.D.S., Gouterman, M., Wan, J., Callis, J.B. and McLachlan, B., "Submillisecond response times of oxygen-quenching luminescent coatings," *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993), 3394-3402.
- (7) Matsumoto, M., Tomioka, S. and Ikeda, Y., "PSP measurement of flow fields in a supersonic combustor with a backward-facing step," *J. Visualization* **4** (2001), 131-138.

- (8) 坂村 芳孝, 鈴木 立之, 松本 尚之, 半田 太郎, “感圧塗料による時間分解圧力計測,” 可視化情報 **21-83** (2001), 228–233.
- (9) Asai, K., Kanda, H., Cunningham, C.T., Erausquin, R. and Sullivan, J.P., “Surface pressure measurement in a cryogenic wind tunnel by using luminescent coating,” *International Congress on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities (ICIASF) '97 Record* (1997), 105–114.
- (10) Amao, Y., Okura, I. and Asai, K., “Photoluminescent oxygen sensing using palladium tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin self-assembled membrane on alumina,” *Anal. Commun.* **36** (1999), 179–180.
- (11) Sakaue, H. and Sullivan, J.P., “Fast response time characteristics of anodized aluminum pressure sensitive paint,” *AIAA Paper* 2000-0506 (2000).
- (12) Sakaue, H., Sullivan, J.P., Asai, K., Iijima, Y. and Kunimatsu, T., “Anodized aluminum pressure sensitive paint in a cryogenic wind tunnel,” *Proc. 45th Intl. Instrumentation Symp.* (1999), 345–354.
- (13) Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena* (1960). John Wiley & Sons.
- (14) Clifford, S.M. and Hillel, D., “Knudsen diffusion: The effect of small pore size and low gas pressure on gaseous transport in soil,” *Soil Sci.* **141** (1986), 289–297.
- (15) Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The Properties of Gases & Liquids* 4th Ed. (1987). McGraw-Hill.
- (16) 飯島 由美, 神田 宏, 浅井 圭介, “各種の感圧塗料のサンプル特性試験,” 航空宇宙技術研究所特別資料 **SP-38** (1998), 87–93.
- (17) 曾我 國男, 白水 正男, 山崎 喬, “航空宇宙技術研究所衝撃風洞高エンタルピー化改修,” 日本航空宇宙学会誌 **42-480** (1994), 39–44.
- (18) 中北 和之, 亀田 正治, “感圧塗料による短時間現象の画像計測,” 可視化情報 **21-83** (2001), 222–227.