

PSPの低圧力域における基礎特性に関する研究*

新美智秀^{*1}, 吉田昌記^{*2}, 近藤 誠^{*2}, 大島佑介^{*2}
森 英男^{*1}, 江上泰広^{*3}, 浅井圭介^{*4}, 西出宏之^{*5}

A Study on Fundamental Properties of PSP in Low Pressure Region

Tomohide NIIMI^{*6}, Masaki YOSHIDA, Makoto KONDO, Yusuke OSHIMA,
Hideo MORI, Yasuhiro EGAMI, Keisuke ASAI and Hiroyuki NISHIDE^{*6} Department of Mechanical Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Recently pressure sensitive paint (PSP) has actively developed to measure continuous distribution of the surface pressure. However, the pressure range has been limited above 1 Torr (133.3 Pa) and there is no application to lower pressure range because the pressure sensitivity seems to be not so high in that range. In this study, we apply three types of PSP [two types are composed by organic dye and polymer (luminophore/binder); PtOEP/GP 197 and PtTFPP/poly(TMSP), and another one is Bath-Ru adsorbed on anodized aluminum] to the rarefied gas flow mainly lower than 1 Torr and examine those fundamental properties, such as pressure/temperature sensitivity and time response of luminescence and so on, leading to selection of the most suitable PSP among them for the low pressure range. Finally, the pressure distribution of the surface on which a low density supersonic free jet impinges is measured by the PSP.

Key Words: PSP, Low Density Gas Flow, Stern-Volmer Plot, Compressible Flow

1. 結 論

低密度気体流やナノテクノロジーに関連して発現するクヌッセン数 ($Kn: \lambda/L$, λ は平均自由行程, L は代表長さ) の大きい領域での熱流体现象の解明には, 分子レベルでの計測が必要であるが, 分子レベルでのシミュレーション手法の発展と比較してその計測技術は著しく遅れている。低密度気体流の流れ場構造や温度非平衡現象については, レーザー光と気体分子の相互作用を利用した計測手法が提案され, 多くの成果が得られるようになったが, 固体表面圧力の計測技術はほとんど報告されていない。代表長さが小さく, クヌッセン数が大きくなるマイクロシステム内の流れ解析においては, 固体表面圧力の計測に関する報告はほとんど行われておらず, その計測技術の開発が求められている。固体表面圧力は一般に圧力タップによって計測されるが, 低密度気体流の場合にはタップに結合した細管のコンダクタンス, 高精度な圧力計の結合が必要などの問題があり, これを低密度気体流に適用することは現実的ではない。また圧力タップのマイク

ロシステムへの適用も考えにくい。そこで本研究では, 光照射による発光と酸素による消光作用を利用したPSP (Pressure Sensitive Paint: 感圧塗料) による表面圧力の計測技術に注目した。

近年, PSPによる表面圧力の計測結果が数多く報告されている^{①-④}。PSPでは圧力に対する発光強度変化をあらかじめ求め, その校正曲線から圧力が計測されるが, ほぼ1Torr (133 Pa)以上の圧力域で校正曲線が得られており, それ以下の低圧力域でのデータは皆無である。一般にPSPは, 酸素分圧にほぼ逆比例して発光強度が高くなるために, 低圧力域ではPSPが明るく発光するが, その発光強度変化が小さく表面圧力の計測には適さないと考えられていた。これが, 低圧域へのPSPの適用を阻害していたと思われる。しかし, 1Torr以下の低圧力域ではPSPによる圧力計測で問題となる圧力感度のゆらぎや経時変化などが顕著に現れ, このような発光分子と酸素分子との分子レベルでの相互作用が非常に重要となる低圧力域での基礎特性の調査が, 広い圧力範囲でのPSPによる表面圧力計測の高精度化には重要であると考えられる。

本研究では, 代表的な3種類のPSP [PtOEP/GP197, Bath-Ru/AA, PtTFPP/poly(TMSP)], これらの詳細は後述]を選び, これらの低圧力域(1Torr以下)における圧力感度, 発光強度の温度依存性と経時変化, 圧力変化に対する発光強度の応答などの基礎特性を調査

* 原稿受付 2002年4月19日。

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院 (☎ 464-8603 名古屋市千種区不老町)^{*2} 名古屋大学大学院。^{*3} 正員, 科学技術振興事業団科学技術特別研究員, 航空宇宙技術研究所 (☎ 182-8522 調布市深大寺東町7-44-1)。^{*4} 航空宇宙技術研究所 (☎ 182-8522 調布市深大寺東町7-44-1)。^{*5} 早稲田大学理工学部 (☎ 169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)。

E-mail: niimi@mech.nagoya-u.ac.jp

し、低圧力域への PSP の適用に際しての問題点を明らかにするとともに、低圧力域における固体表面圧力の計測に適した PSP を提案する。さらに、PSP の低圧力域への適用例として、低密度の超音速自由噴流が固体表面に衝突した際の圧力計測を行い、PSP による定量的な圧力計測の可否について考察する。

2. PSP の発光特性

PSP は固体表面上に塗布した発光分子に光（主に紫外線）を照射して燐光発光させ、これが酸素によって消光される結果を利用して圧力が計測される。発光強度の強い部分は圧力が低く、弱い部分は圧力が高いことを示し、圧力は発光強度と圧力との関係式（Stern-Volmer の関係式）によって計測される。

2. 1 Stern-Volmer の関係式

PSP では、入射光に対する発光強度 I の比で表される量子収率は、以下のように表される。

$$\Phi = \frac{I}{I_a} = \frac{k_L}{k_L + k_D + K_Q [O_2]} = k_L \tau \quad (1)$$

ここで、 I_a は吸収した光強度、 k_L は発光に対する速度定数、 k_D は無放射失活に対する速度定数、 K_Q は酸素消光に対する速度定数、 $[O_2]$ は酸素濃度、 τ は励起分子の寿命である。式(1)より、酸素濃度が $[O_2]$ の場合の発光強度 I に対する真空中（酸素の存在しない状態）における発光強度 I_0 の比は、両者の温度が同一であれば、次式のように与えられる。

$$\frac{I_0}{I} = \frac{k_L + k_D + K_Q [O_2]}{k_L + k_D} = 1 + \frac{K_Q [O_2]}{k_L + k_D} = 1 + K_Q \tau_0 [O_2] \quad (2)$$

ここで、 τ_0 は酸素の存在しない状態における励起分子の寿命である。Henry の法則より、酸素分圧を P_{O_2} 、全圧を P とすると $[O_2] \propto P_{O_2} \propto P$ であり、 K_Q 、 τ_0 が温度 T の関数であることより、式(2)は以下のように書き換えることができる。

$$I_0 / I = 1 + K(T)P \quad (3)$$

ここで、 K は比例定数（ただし T は一定）である。一般に I_0 を正確に測定することは困難であるので、既知の圧力（たとえば無風時の圧力） P_{ref} におけるルミネセンス強度 I_{ref} を基準として(3)式を次式のように規格化する。

$$\frac{I_{ref}}{I} = A_0(T) + A_1(T) \frac{P}{P_{ref}} \quad (4)$$

上式より発光強度の逆数は圧力に比例することが分かる。しかし、実在の感圧塗料は非線形性を示すため、一般には非線形性を考慮した以下の経験式を用いる。

$$\frac{I_{ref}}{I} = \sum_{n=0}^N A_n(T) \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^n \quad (5)$$

式(4)および(5)の A_n は Stern-Volmer 係数と呼ばれる較正係数であり、実験により求められる。

2. 2 発光強度の温度依存性

式(5)中の較正係数 $A_n(T)$ の温度依存性は、発光に対する速度定数 k_L 、発光分子の無放射失活に対する速度定数 k_D 、酸素消光に対する速度定数 K_Q が温度に対する依存性を持つことに起因している。このうち発光強度の変化に大きな影響を与えるのは、 k_D と K_Q である。 k_D は温度に依存しない項 k_0 と温度に依存する項 k_1 の和、すなわち $k_D = k_0 + k_1$ と与えられる。 k_1 は次式の Arrhenius の式で与えられる。

$$k_1 = C \exp(-E / R_0 T) \quad (6)$$

ここで、 C は定数、 E は Arrhenius の活性化エネルギー、 R_0 は普遍気体定数である。式(6)より温度 T が大きくなると k_1 が大きくなり、このため k_D が大きくなり、式(1)から温度が大きくなると発光強度 I が小さくなることわかる。ポリマーをバインダーとして用いた場合には K_Q はポリマー内での酸素の拡散に起因し、Smoluchowski の式により次式のように与えられる。

$$K_Q = 4\pi N p D_Q \quad (7)$$

N はミリモル毎の分子の数、 p は消光作用に依存した因子である。 D_Q は消光物質である酸素の拡散定数で、小さい温度範囲では次式の Arrhenius の式で表わされる。

$$D_Q \propto \exp(-E_Q / R_0 T) \quad (8)$$

ここで、 E_Q は酸素の拡散過程における活性化エネルギーである。式(8)より、温度が上昇すると D_Q の値が大きくなり、式(7)の K_Q の値も大きくなる。したがって式(1)より、温度が増加するとルミネセンス強度 I は減少する。拡散定数 D_Q は使用するポリマーにも依存するが、一般にこの値が大きいほど圧力感度が高くなり、低密度気体流中において有用なバインダーになり得ると考えられる。

3. 使用した PSP

本研究では以下の3種類の PSP（以下では発光分子/バインダーと表示）を利用して、それらの低圧力域における基礎特性を調査した。

3. 1 PtOEP/GP197

発光分子に PtOEP (Platinum Octaethylporphyrin) を用い、バインダーとして GP197 (ジメチルシロキサン系シリコンポリマー) を使用した感圧塗料で、これらを有機溶媒に溶かしてエアブラシにより塗布した。PtOEP/GP197 は、従来から一般に利用されてきた塗料である⁶⁾。

3. 2 Bath-Ru/AA

発光分子としてルテニウム錯体の一種である Bath-Ru [Ruthenium II tris (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) chloride] を酸化皮膜処理を行った多孔性アルミナ (AA: Anodized Aluminum) へ浸漬により物理吸着させた感圧塗料である。これはポリマー等のバインダーを用いていないため、発光分子が固体表面に剥き出しになっており、時間応答性に優れ、低温域においても圧力感度を有することが報告されている⁸⁾⁹⁾。

3. 3 PtTFPP/poly(TMSP)

発光分子として PtTFPP [Platinum Tetrakis (pentafluorophenyl)porphyrin] を用い、バインダーとして poly(TMSP) {poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]} を利用した感圧塗料で、これらを有機溶媒に溶かしてエアブラシにより塗布した。PtTFPP は PtOEP に比べて酸素消光性が高く光劣化に強いという特徴を持ち、一方 poly(TMSP) は、酸素透過性に最もすぐれた高分子として知られる⁹⁾¹⁰⁾。両者を組み合わせることで、低圧力域に感度を持つ PSP の実現が期待できる。

4. 実験装置および実験方法

図 1 に本研究で構成した実験系の概略図を示す。真空チャンバーは油回転ポンプ (日本真空技術: D-950) とターボ分子ポンプ (日本真空技術: UTM-300) により排気され、その後純酸素を注入することによりチャンバー内圧力 ($1.0 \times 10^{-2} \sim 151 \text{ Pa}$) を設定した。なお、同一の実験装置を用いて超音速自由噴流を

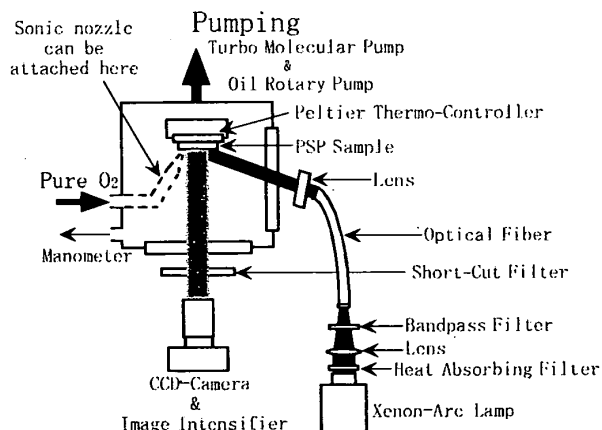


Fig. 1 Experimental Apparatus

固体表面に衝突させる実験 (5.6 節) を行うため、酸素注入口にはノズルが取り付けられるようにした。圧力計測には、電離真空計 (日本真空技術: GI-1000) およびキャパシタンスマノメーター (日本真空技術: CCMT-10A) を用いた。感圧塗料を用いた計測では温度変化が大きな誤差要因となるので、試料片の温度 [PtOEP/GP197 では 293K, Bath-Ru/AA および PtTFPP/poly(TMSP) では 300~305K の温度範囲で制御した] をペルチェ素子と熱電対を用いて制御した。励起光源であるキセノンショートアークランプ (ウシオ電機: UXL-500SX) の光をレンズで絞り、熱線吸収フィルターとバンドパスフィルターを透過させ、光ファイバーを介してチャンバー内に入射し、試料片に照射した。なお、バンドパスフィルターには、PtOEP/GP197 の場合は 380nm (半値幅 20 nm), Bath-Ru/AA の場合は 450nm (半値幅 10 nm), PtTFPP/poly(TMSP) の場合は 400nm (半値幅 10 nm) を用いた。試料片からの発光は、入射光を遮断するためのショートカットフィルターを介してイメージインテンシファイヤー (浜松ホトニクス: C6653) を取り付け付けた CCD カメラ (浜松ホトニクス: C7300-10) で撮像し、得られた画像をパーソナルコンピュータに伝送して処理した。試料片はすべて 25×50 mm の大きさで、厚さ 1mm のアルミニウム板を用いた。次章で述べる PSP の基礎特性調査に用いる発光強度の値としては、撮像した画像の 200×200 の画素上で輝度値の平均を計算し、これを利用した。

5. 実験結果および考察

5. 1 3つのPSPの圧力感度 (Stern-Volmer Plot)

図 2 に PtOEP/GP197, BathRu/AA, PtTFPP/poly(TMSP) の低圧力域における Stern-Volmer Plot を示す。縦軸は式(4)および(5)で述べた発光強度比 (I_{ref}/I), 横軸

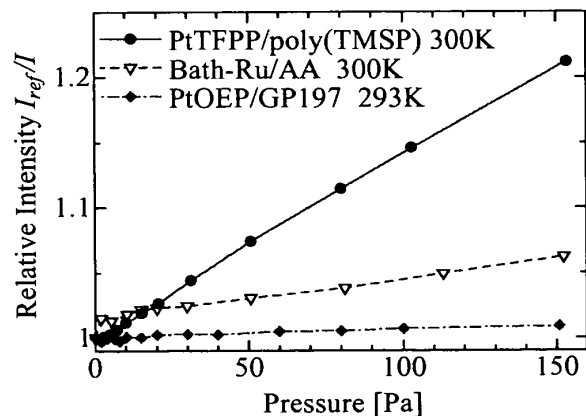


Fig. 2 Stern-Volmer Plot for PtOEP/GP197, BathRu/AA, PtTFPP/poly(TMSP)

は絶対圧力(Pa)である。試料片表面温度と測定圧力範囲は、それぞれ PtOEP/GP197 では 293 K, 1.0×10^{-2} ~ 151 Pa, Bath-Ru/AA では 300 K, 1.0×10^{-2} ~ 152.5 Pa, PtTFPP/poly(TMSP)では 300 K, 2.7 ~ 153.6 Pa とした。図の縦軸の I_{ref} は, P_{ref} を測定圧力範囲の最小値, すなわち PtOEP/GP197 および Bath-Ru/AA では 1.0×10^{-2} Pa, PtTFPP/poly(TMSP)では 2.7 Pa に設定した場合の発光強度である。

図2より, PtOEP/GP197 は約 1 Torr (133.3 Pa) 以下の低圧力域において発光強度がほとんど変化せず, Stern-Volmer Plot の傾きで決まる圧力感度をほとんど有していないことがわかる。これは, バインダーとして用いた GP197 の酸素透過性が低く, 発光分子である PtOEP を消光させるだけの酸素を十分に拡散することができないためであると考えられる。

Bath-Ru/AA の Stern-Volmer Plot は, 20 Pa 以上では非常に線形性が良いが, 20 Pa 以下では非線形な特徴を示す。この非線形性は酸化皮膜表面への酸素の吸着による影響と考えられる。Bath-Ru/AA が低圧力域においても圧力感度を示すのは, 発光分子が直接酸化皮膜上に付着した PSP であるために酸素透過性などの問題がなく, 低圧力域においても酸素消光されることに起因していると思われる。

PtTFPP/poly(TMSP)は, 低圧力域において調査した3つの PSP の中でも最も高い圧力感度を有しており, Stern-Volmer Plot の直線性も非常に良いことがわかる。さらに PtTFPP/poly(TMSP)は絶対的な発光強度も非常に強く, S/N の高い圧力計測が可能である。バインダーとしてポリマーを使用した感圧塗料である PtTFPP/poly(TMSP)が, 同じポリマーベースの感圧塗料である PtOEP/GP197 とは違って低圧力域にも圧力感度を有するのは, poly(TMSP)の持つ自由体積 (free volume) の大きさに起因し⁽⁴⁾, poly(TMSP)は低密度気体中においてもその内部に発光分子を消光させるだけの酸素を拡散させることが可能であると考えられる。

以下では, 低圧力域において圧力感度を有することが示された Bath-Ru/AA および PtTFPP/poly(TMSP)に関してより詳細な特性調査を行う。

5. 2 低圧力下における Bath-Ru/AA の特性

前節で述べたように, Bath-Ru/AA は 20 Pa 以下で Stern-Volmer Plot が非線形性を示すが, これは発光分子への酸素分子の吸着による影響と考えられ, さらにこの影響は発光分子の付着量に関係していると考えられる。そこで低圧力域における酸素の吸着の影響を調べるために, 発光分子の付着量が異なる 4 種類の Bath-Ru/AA を用意し, 低圧力域での特性を調査した。

Bath-Ru の付着量はアルミニウムの酸化皮膜厚さと Bath-Ru を溶解させた有機溶媒にそれを浸漬する時間 (Dipping 時間) を変えることで調整できる。酸化皮膜の厚さは陽極酸化時間を変えることで変化し, 陽極酸化時間を長くすれば厚くなる。試料片を [陽極酸化時間(分)-浸漬時間(秒)] で表記し, たとえば 5-10 は陽極酸化時間が 5 分, 浸漬時間が 10 秒の試料片であることを示す。本研究では, 4 種類の試料片 5-1, 15-1, 5-10, 15-10 を作成した。なお, 前節で用いた試料片は 15-10 である。

(a) Stern-Volmer Plot

図3に各 Bath-Ru/AA の試料片より得られた試料片表面温度 300K における Stern-Volmer Plot を示す。測定圧力範囲は 5-1, 15-1 の場合はともに 4.5×10^{-2} ~ 133.6 Pa, 5-10 の場合は 4.0×10^{-2} ~ 137.3 Pa, 15-10 の場合は 1.0×10^{-2} ~ 152.5 Pa である。図の縦軸は発光強度比 (I_{ref}/I), 横軸は絶対圧力(Pa)である。 I_{ref} は各試料片の測定圧力を最小としたときの発光強度である。

発光分子の付着量の少ない 5-1 と 15-1 は 10 Pa 以上の圧力域において Stern-Volmer Plot の線形性がよく, 付着量の多い 15-10 では前節で述べたように 20 Pa 以下で非線形性が強く現れることがわかる。前者は気体に接触している発光分子への酸素分子の衝突による消光が支配的であり, 後者はこれ以外に基板細孔内部への酸素分子の拡散や吸着による消光の影響も受けるために非線形な特性を示したと考えられる。

図3では, 150 Pa 以下の圧力域においては 15-1 の圧力感度が最も高いが, 発光分子の付着量が少ないと発光強度が弱くなり, S/N の高い計測は望めなくなることに注意する必要がある。

(b) 急激な加圧または減圧による発光強度の変化 (酸素分子の吸着の影響)

Bath-Ru/AA の発光強度~酸素分子の拡散や吸着が

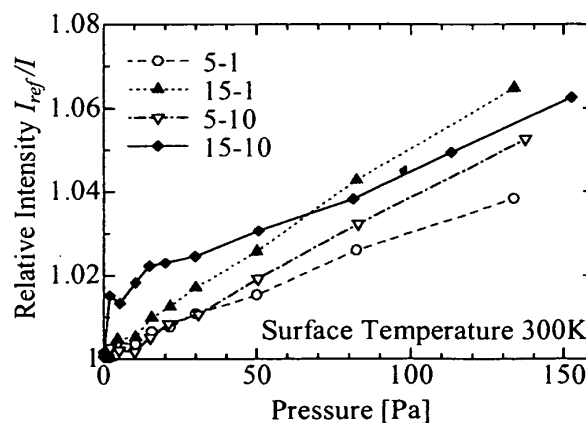


Fig. 3 Stern-Volmer plots for Bath-Ru/AA with 5-1, 15-1, 5-10 and 15-10

どのように影響を与えるかを調査する目的で、急激に加圧または減圧後の発光強度の時間的変化を前述の4種類の Bath-Ru/AA について調査した。図 4(a)は 5-10 の試料片を 1.1×10^{-2} Pa 程度の圧力下に 1 時間程度置き、133 Pa まで急激に加圧した後の発光強度の変化である。図 4(b)は同じ試料片を 133 Pa の圧力下に 1 時間程度置き、急激に 1.2×10^{-2} Pa まで減圧した後の発光強度の変化である。いずれの実験も試料片の表面温度を 300 K に設定した。図の横軸は時間(分)を示し、目標とした圧力(加圧では 133 Pa、減圧では 1.0×10^{-2} Pa 程度)に到達した時間を時刻 0 とし、その 1 分後から計測を行った。目標とした圧力に到達するまでの時間は約 1 分であったので、圧力を変化させてから約 2 分後に計測を開始した。図 4 の縦軸は計測開始点における発光強度(I_{ref})で規格化した相対強度(I/I_{ref})である (Stern-Volmer Plot の縦軸とは異なり、図 4 の場合は絶対強度に比例している)。

急激な加圧に対して Bath-Ru の付着量が少ない 5-1 と 15-1 の場合は、発光強度の時間変化は見られなかった。しかし付着量の多い 5-10 は、図 4(a)に示すように発光強度が変化し、最初の数分間にわたって発光強度が単調減少した。これは、測定開始前に 1.0×10^{-2} Pa 程度の低い圧力下に 1 時間ほど放置したことにより、基板細孔内部に留まっていた酸素分子が十分脱離し、その後加圧されたことにより徐々に酸素分子が拡散し、発光強度が減少したと考えられる。図は省略するが、15-10 についても、5-10 と同様の性質を示した。以上より、Bath-Ru の吸着量が増すと基板細孔内部への酸素分子の拡散による影響を受けると考え

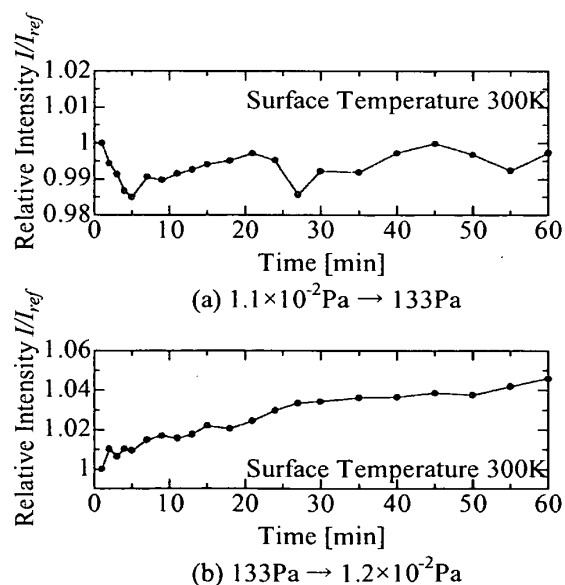


Fig. 4 Luminescence intensity of Bath-Ru/AA with 5-10 for abrupt change of pressure at 300 K

られる。急激に減圧した際も、Bath-Ru の付着量が少ない 5-1 と 15-1 の場合は発光強度の時間変化は見られなかったが、図 4(b)に示すように、付着量の多い 5-10 (および 15-10) は、長い時間 (1 時間以上) にわたって発光強度が単調に増加した。この発光強度の増加は、試料片を測定開始前に 133 Pa の圧力下に 1 時間ほど放置した際に基板細孔内部に酸素分子が十分拡散し、その後急激に減圧されたことによりこれらの酸素分子が徐々に脱離したためであると考えられる。一方、水分子が感圧塗料の発光強度を減少させる作用を持つことが報告されているが⁹⁾、試料片の酸化皮膜形成処理の際に使用した希硫酸中の水分子が試料片表面に付着するために、試料片作成直後は発光強度が低くなり、時間経過に伴う水分子の脱離により発光強度が増加した可能性も考えられる。

酸素の拡散の影響をさらに調査するために、Bath-Ru の付着量が最も多い 15-10 の試料片を低圧の環境下に置き、発光強度の経時変化を日単位で計測した。同時に試料片への水分子付着による発光強度減少の影響を併せて調査するため、酸化皮膜形成処理後 Bath-Ru を付着させる直前にエタノール中に 15 分間浸けて残留水分を除去した試料片と、残留水分を除去していない試料片を用意し、これら 2 種類の試料片について同時に発光強度の計測を行い、両者の発光強度変化の割合を比較した。図 5 は試料片を真空チャンバー内に設置してから 7 日間にわたって、24 時間 (1 日) ごとに試料片表面温度 300 K および圧力 3.0×10^{-3} Pa の条件下で発光強度の時間変化を計測した結果である。図の縦軸は発光強度を実験開始日の発光強度で規格化した値、横軸は時間(日)である。青いグラフが水分除去処理を行った試料、赤いグラフが水分除去処理を行っていない試料を用いた実験結果である。試料を真空チャンバー内に設置した直後の最初の 3 日間は、時間

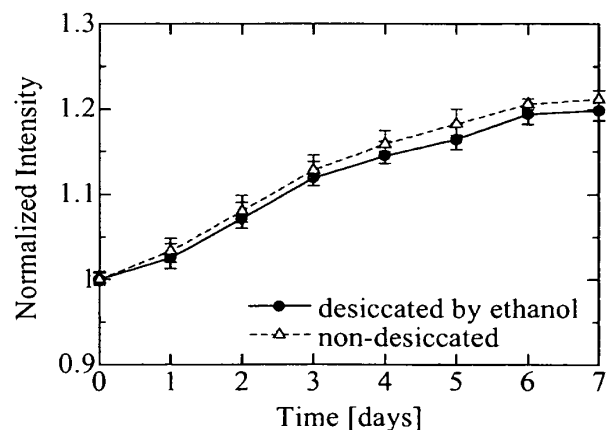


Fig. 5 Aging of Luminescence intensity of Bath-Ru/AA with 15-10

経過に対する発光強度の増加割合が一定であるが、4日目を過ぎてからは増加割合が小さくなり、7日目には発光強度がほとんど増加しなくなった。また、水分除去を行った試料とそうでない試料では、発光強度の変化割合にほとんど違いが現れなかった。一般にPSPに使われる発光分子は光劣化、経時変化等の影響により時間とともに強度は減少するが、図5の結果は明らかにそれに反している。これらの結果より、基板細孔内部の酸素分子が脱離して発光強度が徐々に増加したと考えられる。発光分子の付着量が多い Bath-Ru/AA では基板細孔内部の酸素分子が脱離するのに7日間という長い時間を要することがわかる。したがって低圧力域で、発光分子の付着量が多い Bath-Ru/AA を利用して固体表面の圧力変動を計測する場合には、たとえ急激な変動ではなくても、発光強度による定量的な圧力測定には注意が必要である。一方発光分子の付着量が少ないと、基板細孔内部への酸素分子の拡散の影響は少ないが、発光強度が低下してSNが悪くなる。この結果から、低圧力域においては Bath-Ru/AA を用いた定量的で高精度な圧力計測は望めないと考えられる。

5.3 低圧力域における PtTFPP/poly(TMSP)の特性

本節では、ポリマーベースのPSPであるPtTFPP/poly(TMSP)の低圧力下での特性を Bath-Ru/AA の結果と比較することで評価し、その有用性を示す。

(a) 急激な加圧または減圧による発光強度の変化

図6(a)はPtTFPP/poly(TMSP)を塗布した試料片を 2.7×10^{-3} Paの圧力下に1時間程度置き、133 Paまで急激に加圧した後の発光強度の変化である。図6(b)

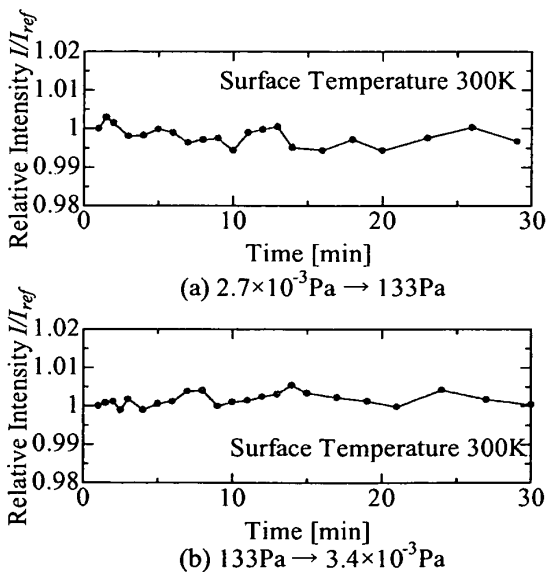


Fig. 6 Luminescence intensity of PtTFPP/poly(TMSP) for abrupt change of pressure

は同じ試料片を133 Paの圧力下に1時間程度置き、急激に 3.4×10^{-3} Paまで減圧した後の発光強度の変化である。計測時間はそれぞれ30分で、実験方法は Bath-Ru/AA で行った方法と同じである。

図6(a), (b)より、PtTFPP/poly(TMSP)では図4(a), (b)の Bath-Ru/AA の結果で見られたような発光強度の特徴的な変化は見られず、PtTFPP/poly(TMSP)は酸素分子のポリマー中への拡散や脱離の影響をほとんど受けないことが明らかとなった。なお図6(a), (b)で見られる発光強度の変動は $\pm 0.5\%$ 程度であり、ほぼ一定値と考えられる。

(b) その他の特性

PtTFPP/poly(TMSP)では加圧・減圧を繰り返す実験も行ったが、その Stern-Volmer Plot は変動せず、この結果からも酸素分子のポリマー中への拡散の影響をほとんど受けないことが明らかとなった。またPtTFPP/poly(TMSP)は、絶対的なルミネセンス強度が強く、高いSNが得られることも明らかとなった。

5.4 低圧力域における Bath-Ru/AA および PtTFPP/poly(TMSP)の発光強度の温度依存性

PSPによる圧力計測においては発光強度が圧力だけでなく温度にも依存するため、温度変動が大きな誤差要因となる。本節では、Bath-Ru/AA と PtTFPP/poly(TMSP)の発光強度の温度依存性を調査した結果について述べる。

実験は4つの異なる一定圧力(1.0×10^{-2} Pa, 30 Pa, 80 Pa, 133 Pa)の条件で、試料片の表面温度を300~305 Kまで1 Kずつ変化させることにより、温度に対する感圧塗料の発光強度変化を測定した。なお、Bath-Ru/AA では基板細孔内部への酸素分子の拡散の影響を除去するために設定圧力中で試料片を十分放置した後に計測を行った。

図7は、PtTFPP/poly(TMSP)の実験より得られた

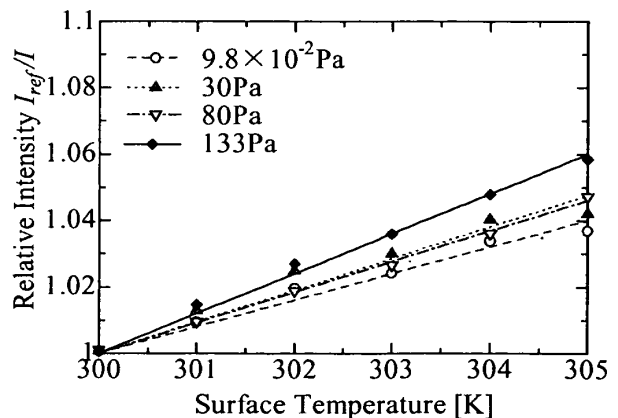


Fig. 7 Temperature dependence of PtTFPP/poly(TMSP) for various pressures

4つの異なる圧力における温度に対する発光強度の変化を示す。縦軸は各一定圧力の 300 K での発光強度の値(I_{ref})で規格化した相対発光強度(I_{ref}/I)、横軸は温度である。図中の直線は最小二乗法により求めた 300 K と $I_{ref}/I=1$ を通る直線である。ここでは PtTFPP/poly(TMSP)の結果のみ示したが、Bath-Ruの付着量が異なる前述の4種類の Bath-Ru/AAの結果は、定量的に PtTFPP/poly(TMSP)とほぼ同様の温度依存性を示した。

図7の PtTFPP/poly(TMSP)の結果より、温度の増加により発光強度が減少することが分かる。これは、式(6)で与えられる発光分子の無放射失活に対する速度定数 k_D (k_i)と、式(7)で与えられる酸素消光に対する速度定数 K_Q が温度の増加とともに大きくなり、式(1)で与えられる発光強度が減少することに起因している。また図7から、圧力が高いほど温度に対する発光強度の減少割合が大きくなる傾向があることがわかる。これは、式(1)の酸素消光に対する速度定数が設定圧力と複雑に影響を及ぼし合っていることに起因していると思われるが、図7からも明らかのように、発光強度の温度依存性は無視できるほど小さなものではないので、定量的な圧力計測には温度補正は不可欠である。

5.5 ポンプオイルの圧力感度への影響

Bath-Ru/AAの Stern-Volmer Plot が油回転ポンプを用いて排気した場合とターボ分子ポンプを用いて排気した場合で結果が大きく異なった。その結果を図8に示す。なお、 I_{ref} は $P_{ref}=134.1$ Paのときの発光強度である。図8から、両者の結果は逆の傾向を示し、油回転ポンプによる排気では、圧力が高くなると発光強度が増加する。これらの原因として、チャンバー内に浮遊する油回転ポンプの油蒸気の影響が考えられる。Bath-Ru/AAは発光分子が剥き出しで、しかも陽極酸化皮膜の利用で塗料表面の表面積が大きいので、この油蒸気が表面に付着しやすく、PSPの特性を急速に

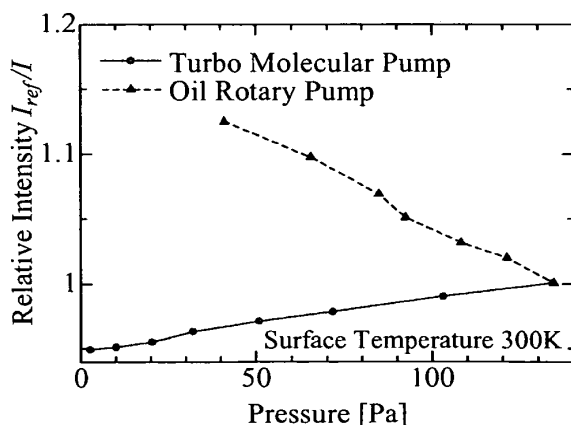


Fig. 8 Stern-Volmer plots for Bath-Ru/AA by the use of an oil rotary pump and a turbo molecular pump

変化させたと考えられる¹⁰。一方、PtTFPP/poly(TMSP)も同様の実験を行ったが、両者の Stern-Volmer Plot は良く一致し、Bath-Ru/AAのような顕著な違いは見られなかった。

5.6 PtTFPP/poly(TMSP)による超音速自由噴流が衝突した固体表面の圧力計測

PSPの適用例として、超音速自由噴流が衝突した固体表面の圧力計測を行った。本実験では、図1に破線で示すように、酸素注入ポートに音速ノズルを取り付けた。また、これまでの結果を踏まえ、酸素分子のポリマー中への拡散の影響の少ない PtTFPP/poly(TMSP)を測定に用いた。

図9は、この実験で圧力分布の較正に用いた PtTFPP/poly(TMSP)の Stern-Volmer Plot である。測定圧力範囲を図2の場合より広くし、9.3 Pa~3.6 kPaで計測した。試料片表面温度は 300 K、 I_{ref} は $P_{ref}=132.8$ Paのときの発光強度とした。図中の曲線および数式は、式(5)で与えられる Stern-Volmer の関係式 ($N=2$)で実験データを最小二乗近似した結果であり、Stern-Volmer 係数は、 $A_0=0.9030$ 、 $A_1=9.409 \times 10^{-2}$ 、 $A_2=-7.969 \times 10^{-4}$ と求められた。図9の結果より、Stern-Volmer Plotはこの2次式の曲線で非常に正確に近似できたので、圧力の計測にはこの2次式を用いた。

図10は、超音速自由噴流が衝突した際の固体表面の可視化画像および計測した圧力分布の擬似カラー表示である。実験条件は貯気室圧力 53.9 kPa、膨張室圧力 133.8 Pa (圧力比 403)、衝突角 60°、ノズルから壁面までの距離 2 mm、ノズル直径 0.3 mmである。なお、噴流衝突による試料片温度の局所的変動の影響は、低密度であることから無視した。この結果より、低圧下においても固体表面の圧力分布が詳細に計測できることが明らかとなった。

図10と同じ幾何学的条件下で4種類の膨張室圧力

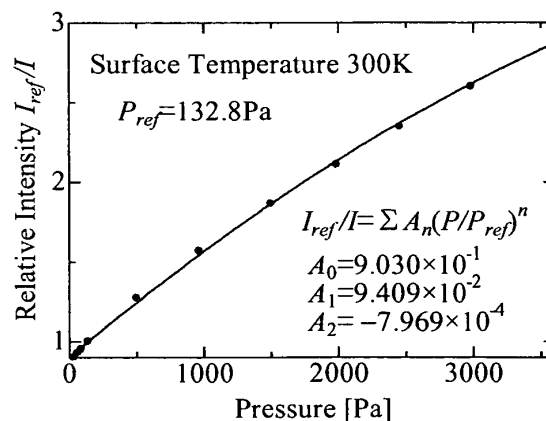


Fig. 9 Stern-Volmer plot in the wide pressure range for PtTFPP/poly(TMSP)

に対して PSP からの発光強度分布を撮像した。これらの可視化画像より得られた衝突噴流の中心線上に位置する固体表面の圧力分布を図 11 に示す。なお、図中の横軸は、図 10 中に示した矢印に沿って噴流の下流を 0、上流を 1 としたときの距離に一致し、縦軸は図 9 の Stern-Volmer Plot により計測した圧力(Pa)である。この結果、各膨張室圧力条件下において、噴流の下流で固体表面上の圧力は膨張室圧力と等しくなった。これより、PtTFPP/poly(TMSP)を用いた手法が低密度気体流における固体表面圧力の定量的計測に有効であることが示された。Bath-Ru/AA を用いて同様の実験を行ったが、定性的には圧力分布を反映した発光強度分布を示すものの、下流において膨張室圧力に

一致せず、5.2 節で述べたように、低圧力域では定量的な圧力計測が望めないことが明らかとなった。

6. 結 論

本研究では、これまで PSP の特性が明らかにされていない 1 Torr (約 133 Pa) 以下の圧力域における 3 つの PSP [PtOEP/GP197, Bath-Ru/AA, PtTFPP/poly(TMSP)] の基礎的な特性を調査し、低密度気体流中における PSP を用いた圧力計測技術の可能性を評価した。以下に、本研究で得られた結論を示す。

- (1) 1 Torr (約 133 Pa) 以下において、PtOEP/GP197 は、Stern-Volmer Plot の傾きで決まる圧力感度を有さない。
- (2) Bath-Ru/AA は、発光分子の付着量が多い場合は 20 Pa 以上の圧力域における圧力計測には適用できるが、20 Pa 以下の圧力域における適用は極めて困難である。しかし、発光分子の付着量が少ない場合は Stern-Volmer Plot の線形性が良く、20 Pa 以下の圧力域においても圧力感度を有するが、絶対的な発光強度が弱くなる。また Bath-Ru/AA は、酸素分子の基板細孔内部への拡散の問題および S/N の観点から、低圧力域においては定量的で高精度な圧力計測は望めない。さらに Bath-Ru/AA は、油回転ポンプの油蒸気の影響を受けて Stern-Volmer Plot が大きく変化する。
- (3) PtTFPP/poly(TMSP)は、低圧力域においても高い圧力感度を有し、Stern-Volmer Plot の線形性も良く、絶対的な発光強度も強いので高 S/N な圧力計測が可能である。
- (4) PSP を用いた計測により超音速自由噴流と衝突する固体表面上の圧力分布を計測し、PtTFPP/poly(TMSP)により定量的な圧力分布計測が可能であることを明らかにした。Bath-Ru/AA の場合は定性的な圧力分布計測は可能であるが、定量的な圧力分布計測は困難である。

本研究は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)」および科学研究費補助金 (基盤研究 B) の援助により実施した。ここに謝意を表す。また PtOEP/GP197 の PSP は、名城大学工学部藤本哲夫教授に提供していただいた。ここに感謝申し上げる。なお、著者の一人である森は日本学術振興会の特別研究員制度(PD)を受けていることを付記し謝意を表す。

文 献

- (1) 浅井圭介：可視化情報, Vol. 18, No. 69(1998), 97-103.

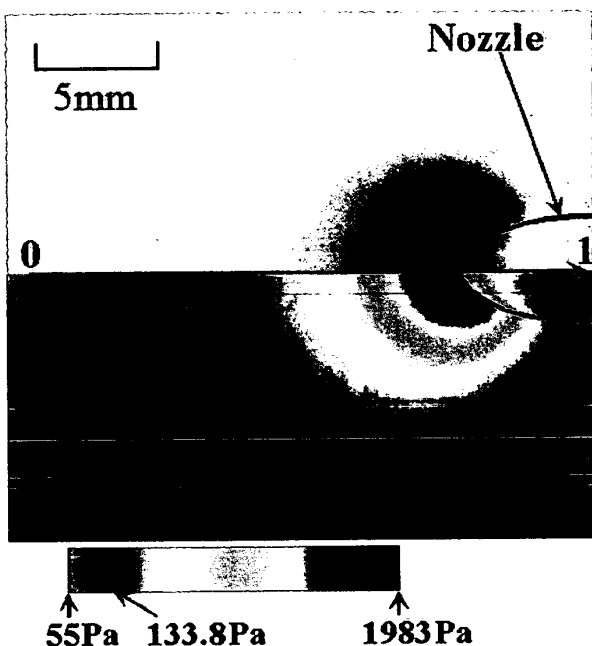


Fig. 10 Pressure distribution and a pseudo-color on a solid surface impinged by a supersonic free jet using PtTFPP/poly(TMSP)

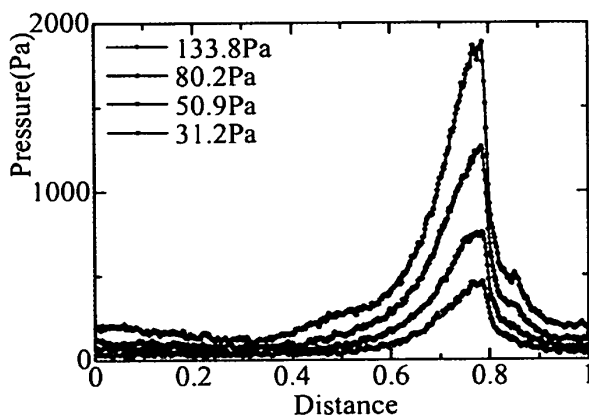


Fig. 11 Pressure distribution along a centerline of a solid surface impinged supersonic free jet using PtTFPP/poly(TMSP).

- (2) 浅井圭介：可視化情報, Vol. 21, Suppl. 1(2001), 299-302.
 - (3) 半田太郎, 益田光治, 松尾一泰, 松本尚之：可視化情報, Vol. 21, Suppl. 1(2001), 303-306.
 - (4) 新美智秀, 森英男, 吉田昌記, 近藤誠：可視化情報, Vol. 21, Suppl. 1(2001), 333-336.
 - (5) R. H. Engler, K. Hartmann, I. Troyanovski and A. Vollan, Description and assessment of a new optical pressure measurement system (OPMS) demonstrated in the high speed wind tunnel of DLR in Göttingen, DLR-FB 92-24, 1991.
 - (6) T. Fujimoto et al., J. of Visualization, Vol. 4, No.2(2001), 151-158.
 - (7) T. Liu, BT. Campbell, SP. Burns and JP. Sullivan, Appl. Mech. Rev., Vol. 50 No. 4(1997), 227-246.
 - (8) H. Sakaue, et al., ICLASF 2001, IEEE, (2001), 186-195.
 - (9) K. Asai, Y. Amao, Y. Iijima, I. Okura and H. Nishida, J. of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 16 No. 1(2002), 109-115.
 - (10) Y. Egami, Y. Iijima and K. Asai, ICLASF 2001, IEEE, (2001), 177-185.
 - (11) 仲川勤：膜 (MEMBRANE) , Vol. 20, No. 3(1995), 156-168
-