

No.16

各種の感温塗料のサンプル特性試験

飯島 由美、神田 宏、国益 徹也、浅井 圭介 (航空宇宙技術研究所)

Sample Tests of Temperature-Sensitive Paints with 18 Different Formulations

Yoshimi Iijima, Hiroshi Kanda, Tetsuya Kunimasu, Keisuke Asai (NAL)

ABSTRACT

Systematic tests have been performed on samples of Temperature-sensitive paint(TSP) with 18 different formulations. Ru(bpy), EuTTA, EuTTA₃Phen, Green-Gold, Rhodamine-B, PtTFPP were selected as a probe molecule. Each compound was deposited onto aluminum plates using silicon polymer, polyurethane polymer, and acrylic resin as a binder. These sample plates were tested in a calibration chamber in the temperature range of 273 to 333K and the pressure range from 10 to 100 kPa.

1. はじめに

航空機の機体表面の温度分布は、摩擦抵抗や熱伝達(空力加熱)に関する重要な物理量である。この表面温度の測定法として液晶や赤外線カメラがある。それに代わる新しい測定法として、感温塗料(Temperature Sensitive Paint)が注目されている。この方法はある種の蛍光物質の発光強度が温度によって変化する現象を利用したものである。TSPを模型に塗布すれば、表面の温度分布を光学的に観測することができる。TSPの特性は化学物質とそれを結合するバインダーの組み合わせによって決まる。今回、我々は常温から60°C付近までに温度感度をもつと思われる6種類の化学物質と3種類のバインダーからなる18種類の塗料を調合し、それらの塗料の温度感度と圧力感度を系統的に調べた。本報告では、サンプル試験の結果を基に、TSPの特性に対する化学物質とバインダーの組み合わせの影響について論じる。また、TSPを用いて行なった遷移点可視化試験の例を紹介する。

2. 感温塗料の原理

蛍光を発する化学物質の中には、温度に感応して発光強度が著しく変化する物質がある。温度が上昇すると振動や衝突によって励起分子は無輻射で基底状態に落ち、一般に蛍光は弱くなる(図1)。この現象は、

専門的には温度消光現象(Thermal Quenching)と呼ばれている。

温度消光は理論的には次式で記述される。

$$\phi = \frac{k_L}{k_L + k_D} \quad (1)$$

ここで、 ϕ は蛍光物質の量子収率、 k_L 、 k_D は蛍光を放射する場合と無輻射の場合の速度定数を表わす。

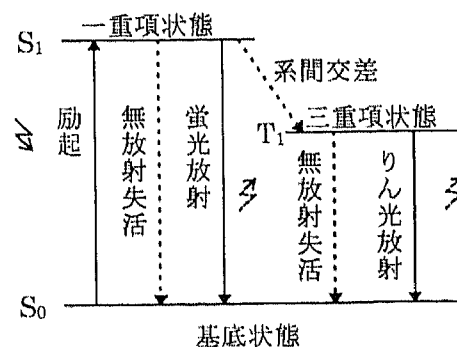


図1 エネルギー遷移図

無輻射の速度定数 k_D は、一般に Arrhenius のモデルを用いて表現される。

$$k_D = k_0 + C \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで、 k_0 は温度に依存しない項、 C は定数、 E はアレニウスの活性化エネルギー、 R は一般気体定数である。式(1)、(2)を変形すれば、次の近似式が得られる。

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right] \quad (3)$$

すなわち、蛍光強度の比の対数は温度の逆数に比例する。しかし、一般には(3)式に従う塗料は数少なく、以下の経験式を用いるのが便利である。

$$\frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = f \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} \right] \quad (4)$$

添え字の ref は、適当に選んだ基準温度状態を示す。式(4)の関係式は、塗料サンプルの較正試験を行うことにより、容易に決定できる。一般には二次以上の多項式による近似で十分である。較正曲線が得られれば、蛍光強度の測定値から温度が求まる。これが感温塗料による温度計測の基本原理である。

3. 試験内容

ここでは、温度消光特性をもつ化合物として、Ru(bpy)、EuTTA、Eu(TTA)₃Phen、Green-Gold、Rhodamine-B を選んで、参考として、感圧物質の一種の PtTFPP を加えて合計6種類の化合物の試験を行なった。これらの化合物の励起、発光スペクトルを表1に示す。一方、バインダー(主としてポリマー)としては、シリコンポリマー(Genesee 社 GP197)、アクリル樹脂(以下 PMMA)、ポリウレタンポリマー(以下 PU)、の3種類を選んだ。これらを組み合わせ、合計18種類の塗料を調合した。

サンプル板は矩形(基本 12.5mm 角)のアルミ板で、反射効率を高めるため下地に光沢性の白いエナメル塗料を塗り、ブラシで塗料を塗布した。塗料の濃度は、溶液に対する重量比で 200ppm に統一した。

感温塗料のサンプル特性試験は、感圧塗料較正データ計測装置を用いて行なった¹²⁾。表1に励起光源とカメラに取り付けたバンドパスフィルターの波長域を示す。試験範囲は、温度に対する感度試験の場合は圧力を 100kPa 一定に保持し、サンプル温度を 273.1 から 333.1K まで 10K 毎に変化させた。一方、圧力に対する感度試験は、温度を 293.1K に保持し、100 から 10 kPa まで 20kPa 毎に変化させた。

4. 結果と考察

発光強度の値は画像データから矩形領域(基本 32x32 画素)を切り出して平均する。この際 CCD 素子の暗電流に対する補正(ダーク減算)を施す。

図2に較正試験の一例を示す。左図が温度感度試験(圧力一定)の結果で、温度に対する発光強度の変化の割合を T=293.1K の時の発光強度を 1 としてプロットしたものである。実線は多項式による三次式近似である。一方、右図が圧力感度試験(温度一定)の結果で、発光強度の比の逆数(I_{ref}/I)を圧力比(P/P_{ref})に対してプロットしたものである(Stern-Volmer の関係式)¹²⁾。実線は最小二乗法による直線近似である。

今回の解析では、温度感度の値は T=293.1K、T=313.1K について実線の接線の傾きから求めた。前者は吹出し式風洞を後者は連続式風洞を想定している。一方、圧力感度の値は直線の傾きで定義した。前者は T=293.1K、T=313.1K における発光強度の(1K あたりの)%変化、後者は Stern-Volmer の関係式の係数に相当する。

こうして得られた結果から温度感度の値と圧力感度の値を表2にまとめる。

まず、全般的な傾向として、温度に対する応答は非線形性を示した。PtTFPP を除いた塗料は、圧力に対する影響がほとんどない。293.1K のときよりも 313.1K のほうが温度感度が増す。また、各々の塗料毎に、温度域によって蛍光強度が変化することがわかる。

ポリマーの種類によって特性が変化する。しかし、Ru(bpy)はポリマーの種類に余り影響されない。EuTTA はポリマーに対する依存性が大きく、とくに GP197 に溶かした場合、温度感度が著しく低下する。

幾つかの塗料で温度ヒステリシスを示した。この原因は、ポリマーの分子状態が関係した現象である。塗料被膜を一度、ポリマーのガラス転移温度以上に加熱すると、その後は安定するといわれている⁹⁾。

表1. 消光物質のリスト

消光物質	スペクトル [nm]		入手先	バンドパスフィルター [nm]	
	励起	発光		励起	発光
Ru(bpy)	452	588	Aldrich	400±50	590±20
EuTTA	350	612	Kodak	400±50	620±20
Eu(TTA) ₃ Phen	350	612	同仁化学研究所(株)	400±50	620±20
Green-Gold	457	520	Pylam	400±50	530±20
Rhodamine-B	460-590	550-590	Aldrich	400±50	590±20
PtTFPP	390	650	Porphyrin Products	400±50	650±20

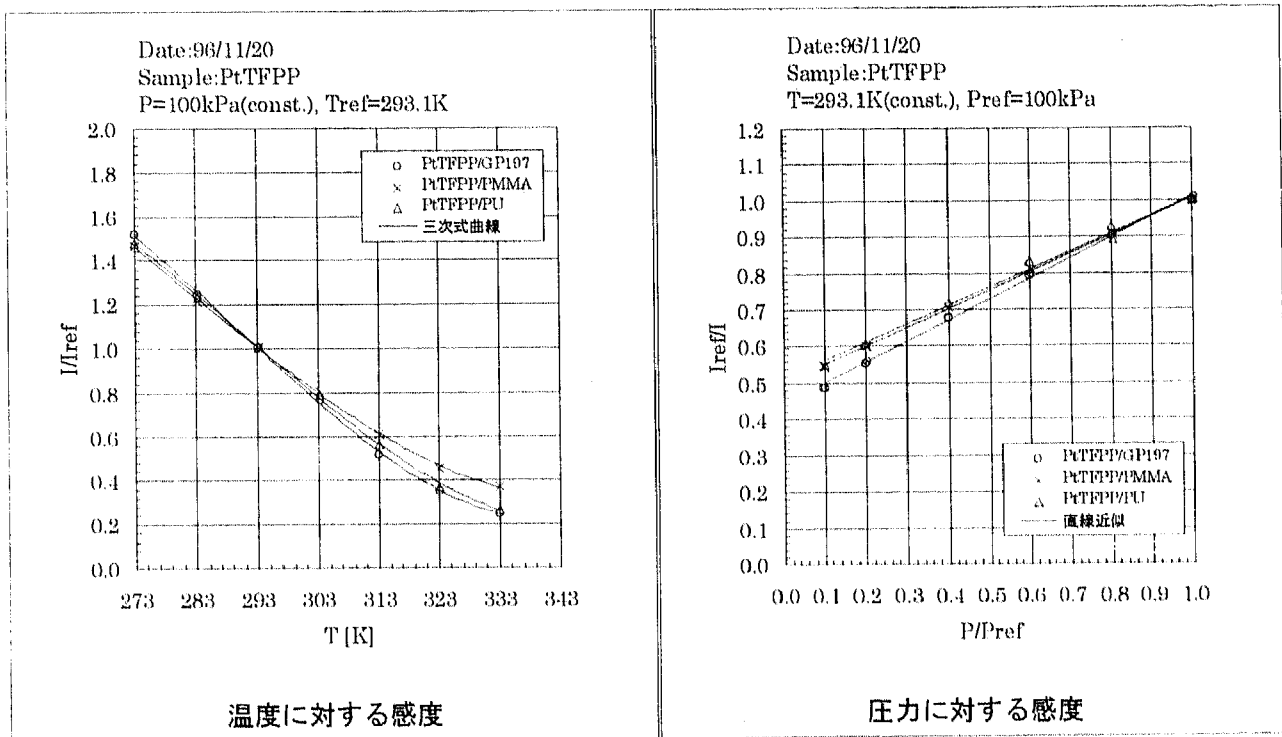


図2. PtTFPP の特性

5. 遷移点可視化試験例

航技研連続式小型超音速風洞で円錐模型上の遷移の可視化に成功した。実験に用いた塗料はEuTTA/PMMAである。円錐模型は頂角10度のステンレス(SUS304)製で、長さ300mmである。

図3に撮影した画像の一例を示す。風洞のマッハ数は2.0、圧力は100kPaである。(a)は定常状態で撮影した画像、(b)は気流を冷却している熱交換器の水量を急減させて、強制的に5°Cの温度ステップ(加熱)を与えて撮影した過渡状態の画像である。コーティン

グのムラや励起光線の不均一性のため、これらの生画像では境界層の遷移は判然としない。

(c)は、(b)と(a)の比をとった画像である。このような画像処理を行うと、生画像では見えなかった表面摩擦の変化がくっきりと浮かび上がる。模型中央に見えるクサビ型の領域が、人工的な突起によって誘起された境界層の遷移である。境界層が乱流状態に遷移すると、層流域より熱伝達が大きくなり、温度が上昇する。乱流領域が暗く見えるのはそのためである。

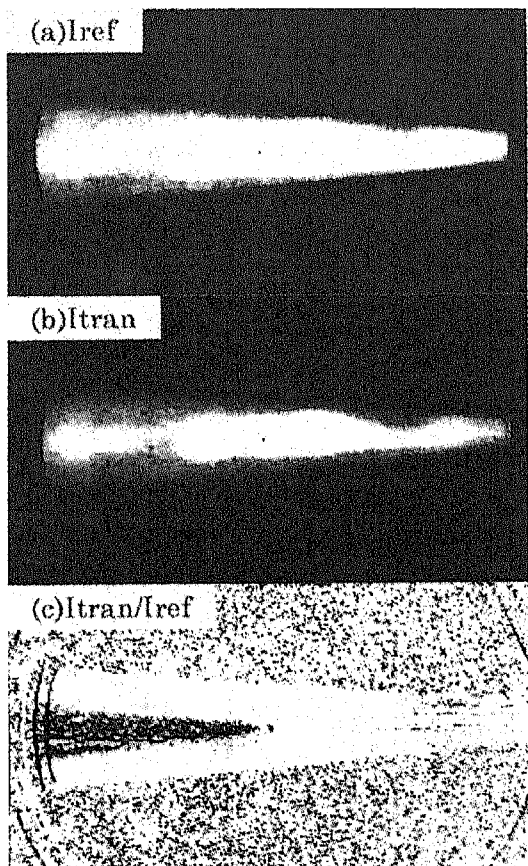


図3. 画像処理の手順

(a)定常時の画像、(b)加熱時の画像、(c)両者の比

6. まとめ

今回、吹出し式風洞と連続式風洞を想定してデータ処理を行なった。この中で、 $T=293.1K$ 、 $T=313.1K$ でいずれの場合でも Eu(TTA)/PMMA が良い性能を示した。また、Ru(bpy)/GP197、Ru(bpy)/PMMA、Ru(bpy)/PU も比較的良い性能を示した(詳しくは付図4～8に示す)。

今後は、温度の定量計測に向けて、感温塗料のより詳細な試験を行う予定である。

謝辞

本研究を行なうにあたり、同仁化学研究所(株)より化学物質を御提供頂いた。この場をお借りして感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 神田, 飯島, 浅井, 「PtOEP をベースにした感圧塗料の発光特性」, 第56回風洞研究会議 1996年5月
または、浅井, 神田, 飯島, 「PtOEP をベースにした感圧塗料の発光特性」, 第23回可視化シンポ 1995年7月
- 2) 飯島, 神田, 浅井, 「各種の感圧塗料のサンプル特性試験」, 第58回風洞研究会議 1997年5月
または、浅井, 飯島, 神田, 李, 大倉, 「各種の感圧塗料のサンプル特性試験」, 第25回可視化情報シンポジウム、1997年7月
- 3) T. Liu, B.T. Campbell, S.P. Burns & J.P. Sullivan, "Temperature- and Pressure-Sensitive Luminescent Paints in Aerodynamics", Appl. Mech. Rev., vol. 50, no.4, 1997
- 4) Koldler, P. and Tyson, A. , "Microscope Fluorescent Imaging of Surface Temperature Profiles with 0.01 C Resolution". Appl Phys Letter, 40(9), pp.782-784, 1982
- 5) B.T. Campbell, T. Liu, and J. Sullivan, "Temperature-Sensitive Fluorescence Paint Systems", AIAA Paper 94-2483, June 1994
- 6) T. Liu, B.T. Campbell, & J.P. Sullivan, "Accuracy of Temperature-Sensitive Fluorescent Paint for Heat Transfer Measurements", AIAA Paper 95-2042, June 1995
- 7) Cattafesta, L.N. and Moore, J. G., "Uncertainty Estimates for Luminescent Temperature-Sensitive Paint Intensity Measurements", AIAA Paper 95-2193, June 1995
- 8) K. Asai, T. Kunimasu, and Y. Iijima, "Visualization of the Quiet Test Region in a Supersonic Wind Tunnel Using Luminescent Paint", the 17th ICIASF Meeting, Sept. - Oct. 1997
- 9) 浅井, 「感温塗料を用いた境界層遷移の可視化技術」, 可視化情報学会最新デジタル画像取得技法講習会, 1997年11月

表2. 温度感度および圧力感度

消光物質	バインダー	温度感度		ヒステリシス ±10% 以上	圧力感度 T=293.1(K) Pref=100(kPa)
		293.1K (%/K)	313.1K (%/K)		
Ru(bpy)	GP197	-1.41	-2.36		0.02
	PMMA	-1.27	-2.22		0.02
	PU	-1.31	-2.15		0.01
EuTTA	GP197	-0.33	-0.60		0.02
	PMMA	-1.88	-3.89		0.03
	PU	-0.84	-1.86		0.02
Eu(TTA) ₃ phen	GP197	-0.38	-0.71		0.02
	PMMA	-0.65	-1.75		0.06
	PU	-0.92	-1.99		0.03
Green-Gold	GP197	-0.23	-0.36		0.01
	PMMA	-0.11	-0.17		0.01
	PU	-0.09	-0.14		0.01
Rhodamine-B	GP197	-0.61	-0.96	有	0.00
	PMMA	-0.41	-0.72		0.00
	PU	-0.37	-0.83		0.00
PtTFPP	GP197	-2.59	-3.88		0.57
	PMMA	-2.19	-2.71	有	0.51
	PU	-2.38	-3.48		0.50

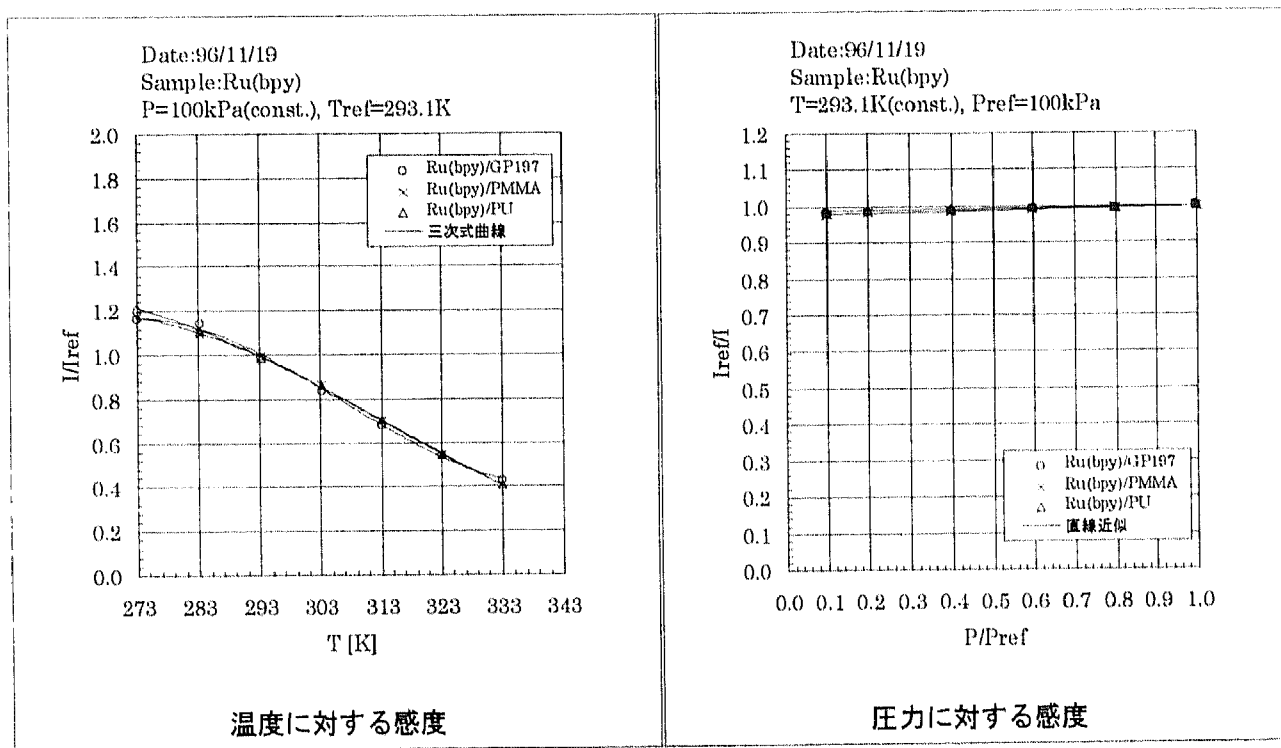


図4. Ru(bpy)の特性

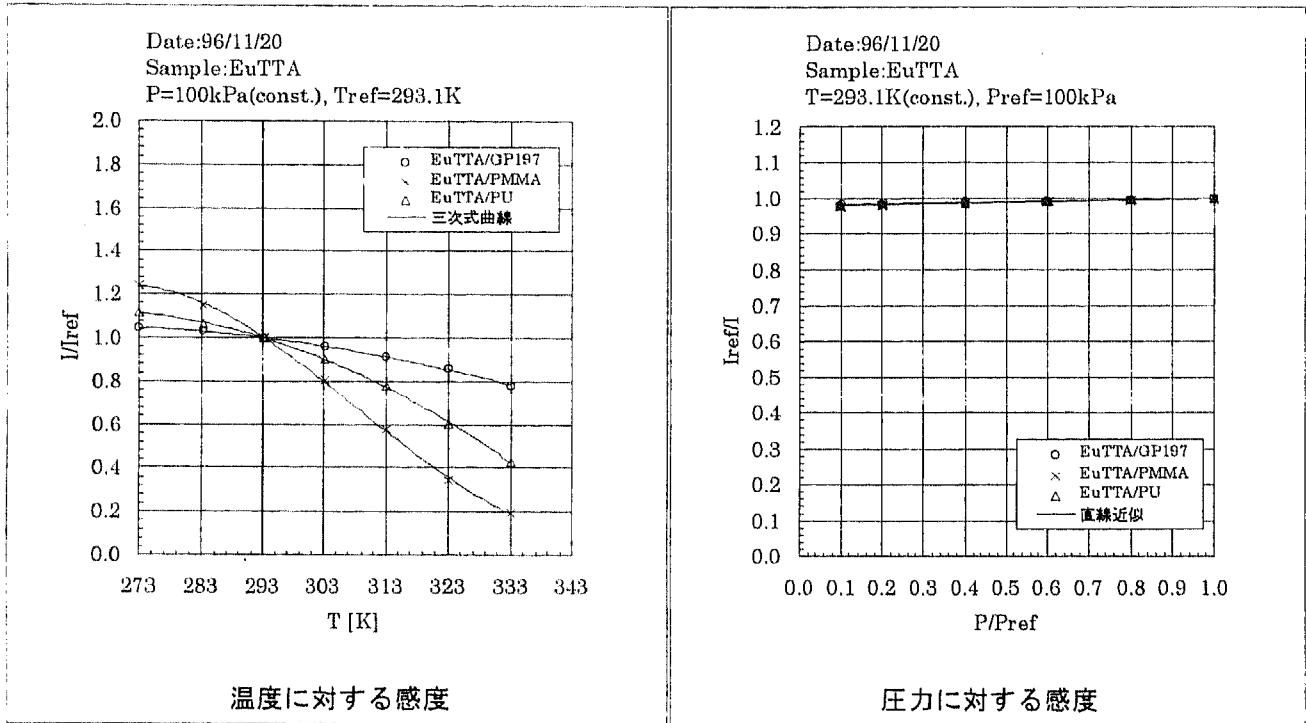


図5. EuTTA の特性

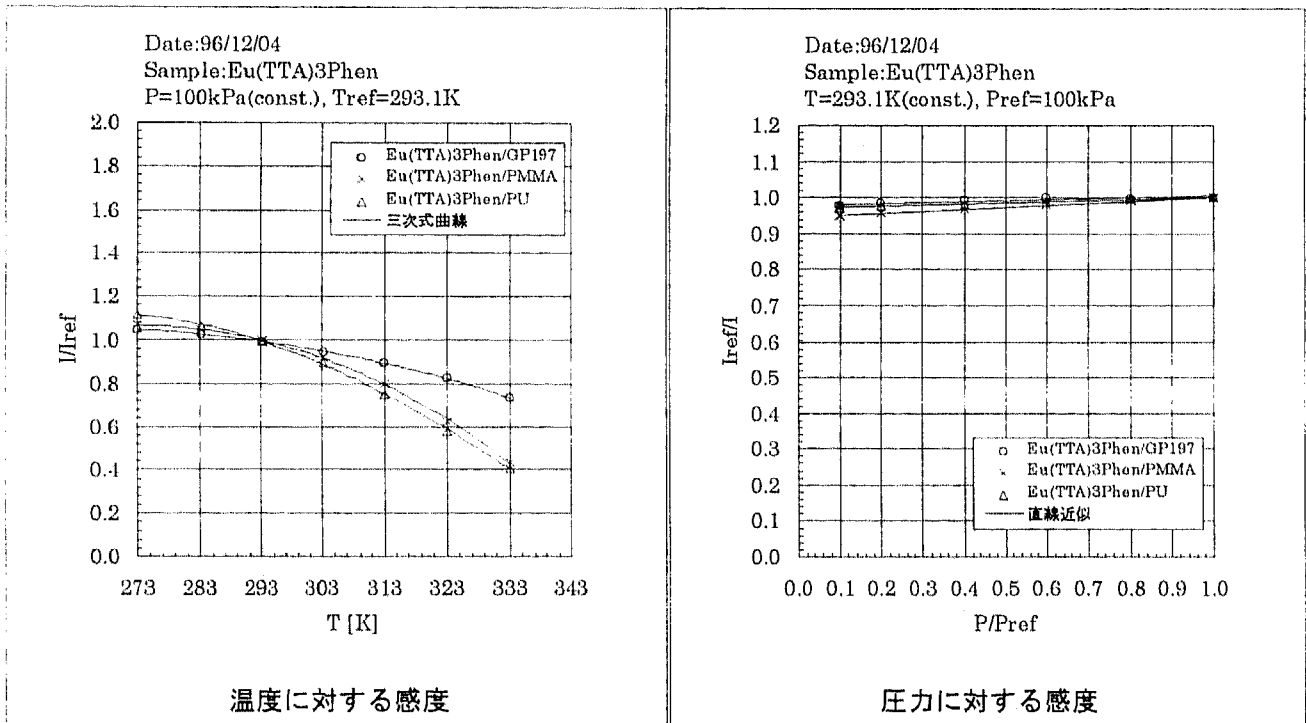


図6. Eu(TTA)₃Phen の特性

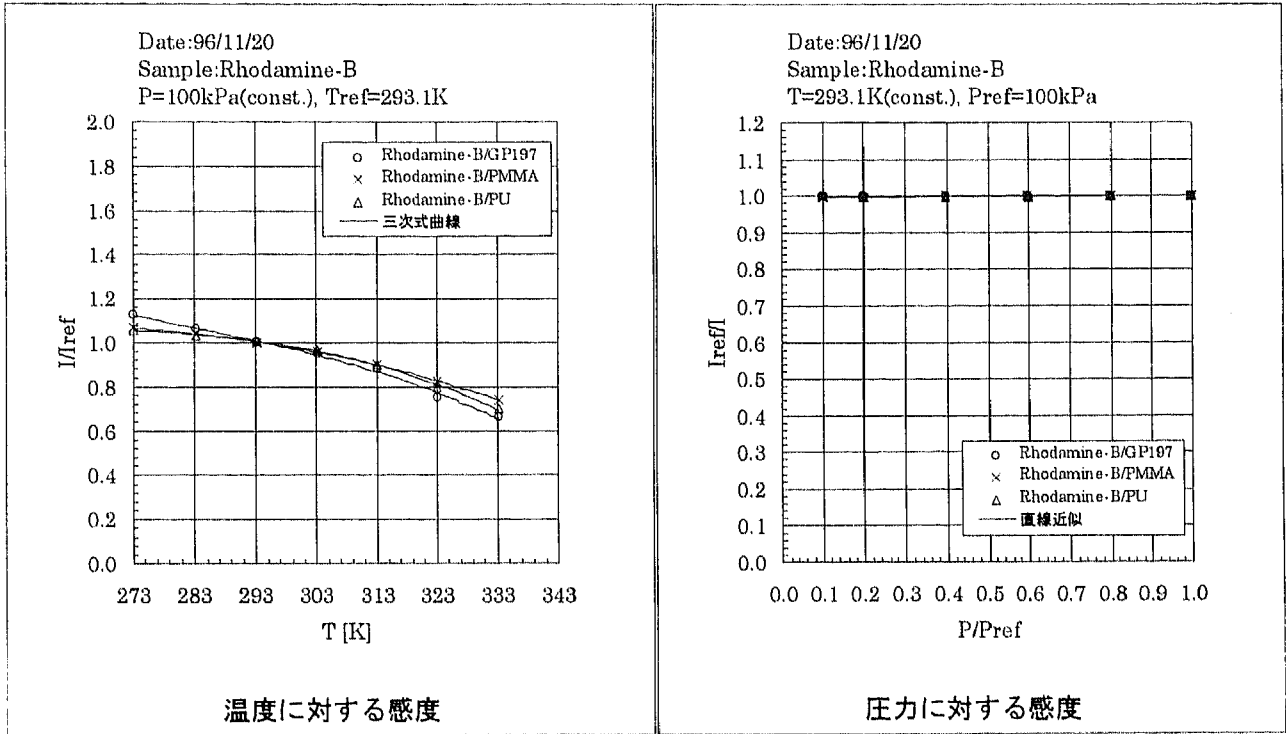


図7. Rhodamine-B の特性

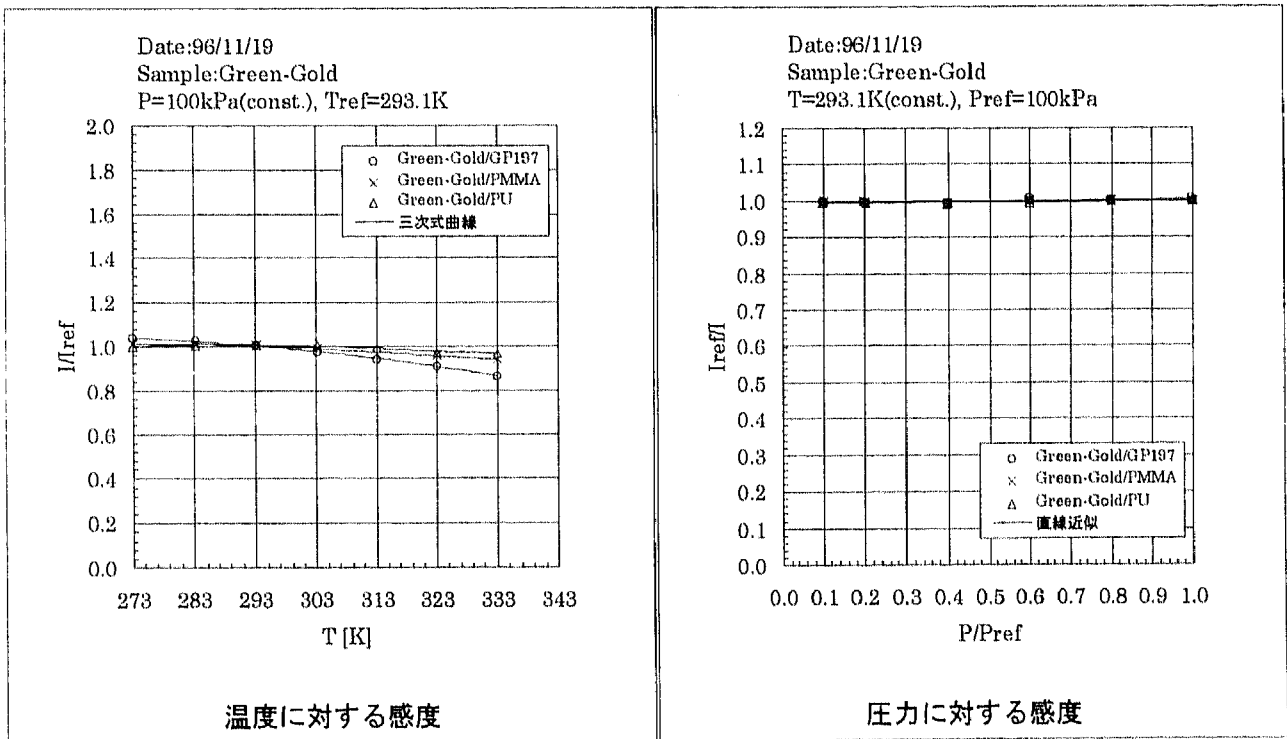


図8. Green-Gold の特性