

# 感温蛍光塗料を用いた壁面温度計測

坂口 勝次\*      南山 龍緒\*

Surface Temperature Measurement Using Temperature Sensitive Fluorescent Paint

Katsuji SAKAGUCHI\*      Tatsuo MINAMIYAMA\*

## ABSTRACT

Experimental investigation of characteristics of a temperature sensitive fluorescent paint was carried out. The fluorescent paint was made of PMMA as film former and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$  which is a chelate compound of the rare earth element as a phosphor. The excitation light was irradiated to the fluorescent paint coated surface of tested foil. The intensity of fluorescence on the surface was estimated by processing the fluorescent image under the constant surface temperature of the tested foil which was measured by using a radiation thermometer. The surface temperature, concentration of phosphor, paint film thickness and excitation light intensity were changed in the range of 20-70 °C, 5-50 wt%, 3-12  $\mu\text{m}$  and 50-320  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , respectively. As the result, the temperature dependency of the fluorescent paint were found out under the several condition.

キーワード：蛍光塗料，蛍光体，強度，画像処理，温度計測，温度依存性

Keywords : Fluorescent paint, Phosphor, Intensity, Digital image processing, Temperature measurement, Temperature dependency

## 1. 緒言

物体の表面温度計測については、従来のポイント計測から、画像処理を用いた非接触による二次元分布計測へと要望が高まり、その計測技術が進展しつつある。

非接触による温度計測法として、画像処理を駆使した赤外線カメラを用いたサーモグラフィや感温液晶法が挙げられる。

サーモグラフィは、赤外線カメラ素子の電子冷却化によってカメラ自体の取り扱いが非常に簡単になったものの、測定精度上、壁面の放射率を知る必要があり、そのため、つや消しの黒色塗料を測定対象面に塗布することによって表面を黒体に近づける方法が採られるのが一般的である。しかし、放射率の均一性、塗膜厚さによる壁面温度の信頼性および応答性への影響と測定対象面と赤外線カメラとの間の介在物による放射エネルギーの吸収、反射による影響などの問題が依然とし

て潜在しており、また、装置が非常に高価である。

これに対して、非常に安価な感温液晶法は、壁面温度の二次元分布計測を中心に最近注目されている温度計測法であり、手軽に使用できることや、測定に際し流れ場や温度場へ与える影響が小さいという利点がある。しかしながら、温度測定範囲が狭いことや、測定系における照明角度等によって液晶の発色状況が著しく変化したり、画像処理における液晶特有の非線形問題の処理に煩雑性があり、液晶の膜厚さによる温度応答性の影響や液晶の耐久性の問題も残されている。

一方、感温性の蛍光体を塗料に混入させて作製する感温蛍光塗料を用いた温度計測法は、サーモグラフィよりも非常に安価で、感温液晶法よりも温度測定範囲の広い壁面温度の二次元分布計測法のひとつである[1-4]。

この温度計測法は、蛍光体および塗料の基材の組み合わせによって温度依存性が著しく変化することが知

られており[2], 塗料の蛍光体濃度, 塗膜厚さ等の温度依存特性への影響に関するデータの蓄積も必要と思われる。

そこで, この方法の実用化を目指して, 本研究では, 希土類元素のキレート化合物を用いて作製した感温蛍光塗料の温度依存特性について実験的に明らかにする。

## 2. 測定原理

感温蛍光塗料を用いた壁面温度分布の測定は, 蛍光塗料を塗布した測定対象面に励起光を照射して, 得られる励起発光(蛍光)の発光強度が温度に依存するという塗料に含まれる蛍光体の温度消光現象を利用するものである[1]。

蛍光体の発光強度:  $I$  は, 吸収した励起光強度:  $I_a$  ( $= I_e - I_t$ ) に比例し, 次式のように表される。

$$I = I_a \cdot \phi_f \\ = (I_e - I_t) \cdot \phi_f \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで,  $\phi_f$ : 蛍光量子収率,  $I_e$ : 蛍光塗料に照射された励起光強度および  $I_t$ : 蛍光塗料を透過した励起光強度である。

また, 光が均質な物質層を透過するときの光の吸収に関して, Lambert - Beer の法則より, 次式のような関係式が成立する。

$$\log(I_e / I_t) = \epsilon c d \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで,  $\epsilon$ : モル吸光係数 [ $m^2/mol$ ],  $c$ : 蛍光体濃度 [ $mol/m^3$ ] および  $d$ : 吸収層厚さ [ $m$ ] であり,  $\epsilon c d$  は吸光度 [-] である[5]。

したがって, 蛍光体の発光強度:  $I$  は次式のように表される。

$$I = I_e \cdot \phi_f (1 - 10^{-\epsilon c d}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

一般的に蛍光量子収率:  $\phi_f$  を求めることは困難であるため, 励起光強度:  $I_e$ , モル吸光係数:  $\epsilon$ , 蛍光体濃度:  $c$  および吸収層厚さ:  $d$  が一定である場合, 基準温度:  $T_0$  における発光強度:  $I_0$  および蛍光量子収率:  $\phi_{f0}$  を用いると,

$$I / I_0 = \phi_f / \phi_{f0} \quad \dots \dots \dots (4)$$

となり, 本研究で用いる蛍光体の蛍光量子収率:  $\phi_f$  は温度の関数であるので, 相対発光強度:  $I / I_0$  は温

度依存性を示す。

実際には, 感温蛍光塗料を測定対象とする壁面に塗布し, 励起光を照射して発光させ, その壁面をカメラ等で撮像し画像処理することによって求められる蛍光強度分布から, 蛍光体の温度依存性(温度と蛍光強度の相関関係)を利用して, 壁面温度を測定することができる。

## 3. 実験装置および方法

### 3. 1 感温蛍光塗料

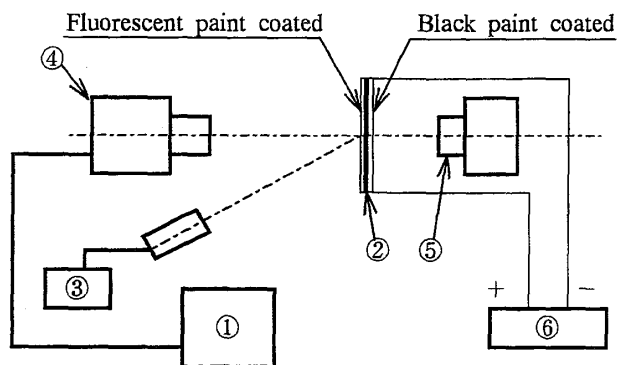
本研究では, 希土類元素のキレート化合物の中で比較的発光強度の大きいユウロピウム(III)テノイルトリフルオロアセトン:  $Eu(TTA)_3$  を蛍光体として採用し, 塗料の基材としてポリメタクリル酸メチル: PMMA とともに溶剤トルエンを用いて感温蛍光塗料を作製した。ここで, 使用した蛍光体  $Eu(TTA)_3$  の TTA 配位子は 345 nm の波長を中心とした光を強く吸収し, TTA 配位子によるユウロピウムイオンの励起によって 612 nm の波長を中心に蛍光を発する[1]。

### 3. 2 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略を Fig.1 に示す。

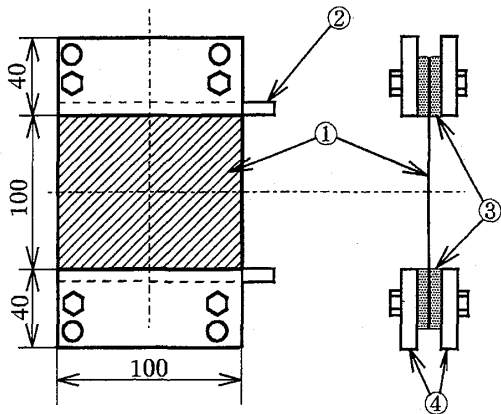
実験装置中央にはテストピース②を鉛直に吊して上下の端を実験装置のフレームに固定した。

本実験で使用するテストピースは, 厚さ 10  $\mu m$  のステンレス箔(SUS-304)であり, その詳細を Fig.2 に示す。ステンレス箔の両端には電極となる銅端子②を接触させるように固定具が付設され, Fig.1 に示すような直流定電圧電源⑥と回路が組み立てられ, ステンレス箔を通电加熱することによって, その表面を所定の温度に設定することができる。



- ① Personal computer for digital image processing
- ② Tested foil
- ③ Excitation light (UV light) source
- ④ CCD color camera
- ⑤ Radiation thermometer
- ⑥ DC power supply

Fig.1 Experimental apparatus (top view).



① Tested foil (SUS-304) ② Copper terminal  
③ Silicone rubber ④ Bakelite plate

Fig.2 Test section.

実験装置の構成は、感温蛍光塗料の蛍光強度測定系と校正用温度測定系に大別される。

### 3. 2. 1 蛍光強度測定系

Fig.2 のハッチングで示すように、テストピース①の表面には  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  の塗布領域として感温蛍光塗料を噴霧塗布し、均一な塗膜厚さにした。塗膜厚さは、渦電流式膜厚計（㈱サンコウ電子研究所製、UNIBOY-E、測定精度  $\pm 1 \mu\text{m}$ ）で平均測定した。

Fig.1 に示すように、蛍光体への励起光として水銀キセノンランプを光源とした紫外線照射装置③（㈱モリテックス製、MVU-202U）を用い、石英ファイバを経て、塗布領域面中心の法線軸に対して鉛直角  $0^\circ$ 、水平角  $33^\circ$  でテストピースに照射し塗布領域面を発光させた。ここで、石英ファイバ先端に熱カットフィルタ（2枚）および  $345 \text{ nm}$  で透過率：74%の紫外線透過フィルタ（1枚、透過中心波長： $340 \text{ nm}$ で透過率：76%、バンド幅： $\pm 75 \text{ nm}$ ）を装着して、光源の可視光領域から長波長領域をほぼ完全にカットし、集光レンズを用いることによって励起光を集光させた。

励起光（紫外線）の強度測定は、テストピースの表面中心位置において、紫外線強度計（㈱トプコン製、本体 UVR-2、受光器 UD-36、測定精度  $\pm 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を用いて測定した。

蛍光画像の撮像に関して、テストピースの表面中心から法線方向に  $300 \text{ mm}$  離れた位置に設置した CCD カラーカメラ④（ソニー㈱製、DXC-151A）で表面の蛍光面を撮像し、その映像を画像処理用パーソナルコンピュータ①（NEC 製、PC-9821Xa13/K16）に内蔵した画像入力ボード（㈱ディテクト製、DIG98(8)、 $512 \times 512$  画素、256 階調、RGB）を用いて取り込んだ。本実験における空間分解能は、1 画素あたり  $0.39 \text{ mm}$

$\times 0.39 \text{ mm}$  である。

画像処理を行い蛍光強度を求めるために用いる画像は、連続的に取り込んだ 10 枚の画像を加算平均したあと無蛍光画像による減算処理を行ってノイズ除去したものである。ノイズ除去処理後の画像データは RGB の各成分に分けられ、 $R:G:B = 2:5:1$  の比率で混合した 8 ビット（256 階調）のグレースケール画像に変換を行って蛍光強度を求めた。

### 3. 2. 2 校正用温度測定系

テストピースは、肉厚が  $10 \mu\text{m}$  の非常に薄いステンレス製であるので、テストピースの塗料を塗布した表面の温度は、その裏面の温度に置き換えることができる。

したがって、Fig.1 に示すようにテストピースの表面に相対して裏面の温度を放射温度計⑤（㈱ミノルタ製、TR-0506C）を用いて測定し、校正温度とした。ここで、裏面にはアクリル樹脂製のつや消しの黒色塗料を均一に噴霧塗布することにより、裏面を黒体に近い放射率（0.94）にした。黒色塗料の塗膜厚さは約  $12 \mu\text{m}$  であった。また、放射温度計は、レンズ光学系軸線を蛍光画像撮像用の CCD カラーカメラのレンズ光学系軸線に合わせて設置しており、焦点距離  $117 \text{ mm}$  では直径  $2 \text{ mm}$  の領域の平均温度を測定することが可能で、あらかじめ T 型熱電対（測定精度  $\pm 0.1 \text{ K}$ ）によって校正されている。

### 3. 3 実験方法

テストピースを通電加熱し、放射温度計を用いてその壁面温度を監視し、温度が一定に保つように直流定電圧電源の出力を調節した。したがって、本研究では、壁面温度の定常状態における実験を行った。

蛍光強度の測定について、紫外線照射装置のメカニカルシャッタを調節することによって所定の励起光（紫外線）を照射し、塗布面を発光させた。

蛍光画像の画像処理後、画像のカメラレンズ光学系軸線にあたるポイントおよびその周辺、計 9 個の正方面素を採択し、その面平均蛍光強度をその校正温度に対応する蛍光強度とした。

### 3. 4 実験条件

本実験において、テストピースの表面温度を  $20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲で変化させた。ここで、蛍光強度画像における基準温度を  $20^\circ\text{C}$  とした。

感温蛍光塗料の基材 PMMA に対する蛍光体の重量濃度および塗膜厚さの条件として Table 1 に示すように変化させ、また、励起光強度は、 $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \sim 320 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の範囲で変化させた。

Table 1 Experimental conditions for concentration of phosphor and paint film thickness.

	3 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	12 $\mu\text{m}$
50.0 wt%	○	—	—
25.0 wt%	○	○	○
12.5 wt%	○	—	—
5.0 wt%	○	—	—

また、実験中は、外来光を遮断するために装置全体を暗幕で覆った。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4. 1 温度依存特性および温度のヒステリシス

蛍光体濃度を 25.0 wt%，塗膜厚さを 3  $\mu\text{m}$  一定として、テストピースの温度サイクル試験を行った結果を Fig.3 に示す。実験中は一定の励起光 ( $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$ ) を照射し続けた。また、試験時間は約 24 min / cycle であり、各設定表面温度の保持時間は約 60 秒である。

蛍光強度：I を基準温度における蛍光強度： $I_0$  で相対的に表した相対蛍光強度： $I / I_0$  の温度依存特性について、相対蛍光強度は温度の上昇とともに低下しており、蛍光体の温度消光による温度依存特性を示している。温度サイクル試験において、初期の温度変化については相対蛍光強度のばらつきがあり温度のヒステリシスを伴っているようであるが、温度サイクル数が増加するとヒステリシスが現れなくなる傾向にある。初期の温度サイクルにおけるデータのばらつきは、蛍光塗料の基材である PMMA のガラス転移温度に到達したことによる分子構造的な変化に起因するものと考えられ、温度サイクル試験を通じて、いわゆる基材に熱処理が施され、基材の光学特性の安定化につながったものと推察される。

そこで、同じ蛍光体濃度および塗膜厚さにおいて、テストピースを 70  $^{\circ}\text{C}$  一定に短時間加熱し、基準温度 20  $^{\circ}\text{C}$  まで下げる熱処理の温度サイクル試験を行った場合の相対蛍光強度と加熱積算時間の関係を Fig.4 に示す。ここで、 $\square$  は、各サイクル毎の基準温度 20  $^{\circ}\text{C}$  における蛍光強度：I を試験開始時の基準温度における蛍光強度： $I_0$  で相対的に表したものである。また、試験時間は約 7 min / cycle であり、70  $^{\circ}\text{C}$  一定の保持時間は 60 秒である。

相対蛍光強度は、数分間の 70  $^{\circ}\text{C}$  の加熱積算時間で平衡状態に達することがわかる。したがって、本実験において、感温蛍光塗料をテストピースに塗布し熱処理を施した後にデータを取得するものとした。

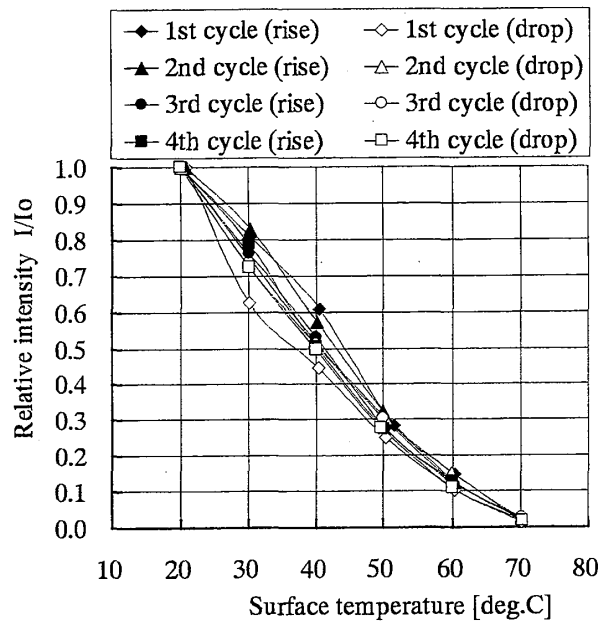


Fig.3 Temperature hysteresis.

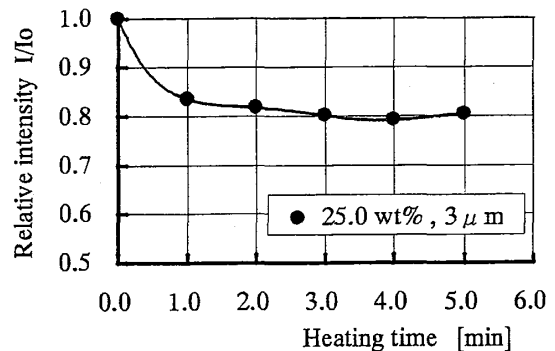


Fig.4 Heat treatment effect on fluorescence.

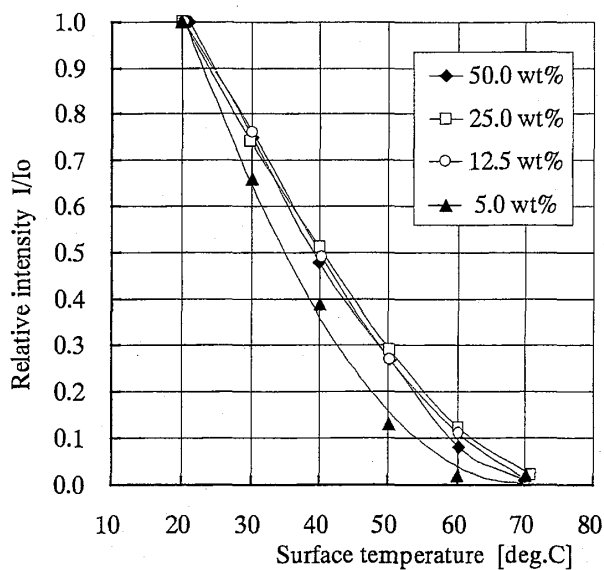
##### 4. 2 蛍光体濃度の影響

蛍光体の重量濃度を種々に変化させた場合の蛍光強度の温度依存特性を Fig.5(a) および(b)に示す。ここで、塗膜厚さを 3  $\mu\text{m}$  および励起光強度を  $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  一定とした。

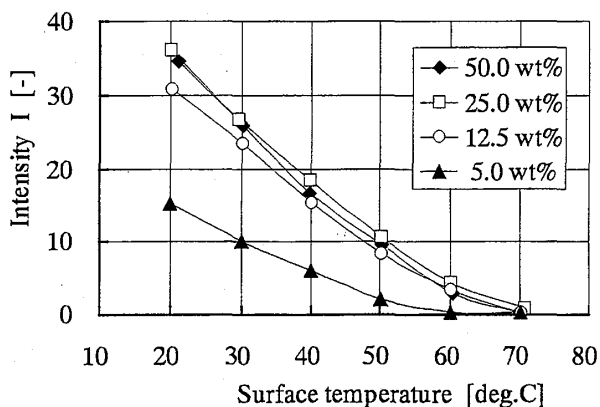
相対蛍光強度の温度依存特性は、蛍光体濃度が 5.0 wt% ではほかの高濃度の場合に比べて傾向が著しく異なっており、濃度の低下による影響が顕著に現れている。本実験条件範囲における相対蛍光強度の温度依存特性に関して、蛍光体濃度 12.5 ~ 50.0 wt% の場合が安定傾向を示している。ここで、Fig.5(b)より蛍光強度が大きく、また、材料コストを考慮に入れると、蛍光体濃度 25.0 wt% が適切であると考えられるので、本実験ではこの濃度を基準にすることとした。

##### 4. 3 塗膜厚さの影響

感温蛍光塗料の塗膜厚さを種々に変化させた場合の

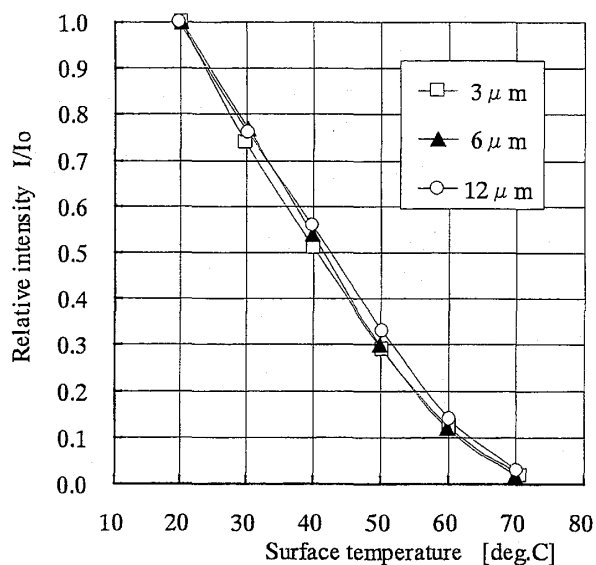


(a) Relative intensity

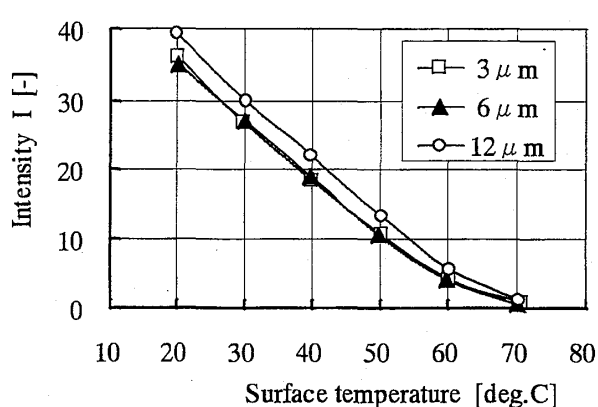


(b) Intensity of fluorescence

Fig.5 Concentration effect of phosphor on fluorescence.



(a) Relative intensity



(b) Intensity of fluorescence

Fig.6 Paint film thickness effect on fluorescence.

相対蛍光強度： $I / I_0$ の温度依存特性を Fig.6(a)および(b)に示す。ここで、蛍光体濃度を 25.0 wt%，励起蛍光強度を  $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  一定とした。

相対蛍光強度の温度依存特性は、塗膜厚さ  $12 \mu\text{m}$  を除いて、塗膜厚さによる特性の変化は見られず、ほぼ同一の傾向を示している。Fig.6(b)より、蛍光強度そのものは塗膜厚さ  $12 \mu\text{m}$  が最も大きく有用に思われるが、塗料の温度の応答性と材料コストの面から考えると、塗膜厚さはできるだけ薄い方が適切と考えられる。塗膜厚さが  $3 \mu\text{m}$  および  $6 \mu\text{m}$  における蛍光強度の差はほとんどないので、本実験では、塗膜厚さ  $3 \mu\text{m}$  を基準にすることとした。

#### 4. 4 励起光強度特性

テストピースの壁面に照射する励起光（紫外線）の強度を種々に変化させた場合の相対蛍光強度： $I_0 / I_{0f}$ の励起光強度特性を Fig.7 に示す。ここで基準蛍

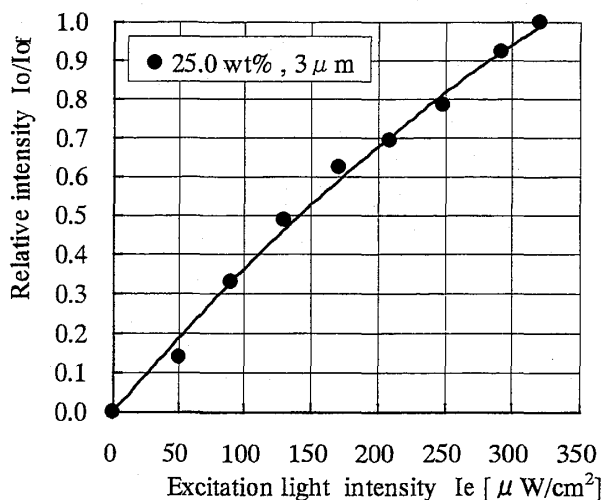


Fig.7 Excitation light effect on fluorescence.

光強度： $I_{of}$  は励起光強度  $320 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の場合の蛍光強度であり，蛍光体濃度を 25.0 wt%，塗膜厚さを  $3 \mu\text{m}$  およびテストピースの表面温度を基準温度  $20^\circ\text{C}$  にそれぞれ一定とした。また，照射する励起光強度の精度は約  $\pm 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  であり，図における相対蛍光強度のものを用いている。

相対蛍光強度は励起光強度の増大とともに増加している。この相対蛍光強度の励起光強度特性と温度依存特性の両者の関係から，蛍光体濃度および塗膜厚さが一定であれば，測定対象面における励起光強度をあらかじめ知ることによって，本研究で用いた感温蛍光塗料による壁面温度の二次元分布計測が可能になることが推察される。

#### 4. 5 温度サイクル試験による時間的安定特性

蛍光塗料を熱処理した後，長時間の温度サイクル試験を行った場合の相対蛍光強度の時間的変化を Fig.8 に示す。ここで，蛍光体濃度を 25.0 wt%，塗膜厚さを  $3 \mu\text{m}$  および励起光強度を  $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  にそれぞれ一定とした。図は，各サイクル毎の基準温度  $20^\circ\text{C}$  における蛍光強度： $I$  を試験開始時の基準温度における蛍光強度： $I_0$  で相対的に表したものである。また，サイクル試験中の各設定表面温度の保持時間は約 60 秒である。

相対蛍光強度は，時間の経過とともに減少する傾向にあり，約  $0.05\%/\text{min}$  の相対蛍光強度の低下が見られた。したがって，本研究で用いた感温性の蛍光塗料は，長時間の温度測定に対しては連続測定のたびに基準蛍光強度を補正する必要があるが，数分間程度の比較的短時間の温度測定に対しては十分有効であると考えられる。

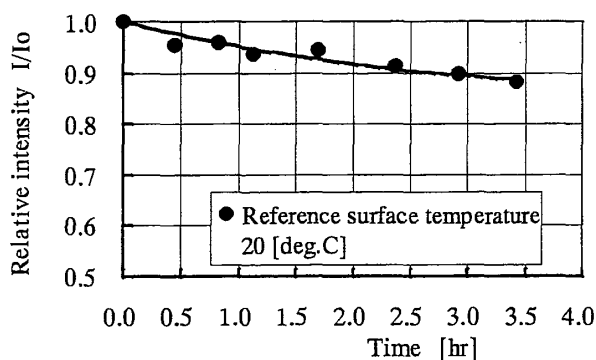


Fig.8 Intensity of fluorescence on the heat cycle testing.

## 5. 結 言

温度依存性を有する蛍光体  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$  を PMMA に混入させて作製した感温蛍光塗料を用いて壁面温度の計測法を確立するため，蛍光塗料の温度依存特性に関して，温度サイクル試験および蛍光体濃度，蛍光塗料の塗膜厚さ，励起光強度を変化させて実験を行い，以下の結果が得られた。

- (1) 相対蛍光強度は，温度消光によって温度の上昇とともに低下し，温度依存特性を有する。
- (2) 相対蛍光強度の温度のヒステリシスは，蛍光塗料の基材の光学的安定性に左右され，熱処理を施すことによって安定化が図られる。
- (3) 蛍光体濃度の低下は，蛍光体の温度依存特性に影響を及ぼし，蛍光強度も低下する。
- (4) 蛍光体の温度依存特性は，本実験範囲において，塗膜厚さ  $12 \mu\text{m}$  を除いて安定しており，蛍光強度の変化もほとんどない。
- (5) 励起光強度の増大とともに，相対蛍光強度は，本実験範囲において増加する。
- (6) 温度サイクル試験における蛍光塗料の時間的安定特性に関して，相対蛍光強度は約  $0.05\%/\text{min}$  の割合で減少する。

## 参考文献

- [1] P.Kolodner, J.A.Tyson : Microscopic fluorescent imaging of surface temperature profiles with  $0.01^\circ\text{C}$  resolution, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, pp.782-784, (1982).
- [2] B.T. Campbell, T. Liu, J.P. Sullivan : Temperature Sensitive Fluorescent Paint Systems, AIAA Paper 94-2483, pp.1-19, (1994).
- [3] T. Liu, J.P. Sullivan : Heat transfer and flow structures in an excited circular impinging jet, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **39**, pp.3695-3706, (1996).
- [4] T. Liu, B.T. Campbell, S.P. Burns, J.P. Sullivan : Temperature-and pressure -sensitive luminescent paints in aerodynamics, *Appl. Mech. Rev.*, **50**, pp. 227-246, (1997).
- [5] 西川泰治, 平木敬三 : 蛍光・りん光分析法, p.49, 共立出版, (1987).