

# Eu(TTA)<sub>3</sub>蛍光体とPVB基材を用いた 感温塗料の温度依存性

坂口 勝次\*

Temperature Dependency of a Temperature Sensitive Paint  
Made of Eu(TTA)<sub>3</sub> Phosphor and PVB Binder

Katsuji SAKAGUCHI\*

## ABSTRACT

The characteristics of a temperature sensitive paint (TSP) were investigated experimentally. The tested TSP was made of Eu(TTA)<sub>3</sub> phosphor which is a chelate compound and PVB binder. The phosphor of the TSP coated on the one side surface of tested foil was excited by UV light. The fluorescent image was taken by a CCD color camera under the constant condition to process with digitizing the image, while the back surface temperature on the TSP coated foil was measured by using a radiation thermometer as the temperature on the fluorescence. The binder, the surface temperature, the concentration of phosphor, the paint film thickness and UV light intensity were changed in the range of PVB300-1000, 15-90°C, 5-50 wt% and 3-12 μm and 50-350 μW/cm<sup>2</sup>, respectively. As the result, these parametric effects on the temperature dependency of the TSP were found out and the stable performance of the TSP made of PVB300 binder was confirmed.

キーワード：塗料，蛍光体，画像処理，温度計測，温度依存性

**Keywords** : Paint, Phosphor, Digital image processing, Temperature measurement, Temperature dependency

## 1. 緒言

温度計測技術の進展はめざましく、従来工業的によく用いられる接触式温度計測法である熱電対や抵抗温度計、非接触式温度計測法のひとつである放射温度計をはじめ、最近では感温液晶法など画像処理を用いた非接触による温度の定量的二次元分布計測法の研究開発が行われ、赤外線カメラを用いたサーモグラフィなど一部実用化に成功している。さらに、温度の二次元分布計測法に関して、測定精度、空間分解能および応答特性の向上とともに、流体における温度計測では、流速などの物理量との同時計測に関する要望も高くなっている。

蛍光体の感温性（温度消光）を利用する感温塗料

（Temperature Sensitive Paint, 以下、TSPと呼ぶ）を用いた方法は、壁面温度の二次元分布計測法のひとつであり、画像計測技術の向上とともに温度の定量的計測が可能となりつつある[1-6]。この方法は、画像処理が簡単で、空間分解能の向上が可能であり、計測システムのコストも比較的低いという特長を有するが、蛍光体や塗料基材の種類ならびに塗布方法によって、温度の測定範囲、温度応答性ならびに温度依存性が異なるため、用途によって塗料材料や塗布方法を検討する必要がある[2]。

蛍光体については、その化学組成によって、有機蛍光体、有機金属化合物の蛍光体および無機蛍光体の3種類に大別することができる[7]。特に温度の高い領域の計測では、無機蛍光体が使用されている[5]。

\*機械工学科

本研究では、常温付近での温度計測を想定し、特に蛍光強度が比較的大きく安定性のある有機金属化合物の蛍光体に着目する。

塗料基材の代表例として一般によく用いられるアクリル系樹脂と有機金属化合物の蛍光体を用いたTSPの温度依存性に関する報告がある[1,2,6]。また、温度感度が良好なTSPもいくつか報告されている[2,4]が、温度の著しいヒステリシスを伴う場合があることも報告されている[6]。

蛍光体の温度依存性における塗料基材による著しい変化については、塗料基材における励起光の吸収性または透過性、ガラス転移温度や分子内エネルギー移動過程など、その分子構造によって蛍光体との組成上の相違に影響されるものと考えられる[8]が、不明な点も多い。

本研究では、TSPの実用化に向け、その製作時の塗料溶媒の安全性や環境保護を重視した上で、光学特性、熱特性、接着性等においてアクリル樹脂より優れたものとしてポリビニルブチラールをTSPの塗料基材として採用し、有機金属化合物の蛍光体を用いて作製したTSPの温度依存性について実験的に調べた。

## 2. 測定原理

TSPを用いた壁面温度分布の測定は、TSP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）の強度が温度に依存するというTSP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[9]。

蛍光体の蛍光強度：I は、Lambert-Beer の法則より、次式のように表される。

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

ここで、 $I_e$ ：蛍光体に照射された励起光強度、 $\phi_f$ ：蛍光量子収率、 $\epsilon$ ：吸光係数、 $c$ ：蛍光体濃度および  $d$ ：吸収層厚さであり、 $\epsilon c d$  は吸光度[-]である。

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： $I_e$ 、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： $T_0$ における蛍光強度： $I_0$ および蛍光量子収率： $\phi_{f0}$ を用いると、

$$I(T)/I_0(T_0) = \phi_f(T)/\phi_{f0}(T_0) \quad \dots \dots (2)$$

となる。

したがって、相対蛍光強度： $I/I_0$ と温度： $T$ の相関および基準蛍光強度： $I_0$ が既知であれば、TSP塗布面の蛍光強度分布： $I$ を測定することによって、その塗布面の温度分布を求めることができる。

## 3. 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置は文献[6]と同じ実験装置を用いた。実験装置の概略については文献[6]で述べてあるので、ここではその詳細を省略する。

所定の濃度の蛍光体とPVB基材を溶媒エタノールを用いて調合して作製したTSPを、テストピース（SUS-304の金属箔、肉厚 20  $\mu$ m）の片面に均一に噴霧塗布し、表面温度を所定の温度に一定に保った状態で、画像計測ならびに温度計測を行った。

CCDカラーカメラによって撮像された蛍光画像は、画像処理用パーソナルコンピュータ（CPU：Pentium III 550 MHz）に内蔵した画像入力ボード（㈱フォトン製、FDM-PCI III、640×480画素、RGB各 8 bit）を用いて画像を約 150枚連続的に取り込み、そのうち 25枚抽出して平均化処理した。その後、画像はRGBの各成分に分けられ、蛍光の色調が最も強いR成分の画像から蛍光強度：Iを求めた。ここで、平均化処理時の画像においてGおよびB成分はほとんどないことを確認している。また、画像の空間分解能は、1画素あたり 0.28 mm×0.28 mmである。

本研究では金属箔を用いているので、TSP塗布面の裏側温度を放射温度計で測定し、TSP塗布面の表面温度とした。

蛍光体は、希土類元素のキレート化合物の中でも常温付近で温度感度および蛍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)<sub>3</sub>（以下、EuTTAと呼ぶ）を用いた。ここで、EuTTAは中心波長 345 nmの光を強く吸収し、中心波長 612 nmの蛍光を発する[1]。また、蛍光体に対する塗料基材として、本研究では低平均重合度のポリビニルブチラール：PVB300、PVB800およびPVB1000の3種類を用いた。

## 4. 実験条件

本実験において、TSP塗布面の温度を 15  $^{\circ}$ C～90  $^{\circ}$ Cの範囲で変化させた。ここで、本実験では基準温度を 15  $^{\circ}$ Cとし、この温度における蛍光強度を基準蛍光強度とした。

まず、蛍光体の濃度および塗膜厚さを一定として、各PVB基材に関する温度サイクル試験による温度のヒステリシスの結果から、PVB基材を選定した。

つぎに、選定したPVB基材を用いて、蛍光体の重量濃度および塗膜厚さを Table 1 に示すように変化させ、TSPの

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

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

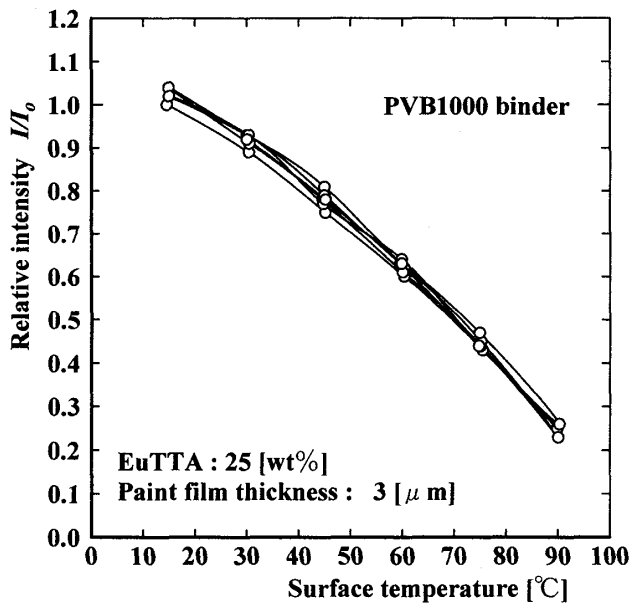


Fig.1 Temperature hysteresis (PVB1000 binder).

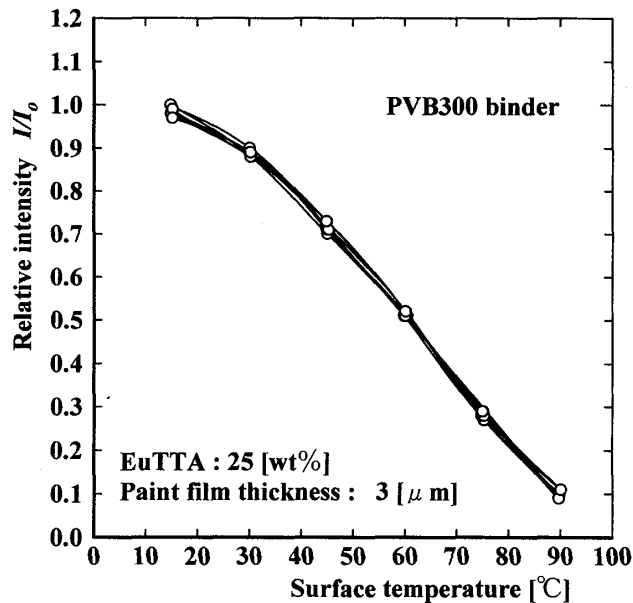


Fig.3 Temperature hysteresis (PVB300 binder).

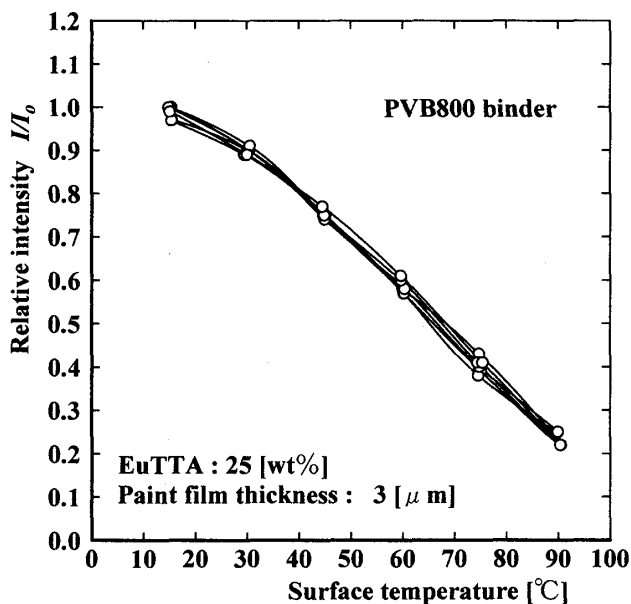


Fig.2 Temperature hysteresis (PVB800 binder).

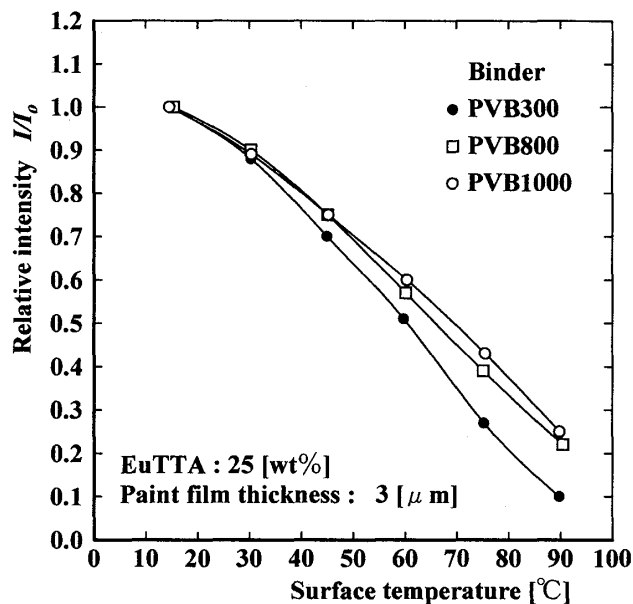


Fig.4 Temperature Dependency.

温度依存性への影響等を調べた。

また、励起光強度 ( $50 \mu \text{W}/\text{cm}^2 \sim 350 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ ) による基準蛍光強度 :  $I_0$  の変化も調べた。

## 5. 実験結果および考察

### 5. 1 PVB基材による温度依存性への影響

蛍光体濃度を 25.0 wt%, 塗膜厚さを  $3 \mu \text{m}$  一定として、各PVB基材を用いて作製したTSPの温度サイクル試験を行った結果を Fig.1~3 に示す。実験中は一定の励起光 ( $50 \mu \text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$ ) を照射した。また、試験時間は約 60 min/cycle, 各設定表面温度の保持時間は約 120 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 :  $I/I_0$  の温度依存性に関して、すべての図にお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 (サーマルクエンチング) による温度依存性を示している。

平均重合度の相違によるPVB基材の温度のヒステリシスは、平均重合度が高くなると顕著に現れているが、平均重合度が低くなると温度のヒステリシスがなくなる傾向にあり、Fig.3 のPVB300基材の場合では、温度依存性における温度サイクルの影響がほとんどなく、非常に安定した温度依存性を示している。

また、これら 3 種類のPVB基材を用いた場合のTSPの温度感度の比較として Fig.4 に示す。ここで、図中の各

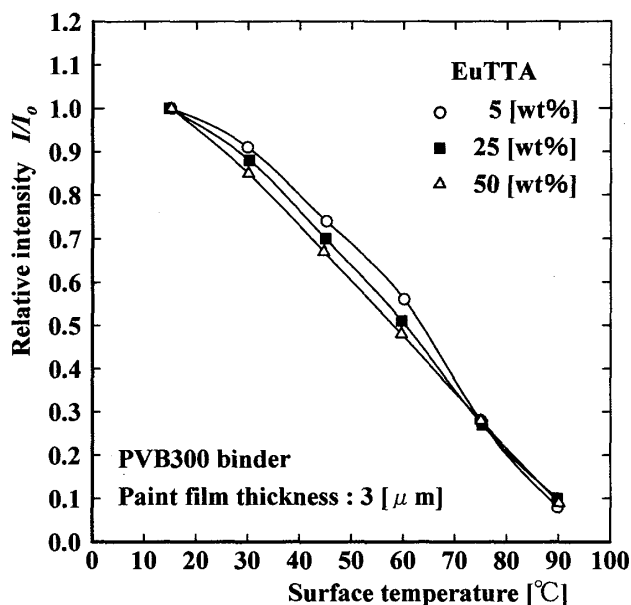


Fig.5 Concentration effect of phosphor on fluorescence.

PVBを基材としたTSPの相対蛍光強度は、温度サイクル試験における最初の昇温時のものである。図より、比較的低温の低い範囲においては、温度感度へのPVB基材の平均重合度による影響はほとんどなく、温度が高くなるにしたがいPVB基材の平均重合度による影響が現れはじめ、特にPVB300の場合では、温度による相対蛍光強度の変化が大きく、TSPの温度感度がPVB基材の中で最も大きくなるのがわかる。

したがって、以上の結果より、本実験の範囲内では、EuTTAを蛍光体として用いたTSPのPVB基材の中でも、低平均重合度のPVB300が最も温度のヒステリシスが少なく、熱的に安定性があり、また、温度感度も最も大きいので、PVB300が最適なPVB基材であることが判明した。

以上の結果に基づき、本研究では、EuTTA蛍光体を用いたTSPの基材としてPVB300を採用し、これを使用した場合の、蛍光体の重量濃度および塗膜厚さの温度依存性への影響、励起光強度と基準蛍光強度の関係および時間的安定性について調べた。

## 5.2 蛍光体濃度の影響

PVB300基材に対するEuTTA蛍光体の重量濃度を変化させた場合のTSPの温度依存性を Fig.5 に示す。ここで、塗膜厚さおよび励起光強度は、それぞれ  $3 \mu\text{m}$  および  $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  である。

TSPの温度依存性は、蛍光体濃度によってその特性が変化し、特に  $75^\circ\text{C}$  以下の温度範囲において、蛍光体濃度の変化による影響が顕著に現れており、蛍光体濃度の増加に伴い、TSPの相対蛍光強度は温度の増加とともに直線的に減少する傾向を示している。

これと関連して、TSPの温度感度についても、蛍光体の

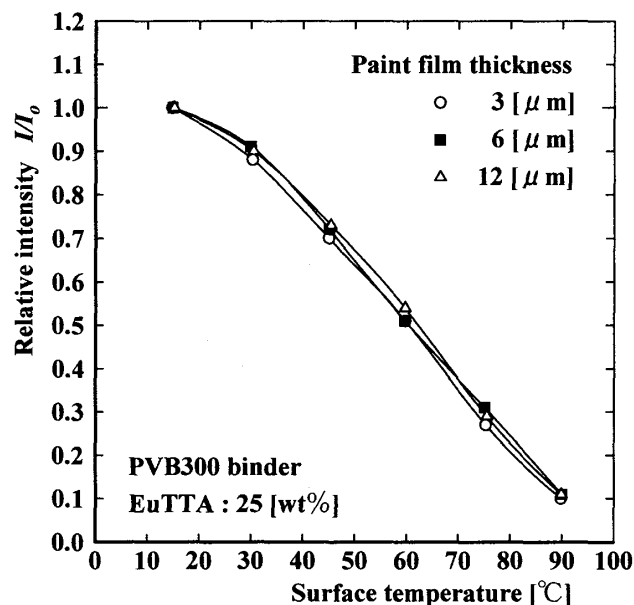


Fig.6 Paint film thickness effect on fluorescence.

濃度の増加に伴い、温度感度が一定に近づいていることがわかる。

## 5.3 塗膜厚さの影響

TSPの塗膜厚さを変化させた場合の温度依存性を Fig.6 に示す。ここで、PVB300基材に対するEuTTA蛍光体の重量濃度および励起光強度は、それぞれ  $25 \text{ wt}\%$  および  $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  である。

TSPの温度依存性および温度感度は、塗膜厚さによる特性の変化は多少現れているが、ほぼ同様な特性を示している。

TSPの温度応答性の向上と材料コストの低減の観点から、塗膜厚さはできるだけ小さくすることが要求される。したがって、本実験範囲内では、TSPの塗膜厚さとして  $3 \mu\text{m}$  が適当であると思われる。

## 5.4 基準蛍光強度と励起光強度の関係

蛍光体濃度、塗膜厚さおよびTSP塗布面の温度が一定であれば、基準蛍光強度  $I_0$  は、励起光強度  $I_e$  のみで表されることが推測され、TSPを用いた温度計測においては重要な因子であり、その特性を把握することが必要不可欠であると考えられる。

PVB300基材を用いたTSPの塗布面に照射する励起光の強度を変化させて実験を行った。その結果として、相対基準蛍光強度  $I_0/I_{or}$  と励起光強度  $I_e$  の関係を Fig.7 に示す。ここで、基準蛍光強度  $I_{or}$  は励起光強度  $I_e = 350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の場合の基準蛍光強度であり、蛍光体濃度、塗膜厚さおよびTSP塗布面温度はそれぞれ  $25.0 \text{ wt}\%$ 、 $3 \mu\text{m}$  および  $15^\circ\text{C}$  (基準温度) 一定である。また、照射する励起光強度のばらつきは  $\pm 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の範囲である。

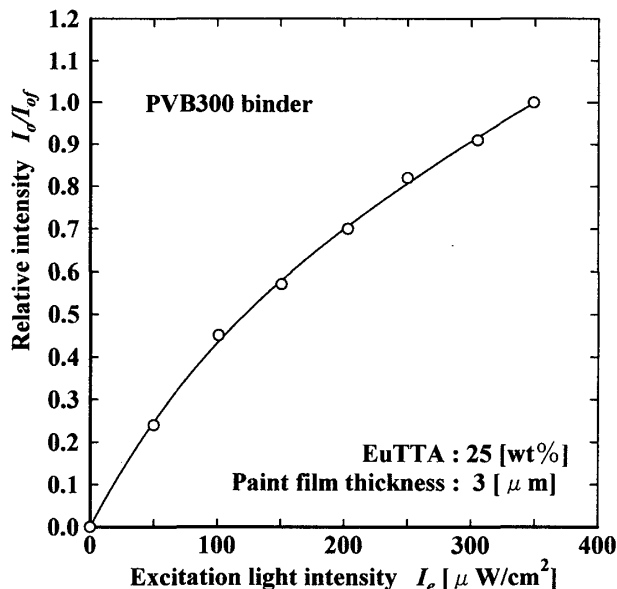


Fig.7 Excitation light effect on fluorescence.

相対基準蛍光強度は励起光強度の増大とともに単調に増加している。

したがって、蛍光体濃度および塗膜厚さが一定であれば、相対基準蛍光強度と励起光強度および相対蛍光強度と温度の両者の関係から、TSP塗布面（温度測定対象面）における励起光強度をあらかじめ知るにより、EuTTA蛍光体とPVB300基材を用いたTSP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測される。この場合、励起光強度の二次元分布の評価が重要であると思われる。

### 5. 5 温度サイクルを伴う時間的安定性

PVB300基材を用いたTSPにおける長時間の温度サイクル試験を行った。そ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、塗膜厚さおよび励起光強度は、それぞれ 25.0 wt%, 3  $\mu\text{m}$  および 50  $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10\%$  一定とした。また、各サイクルの基準温度 15°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基準蛍光強度:  $I_0$  で相対的に表した。温度サイクル試験中の各設定表面温度の保持時間は約 120 秒である。

Fig.8 より、相対蛍光強度の時間的変化はほとんど現れていないことがわかる。ここで、相対蛍光強度の変動は、基準蛍光強度に対し最大 2 %であった。本実験における基準温度および励起光の時間的変動ならびに基準となる温度計測および画像計測における計測誤差を勘案すると、この相対蛍光強度の変動は本実験における測定誤差範囲内と考えられる。

したがって、蛍光強度の絶対値における時間的変化はほとんどなく、PVB300を塗料基材として用いたTSPの場合、本実験範囲内の温度サイクルにおいて優れた時間的

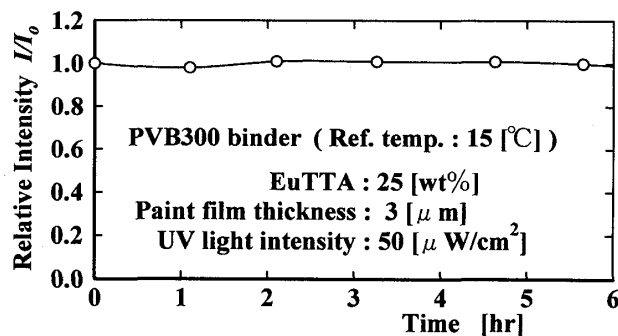


Fig.8 Intensity of fluorescence on the heat cycle testing.

安定性を有することが考えられる。

将来的には、TSPを用いた温度計測法における測定精度の向上のため、実験に関して、励起光の時間的安定性と基準となる温度計測および画像計測上の精度向上が要求されるので、今後検討していく必要があると思われる。

## 6. 結 言

EuTTA蛍光体とPVBを塗料基材として用いたTSPを複製し、温度サイクル試験ならびに蛍光体濃度、塗膜厚さおよび励起光の強度を変化させて実験を行い、おもにTSPの温度依存性への影響について調査し、以下の結果が得られた。

- (1) PVB基材を用いたEuTTAを蛍光体とするTSPにおいて、温度消光現象により、相対蛍光強度は温度の上昇とともに減少する。
- (2) 低平均重合度のPVBの中でも、PVB300基材を用いた場合には、TSPの温度のヒステリシスが最も少なく、温度感度が最も大きい。
- (3) PVB300基材を用いたTSPの温度依存性において、蛍光体濃度の増加に伴い、TSPの相対蛍光強度は温度の増加とともに直線的に減少する傾向を示し、温度感度が一定に近づく。
- (4) PVB300基材を用いたTSPの温度依存性および温度感度への塗膜厚さの影響は多少現れるが、ほぼ同様な特性を有する。
- (5) 相対基準蛍光強度は、本実験範囲内において、励起光強度の増大とともに単調に増加する。
- (6) PVB300基材を用いたTSPは、本実験範囲内の温度サイクルにおいて、優れた時間的安定性を有する。

## 参考文献

- [1] P.Kolodner, J.A.Tyson : Microscopic fluorescent imaging of surface temperature profiles with 0.01°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] 綿貫忠晴, 安田 篤, 更江 渉, 久保田弘敏 : 極超音速風洞における感温塗料を用いた可視化と温度測定, 可視化情報, **19**, pp.9-16, (1999).
- [6] 坂口勝次, 南山龍緒 : 感温蛍光塗料を用いた壁面温度計測, 福山大学工学部紀要, **24**, pp.95-100, (2000).
- [7] C. N. R. Rao, 中川正澄訳 : 紫外・可視スペクトル (第2版) , pp.180-203, 東京化学同人, (1984).
- [8] R. S. Becker, 神田慶也訳 : けい光とりん光, pp.203-224, 東京化学同人, (1980).
- [9] 西川泰治, 平木敬三 : 蛍光・りん光分析法, p.49, 共立出版, (1987).