



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101891978 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200910241348. 9	<i>C09D 133/00</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 11. 30	<i>C09D 163/00</i> (2006. 01)
(71) 申请人 中国航空气动力技术研究院	<i>C09D 167/00</i> (2006. 01)
地址 100074 北京市丰台区 7201 信箱 41 分箱	<i>C09D 161/20</i> (2006. 01)
申请人 中国科学院长春应用化学研究所	<i>C09D 167/08</i> (2006. 01)
	<i>C09D 161/06</i> (2006. 01)
(72) 发明人 毕志献 张洪杰 伍超华 李成宇	<i>G01K 11/20</i> (2006. 01)
刘训华 李睿劬 苏锵	

(74) 专利代理机构 中国航天科技专利中心
11009

代理人 杨虹

(51) Int. Cl.
C09D 5/22 (2006. 01)
C09D 183/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称
双色磷光测温涂料

(57) 摘要

双色磷光测温涂料,包括基质涂料和发光材料,发光材料化学式为 $Sr_{2-x}CeO_4:xEu^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$),发光材料的质量百分比为 3~70%,基质涂料的质量百分比为 30~97%。双色磷光测温涂料的制备方法,包括发光材料 $Sr_{2-x}CeO_4:xEu^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$) 的制备、粉碎、水洗和无水乙醇洗后烘干及将发光材料 $Sr_{2-x}CeO_4:xEu^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$) 与基质涂料混合制成双色磷光测温涂料。本发明采用发光材料 $Sr_{2-x}CeO_4:xEu^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$),此发光材料在 20℃至 180℃区间内对温度敏感,20 到 180 摄氏度范围内,随温度变化发光材料发射发蓝光和红光 的比值与温度呈线型关系,能精确的反映温度; 本发明采用能透过波长小于 400 纳米的紫外光的基质涂料,双色磷光测温涂料温度测试的光条件低;本发明双色磷光测温涂料制备方法简单。

CN 101891978 A

1. 双色磷光测温涂料,其特征在於:包括基质涂料和发光材料,发光材料化学式为 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:x\text{Eu}^{3+}$, $x = 0.0001-0.1$,发光材料的质量百分比为 3 ~ 70%,基质涂料的质量百分比为 30 ~ 97%。

2. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的基质涂料为能透过波长小于 400 纳米的紫外光的有机硅体系、聚丙烯酸体系、环氧树脂体系、聚脂体系、氨基树脂体系、醇酸树脂体系或酚醛树脂体系。

3. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.0001 ~ 0.001。

4. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.001 ~ 0.01。

5. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.01 ~ 0.1。

6. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.0004 ~ 0.004。

7. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.0008 ~ 0.007。

8. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.004 ~ 0.04。

9. 根据权利要求 1 所述的双色磷光测温涂料,其特征在於:所述的发光材料的原子比 x 为 0.007 ~ 0.07。

10. 双色磷光测温涂料的制备方法,其特征在於通过以下步骤实现:

第一步,将碳酸锶、氧化铈和氧化铈按原子比 0.0001 ~ 0.1 的比例称量,混合均匀后,在不低于 1000°C 温度下反应至少 10 小时,制得 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 块状发光材料;

第二步,将发光材料 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 的块料通过颚式破碎机粗碎后,再通过球磨机研磨成细粉,过 250 目筛;

第三步,过筛的 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 粉料经过水洗和无水乙醇洗后,在不低于 200 摄氏度下烘干;

第四步,将烘干的 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 粉料按发光材料质量百分比为 3 ~ 70%,加入的质量百分比为 30 ~ 97% 的基质涂料中,用高速搅拌器搅拌至少 30 分钟,制成均匀双色磷光测温涂料。

双色磷光测温涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于非接触测试温度的新型双色磷光测温涂料与其制备方法,属于发光涂料技术领域,应用于磷光测温领域。

背景技术

[0002] 在航空航天领域,随着高速飞行器的发展,气动热力学正在面临一系列急待解决的气动传热问题。诸如,激波与附面层相互干扰引起的分离和漩涡流动;湍流结构;超声速/高超声速绕突起物的流动特性;大迎角三维分离流动等等。在工程热物理传热学领域,强化传热、射流冷却技术、复杂结构中的传热现象等的研究也同样遇到了一些复杂传热问题。对这些复杂现象的研究,需要对热交换过程有全面的了解,掌握大量细致的传热信息数据。传统的测热手段,如热电偶、柱塞热流计、薄膜热流计、零点量热计、水卡等,只能获取某一点的信息。同时,由于测量方法的限制,这些测量手段都很难对模型结构较复杂的区域进行测量,比如,翼身结合部位、突起物根部附近等。因此传统的点测量手段越来越不能适应新的传热研究的要求。因此,迫切需要发展一种全场测量技术,来解决这些学科研究中面临的复杂传热问题。

[0003] 随着当代高科技的飞速发展,尤其是计算机技术、近代光学技术、数字信息和图像处理技术的迅猛发展,为全场测量技术提供了契机。近些年来,尤其在温度测量领域中,各种面测量技术都相继出现,如:红外热像仪、温度敏感涂层(TSP)、磷光热图等。TSP测量过程中相角影响较大,红外测量依赖于表面发射率、物体的谱特性和环境温度。磷光体测温则不存在这些问题,还具有特有的一些优点:

[0004] 1、属于非接触式测量方法。这是所有面测量技术所共有的特点。磷光体喷涂于模型表面大概形成15-25 μm 的膜层,不会改变模型的几何外形,也不会对流动场产生干扰影响;

[0005] 2、模型制造实验和数据处理的周期都较短且相对廉价,可以迅速制成复杂外形模型;

[0006] 3、使用单一的一张图片记载模型表面热图,实验和数据处理的周期都要短且相对廉价;

[0007] 4、可与多个热像系统集成,便携、可移动、移动后不需要繁琐的调整和标定。

[0008] 磷光测温技术最早是在1940年代的后期由Eastman Kodak研究的,最近几年在国外得到飞速发展。该技术是建立在发光材料的发光与温度变化成线性关系的基础上的。英国诺丁汉-特伦特大学1998年曾研制了可用到1200 $^{\circ}\text{C}$ 的磷光测温剂。美国田纳西州的ORNL实验室(橡山国家实验室)发展了动态高温磷光热图技术,毫秒级响应时间。NASA Glenn中心2003年报道说,用高温磷光涂层可测表面温度达1500 $^{\circ}\text{C}$ ~1700 $^{\circ}\text{C}$,已作过火箭喷管测温试验。

[0009] 而第一次把磷光热像技术用于脉冲风洞中的表面温度和热传导测量则是McDonnell公司。这是在一个运行时间为50毫秒量级的热射风洞中进行的。Cornell航空

实验室 (CAL) 把这项技术应用于运行时间仅为 5 毫秒的激波风洞, 并取得了较为理想的结果。高超声速转捩在理论上近些年来虽然取得了一些进展, 然而在实际飞行器设计中依然依赖于半经验方法。但是 CFD 和磷光测热技术所进行的全表面热流测量的发展及其综合应用使得在精度有了很大的改善, 而且大大缩减了分析所需时间。

[0010] 整体来说, 用于磷光测温的技术分为单色和双色两种, 单色发光测温基于分析发光涂层的某种波长的发光随温度变化的关系, 而双色发光测温技术基于分析发光涂层的两种不同波长的发光随温度变化的关系。与单色发光测温技术相比, 双色发光测温的测温精确度更高。目前使用的发光测温技术测温温度相应区域较高, 在 100 摄氏度之上才较灵敏。但是在实际使用中往往根据不同的条件需要在不同温度区间敏感的发光涂层, 如室温时对温度敏感的涂层。

[0011] 本发明提供了一种发射发蓝光和红光的、从 20°C 至 180°C 区间内对温度敏感的涂料, 该涂料由发光材料 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$) 和与能透过波长小于 400 纳米的紫外光的基质涂料共同组成。本发明的涂料在 20°C 至 180°C 区间内蓝光和红光的发光强度的变化与温度呈线型关系, 能精确的反应 20 至 180°C 范围内温度的变化。

发明内容

[0012] 本发明的技术解决问题是: 克服现有技术的不足, 提供一种发射发蓝光和红光的、从 20°C 至 180°C 区间内对温度敏感的双色磷光测温涂料。

[0013] 本发明的技术解决方案是: 双色磷光测温涂料, 包括基质涂料和发光材料, 发光材料化学式为 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$, $x = 0.0001-0.1$, 发光材料的质量百分比为 3 ~ 70%, 基质涂料的质量百分比为 30 ~ 97%。

[0014] 所述的基质涂料为能透过波长小于 400 纳米的紫外光的有机硅体系、聚丙烯酸体系、环氧树脂体系、聚脂体系、氨基树脂体系、醇酸树脂体系或酚醛树脂体系。

[0015] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.0001 ~ 0.001。

[0016] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.001 ~ 0.01。

[0017] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.01 ~ 0.1。

[0018] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.0004 ~ 0.004。

[0019] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.0008 ~ 0.007。

[0020] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.004 ~ 0.04。

[0021] 所述的发光材料的原子比 x 为 0.007 ~ 0.07。

[0022] 双色磷光测温涂料的制备方法, 通过以下步骤实现:

[0023] 第一步, 将碳酸锶、氧化铈和氧化铕按原子比 0.0001-0.1 的比例称量, 混合均匀后, 在不低于 1000°C 温度下反应至少 10 小时, 制得 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 块状发光材料;

[0024] 第二步, 将发光材料 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 的块料通过颚式破碎机粗碎后, 再通过球磨机研磨成细粉, 过 250 目筛;

[0025] 第三步, 过筛的 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 粉料经过水洗和无水乙醇洗后, 在不低于 200 摄氏度下烘干;

[0026] 第四步, 将烘干的 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 粉料按发光材料质量百分比为 3 ~ 70%, 加入的质量百分比为 30 ~ 97% 的基质涂料中, 用高速搅拌器搅拌至少 30 分钟, 制成均匀双色磷光

测温涂料。

[0027] 本发明与现有技术相比有益效果为：

[0028] (1) 本发明采用发光材料 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$)，此发光材料在 20°C 至 180°C 区间内对温度敏感，20 到 180 摄氏度范围内，随温度变化发光材料发射发蓝光和红光的比值与温度呈线型关系，能精确的反映温度；

[0029] (2) 本发明采用能透过波长小于 400 纳米的紫外光的基质涂料，双色磷光测温涂料温度测试的光条件低；

[0030] (3) 本发明双色磷光测温涂料制备方法简单；

[0031] (4) 本发明能精确测量 20 到 180 摄氏度范围内物体的温度，具有较好的经济效益。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明实施例 5 在用发射波长是 365 纳米的紫外灯激发时不同温度下的发光光谱图；

[0033] 图 2 为本发明实施例 5 不同温度下蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图；

[0034] 图 3 为本发明实施例 14 在用发射波长是 365 纳米的紫外灯激发时不同温度下的发光光谱图；

[0035] 图 4 为本发明实施例 14 不同温度下蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图；

[0036] 图 5 为本发明实施例 23 在用发射波长是 365 纳米的紫外灯激发时不同温度下的发光光谱图；

[0037] 图 6 为本发明实施例 23 不同温度下蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图。

具体实施方式

[0038] 本发明基质涂料和发光材料组成，发光材料化学式为 $\text{Sr}_{2-x}\text{CeO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.0001-0.1$)，发光材料的质量百分比为 3 ~ 70%，当磷光材料含量过低时涂层发光不强；磷光材料含量过高时影响涂层的喷涂质量，同时也造成材料的浪费。基质涂料为能透过波长小于 400 纳米的紫外光的有机硅体系、聚丙烯酸体系、环氧树脂体系、聚脂体系、氨基树脂体系、醇酸树脂体系或酚醛树脂体系，基质涂料的质量百分比为 30 ~ 97%。

[0039] 具体实施例如下表所示：

[0040]

实施 例	发光材料种类	基质涂料种类	发光涂层组成	
			发光材料(克)	基质涂料(克)
1	$\text{Sr}_{1.9999}\text{CeO}_4:0.0001\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	3	97
2	$\text{Sr}_{1.9999}\text{CeO}_4:0.0001\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	40	60
3	$\text{Sr}_{1.9999}\text{CeO}_4:0.0001\text{Eu}^{3+}$	有机硅	70	30
4	$\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	3	97
5	$\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$	氨基树脂	40	60
6	$\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$	醇酸树脂	70	30
7	$\text{Sr}_{1.9992}\text{CeO}_4:0.0008\text{Eu}^{3+}$	酚醛树脂	3	97
8	$\text{Sr}_{1.9992}\text{CeO}_4:0.0008\text{Eu}^{3+}$	聚脂	40	60
9	$\text{Sr}_{1.9992}\text{CeO}_4:0.0008\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	70	30
10	$\text{Sr}_{1.999}\text{CeO}_4:0.001\text{Eu}^{3+}$	有机硅	3	97
11	$\text{Sr}_{1.999}\text{CeO}_4:0.001\text{Eu}^{3+}$	氨基树脂	40	60
12	$\text{Sr}_{1.999}\text{CeO}_4:0.001\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	70	30
13	$\text{Sr}_{1.996}\text{CeO}_4:0.004\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	3	97
14	$\text{Sr}_{1.996}\text{CeO}_4:0.004\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	40	60
15	$\text{Sr}_{1.996}\text{CeO}_4:0.004\text{Eu}^{3+}$	有机硅	70	30
16	$\text{Sr}_{1.993}\text{CeO}_4:0.007\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	3	97
17	$\text{Sr}_{1.993}\text{CeO}_4:0.007\text{Eu}^{3+}$	氨基树脂	40	60
18	$\text{Sr}_{1.993}\text{CeO}_4:0.007\text{Eu}^{3+}$	醇酸树脂	70	30
19	$\text{Sr}_{1.99}\text{CeO}_4:0.01\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	3	97
20	$\text{Sr}_{1.99}\text{CeO}_4:0.01\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	40	60
21	$\text{Sr}_{1.99}\text{CeO}_4:0.01\text{Eu}^{3+}$	有机硅	70	30
22	$\text{Sr}_{1.96}\text{CeO}_4:0.04\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	3	97
23	$\text{Sr}_{1.96}\text{CeO}_4:0.04\text{Eu}^{3+}$	氨基树脂	40	60
24	$\text{Sr}_{1.96}\text{CeO}_4:0.04\text{Eu}^{3+}$	醇酸树脂	70	30
25	$\text{Sr}_{1.93}\text{CeO}_4:0.07\text{Eu}^{3+}$	酚醛树脂	3	97
26	$\text{Sr}_{1.93}\text{CeO}_4:0.07\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	40	60
27	$\text{Sr}_{1.93}\text{CeO}_4:0.07\text{Eu}^{3+}$	环氧树脂	70	30
28	$\text{Sr}_{1.9}\text{CeO}_4:0.1\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	3	97
29	$\text{Sr}_{1.9}\text{CeO}_4:0.1\text{Eu}^{3+}$	聚丙烯酸树脂	40	60
30	$\text{Sr}_{1.9}\text{CeO}_4:0.1\text{Eu}^{3+}$	氨基树脂	70	30

[0041] 仅以实施例 5 为例简要说明一下本发明的制备过程,其余实施例的制备过程原理相同。

[0042] 1、将碳酸锶、氧化铈和氧化铕按原子比 0.0004 的比例称量,混合均匀后,在 1000℃温度下反应 10 小时,制得 $\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$ 块状发光材料。

[0043] 2、将发光材料 $\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$ 的块料通过颚式破碎机粗碎后,再通过球磨机研磨成细粉,过 250 目筛。

[0044] 3、过筛的 $\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$ 粉料经过水洗和无水乙醇洗后,在 200 摄氏度下

烘干。

[0045] 4、将烘干的 $\text{Sr}_{1.9996}\text{CeO}_4:0.0004\text{Eu}^{3+}$ 粉料按发光材料质量百分比为 40%，加入的质量百分比为 60% 的基质涂料中，用高速搅拌器搅拌至少 30 分钟，制成均匀双色磷光测温涂料。

[0046] 5、用喷枪将值得的涂料喷涂于制品表面上，自然干燥后形成发光测温涂层。在 365 纳米紫外灯激发下，测得实施例 5 涂层的 20 ~ 180℃ 不同温度下的发光光谱图如图 1 所示，图 1 显示涂层的主发射波长分别位于蓝色发光的 480 纳米和红色发光的 613 纳米；涂层的蓝色和红色发光的强度都随着温度的增加而下降。不同温度下蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图如图 2 所示，图 2 说明了实施例 5 的蓝光和红光的比值在 20 到 180 摄氏度范围内与温度成线型关系，利用该图来测试温度，图 2 是实施例 5 的工作曲线。

[0047] 与实施例 5 在同一数量级的实施例 1 ~ 9 的不同温度下的发光光谱图和蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图与图 1、2 类似。

[0048] 图 3、4 是实施例 14 的不同温度下的发光光谱图和蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图，图 3、4 所表示的内容与图 1、2 相似。与实施例 14 在同一数量级的实施例 10 ~ 18 的不同温度下的发光光谱图和蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图与图 3、4 类似。

[0049] 图 5、6 是实施例 23 的不同温度下的发光光谱图和蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图，图 5、6 所表示的内容与图 1、2 相似。与实施例 23 在同一数量级的实施例 19 ~ 30 的不同温度下的发光光谱图和蓝光 (410nm-570nm) 与红光 (600nm-680nm) 光谱积分强度的比值关系图与图 5、6 类似。

[0050] 本发明未详细说明部分属本领域技术人员公知常识。

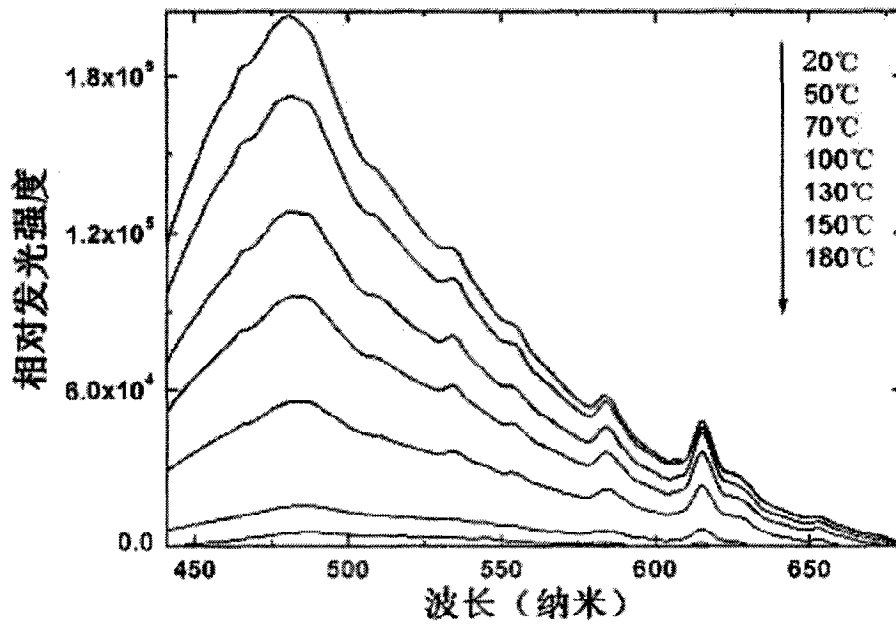


图 1

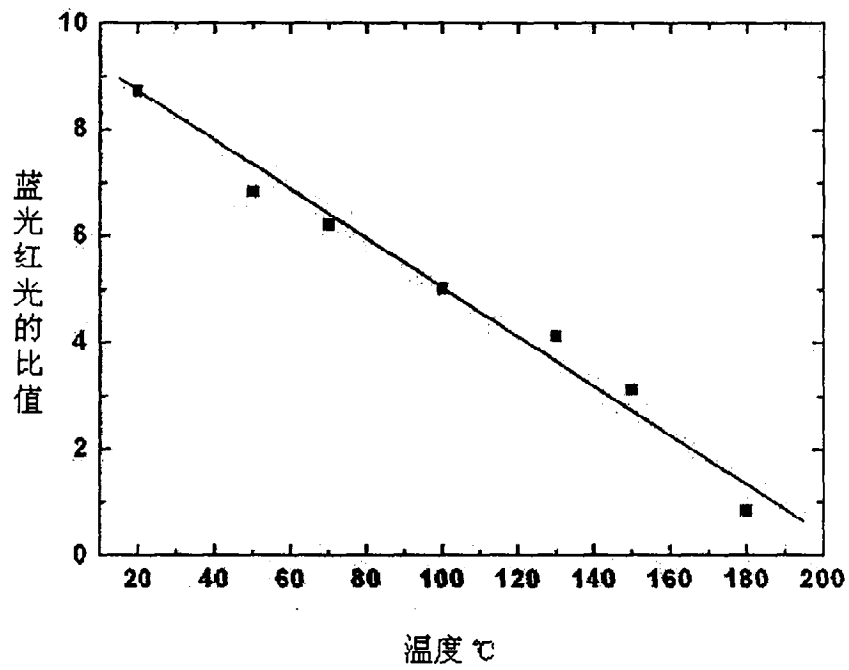


图 2

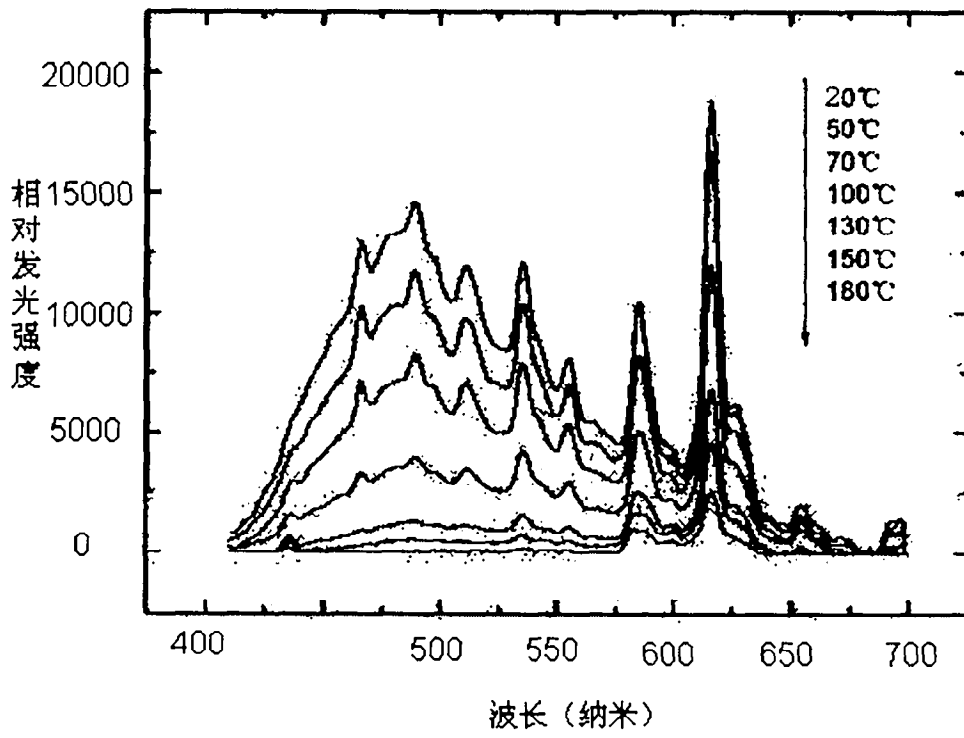


图 3

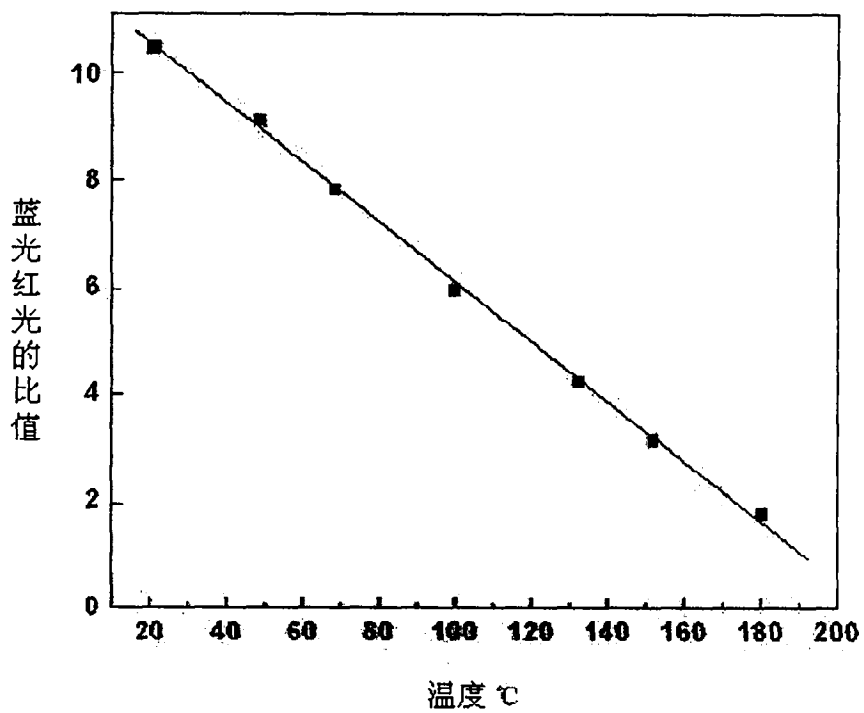


图 4

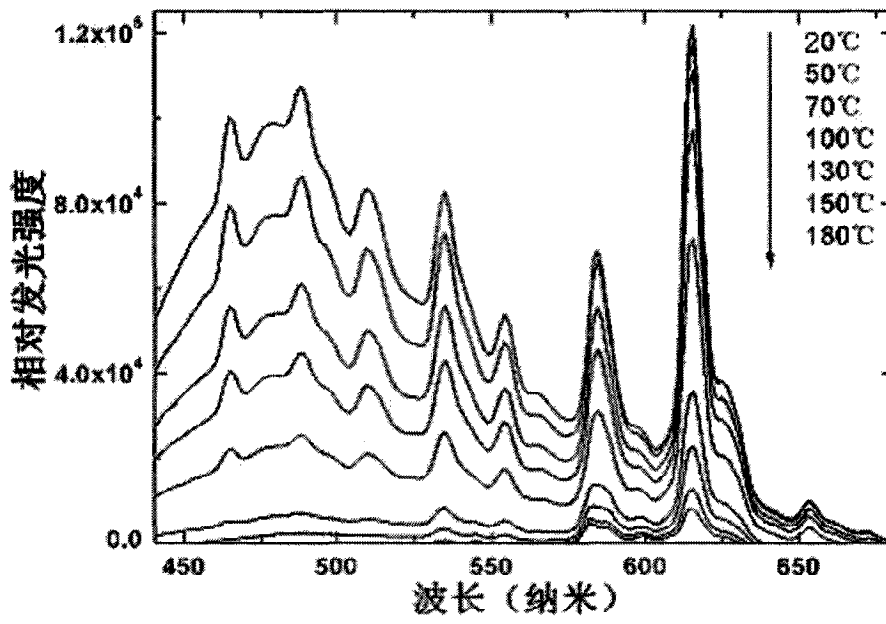


图 5

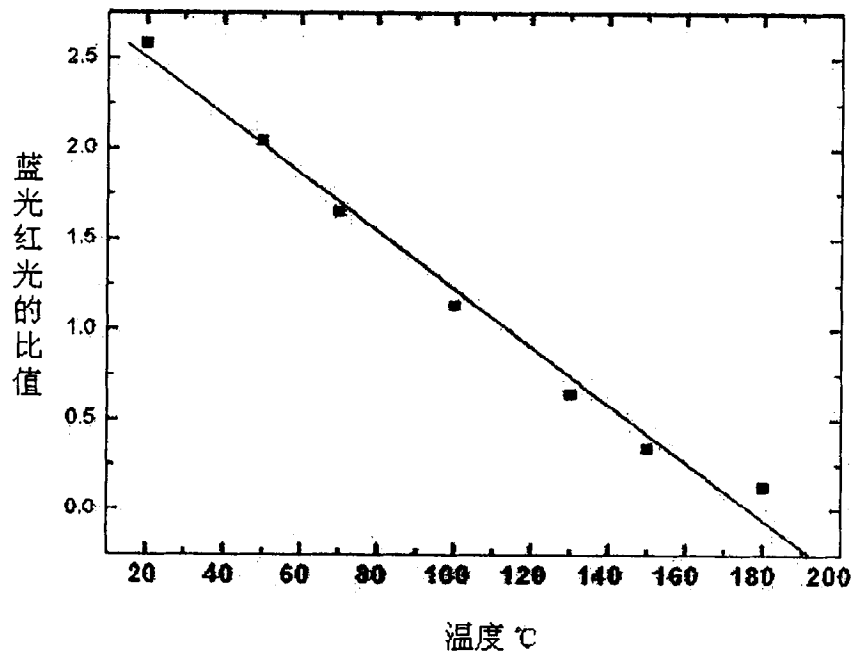


图 6