



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102181195 A

(43) 申请公布日 2011.09.14

(21) 申请号 201110143712.5 *C09D 161/20* (2006.01)
(22) 申请日 2011.05.31 *C09D 167/08* (2006.01)
(71) 申请人 中国航空气动力技术研究院 *C09D 161/06* (2006.01)
地址 100074 北京市丰台区云岗西路 17 号 *G01K 11/20* (2006.01)
申请人 中国科学院长春应用化学研究所
(72) 发明人 李锋 张洪杰 毕志献 李成宇
伍超华 师丽丽 韩曙光 苏锵
李睿劬 刘训华

(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 183/04 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种绿色发光涂料

(57) 摘要

一种绿色发光涂料,包括基质涂料和发光材料,发光材料化学式为 $10CaO \cdot 3Si_2O_7 \cdot Cl_2 : aEu^{2+}$, 原子比 a 取值的范围为 0.001 ~ 1, 基质涂料为能透过波长小于 460 纳米光的涂料,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%。本发明采用发光材料 $10CaO \cdot 3Si_2O_7 \cdot Cl_2 : aEu^{2+}$, 此发光材料 50K 到 300K 温度区间内对温度敏感,随温度变化发光材料发射绿光的强度与温度呈线型关系,能精确的反映 50K 到 300K 温度区间内的温度,能用于 50K 到 300K 温度范围内的磷光测温。

1. 一种绿色发光涂料,其特征在于:包括基质涂料和发光材料,发光材料化学式为 $10\text{Ca}0.3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : a\text{Eu}^{2+}$,原子比 a 取值的范围为 $0.001 \sim 1$,基质涂料为能透过波长小于460纳米光的涂料,发光材料的质量百分比为 $3 \sim 70\%$,基质涂料的质量百分比为 $30 \sim 97\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种绿色发光涂料,其特征在于:所述的基质涂料为有机硅体系、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所述的一种绿色发光涂料,其特征在于:所述的发光材料的原子比 a 取值的范围为 $0.01 \sim 0.5$,发光材料的质量百分比为 $30 \sim 60\%$,基质涂料的质量百分比为 $70 \sim 40\%$ 。

4. 一种绿色发光涂料用于50K至300K温度范围内的磷光测温。

一种绿色发光涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种绿色发光涂料,用于非接触测试温度,属于发光涂料技术领域。

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] 目前使用的磷光测温技术测温温度相应区域较高,在 373K 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磷光涂层,如低温时对温度敏感的涂层。

发明内容

[0011] 本发明的技术解决问题是:克服现有技术的不足,提供一种发射绿光的、从 50K 至 300K 区间内对温度敏感的磷光测温涂料。

[0012] 本发明的技术方案是:一种绿色发光涂料,包括基质涂料和发光材料,发光材料化学式为 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : a\text{Eu}^{2+}$, 原子比 a 取值的范围为 $0.001 \sim 1$, 基质涂料为能透过波长小于 460 纳米光的涂料,发光材料的质量百分比为 $3 \sim 70\%$, 基质涂料的质量百分比为 $30 \sim 97\%$ 。

[0013] 所述的基质涂料为有机硅体系、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。

[0014] 所述的发光材料的原子比 a 取值的范围为 $0.01 \sim 0.5$, 发光材料的质量百分比为 $30 \sim 60\%$, 基质涂料的质量百分比为 $70 \sim 40\%$ 。

[0015] 一种绿色发光涂料用于 50K 至 300K 温度范围内的磷光测温。

[0016] 本发明与现有技术相比有益效果为:

[0017] (1) 本发明采用发光材料 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : a\text{Eu}^{2+}$, 此发光材料 50K 到 300K 温度区间内对温度敏感,随温度变化发光材料发射绿光的强度与温度呈线型关系,能精确的反映 50K 到 300K 温度区间内的温度,能用于 50K 到 300K 温度范围内的磷光测温;

[0018] (2) 本发明采用发光材料的原子比 a 取值的范围为 $0.01 \sim 0.5$, 发光材料的质量百分比为 $30 \sim 60\%$, 基质涂料的质量百分比为 $70 \sim 40\%$ 时,发光强度随温度的变化更快、更敏感,有利于减少温度测量的误差,提高测温精度;

[0019] (3) 本发明的绿色发光涂料能测量较低温度范围物体的温度,方法简单,经济效益好。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明实施例 4 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;

[0021] 图 2 为本发明实施例 1、4、6 发光 (450nm-650nm) 光谱积分强度随温度变化的线性关系图;

[0022] 图 3 为本发明实施例 1 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;

[0023] 图 4 为本发明实施例 6 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。

具体实施方式

[0024] 本发明基质涂料和发光材料组成,发光材料化学式为 $10\text{Ca}0.3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : a\text{Eu}^{2+}$,发光材料的发射峰值为 515 纳米的绿光,原子比 a 取值的范围为 0.001 ~ 1,基质涂料为能透过波长小于 460 纳米光的涂料,基质涂料为有机硅体系、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。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%。当发光材料含量过低时涂层发光不强;发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。

[0025] 通过研究发现二价铕离子能激活的 $10\text{Ca}0.3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2$,得到一种绿色的发光材料。对绿色发光材料进行大量实验和研究发现这种发光材料的发光强度的变化与温度称线型关系。对于此种发光材料,未见报道用于温度测量技术。为此类发光材料能用于测温技术,本发明通过研究这类发光材料的发光与温度的相关特性曲线,发现在 50K 至 300K 温度范围内,450 到 650nm 波长范围内,发光的特性随温度的变化规律是基本一致的,温度越高发光强度越变小。根据这一性质,利用这类发光材料制备的绿色发光涂料可以用于 50K 至 300K 温度区间内物体局部测量和物体表面测量。涂层在使用过程中用波长小于 460 纳米的激发光,使其受激发光。

[0026] 以下结合具体实例来说明本发明,但不以此为限。

[0027] 具体实施例如下表所示:

[0028]

实施 例	发光材料种类	基质涂料 种类	发光涂层组成	
			发光材料质 量(克)	基质涂料质 量(克)
1	$10\text{Ca}0.3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸 树脂	3	97
2	$10\text{Ca}0.3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸 树脂	60	40

[0029]

3	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸树脂	50	50
4	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸树脂	30	70
5	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸树脂	40	60
6	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	聚丙烯酸树脂	70	30
7	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	有机硅	3	97
8	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	有机硅	60	40
9	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	有机硅	50	50
10	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	有机硅	30	70
11	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	有机硅	40	60
12	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	有机硅	70	30
13	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	3	97
14	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	60	40
15	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	50	50
16	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	30	70
17	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	40	60
18	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	氨基树脂	70	30
19	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	3	97
20	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	60	40
21	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	50	50
22	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	30	70
23	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	40	60
24	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	醇酸树脂	70	30
25	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	3	97
26	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	60	40
27	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	50	50
28	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	30	70
29	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	40	60
30	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	环氧树脂	70	30
31	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	3	97
32	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.01\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	60	40
33	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.05\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	50	50
34	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	30	70
35	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.5\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	40	60
36	$10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 1\text{Eu}^{2+}$	酚醛树脂	70	30

[0030] 仅以实施例 4 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。

[0031] (1) 采用传统的高温固相法制备化学式为 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : a\text{Eu}^{2+}$ ($a = 0.1$) 发光材料。

[0032] 原料为氧化钙或加热后可生成氧化钙的碳酸盐、草酸盐、硝酸盐等；二氧化硅，氯化铵，三氧化二铈或合成过程中可生成三氧化二铈的物质。按化学计量比例称量原料，研磨混匀后将原料在还原气氛中于 $900 \sim 1500^\circ\text{C}$ 灼烧 1-20h，出炉冷却，即得到绿色发光材料 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$ 。

[0033] (2) 将块状的红色发光材料 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$ 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，经过水洗、无水乙醇洗后于 200 摄氏度烘干。

[0034] (3) 将烘干的 $10\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}$ 粉料按发光材料质量百分比为 30%，加入的质量百分比为 70% 的聚丙烯酸树脂中，用高速搅拌器搅拌至少 30 分钟，制成均匀的绿色发光涂料。

[0035] (4) 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 4 涂层的 50K ~ 300K 不同温度下的发光光谱图如图 1 所示，从图 1 中可以看出：在 365 纳米紫外灯激发下，该涂料的主发射波长为 515 纳米的绿光；该涂料的发光强度随着温度的增加而下降。图 2 说明了本实施例的发光强度在 50K 到 300K 范围内与温度成线型关系，从图 2 中可以看出，实施例 4 的发光强度随温度的变化比实施例 1、6 更快，更敏感，说明实施例 4 对温度变化的灵敏度要优于实施例 1、6，有利于减少温度测量的误差，提高测温精度。原子比 a 取值的范围为 $0.01 \sim 0.5$ ，发光材料的质量百分比为 30 ~ 60%，基质涂料的质量百分比为 70 ~ 40%，涂层光谱图及光谱积分强度随温度变化图与实施例 4 类似，基质涂料的种类对涂层光谱图及光谱积分强度随温度变化图的影响不大，可忽略不计，下同。

[0036] 图 3、4 为实施例 1 和实施例 6 涂层的不同温度下的发光光谱图，原子比在 0.001 数量级的光谱图和光谱积分强度随温度变化图与实施例 1 类似，原子比在 $0.6 \sim 1$ 的光谱图和光谱积分强度随温度变化图与实施例 6 类似。

[0037] 原子比不变（在 $0.01 \sim 0.5$ 范围内），发光材料质量百分比在 30 ~ 60% 变化时，发光材料越多，涂料的发光强度越高，但光谱积分强度随温度变化的影响很小，表现在图 2 中直线的斜率没有变化。

[0038] 本发明未详细说明部分属本领域技术人员公知常识。

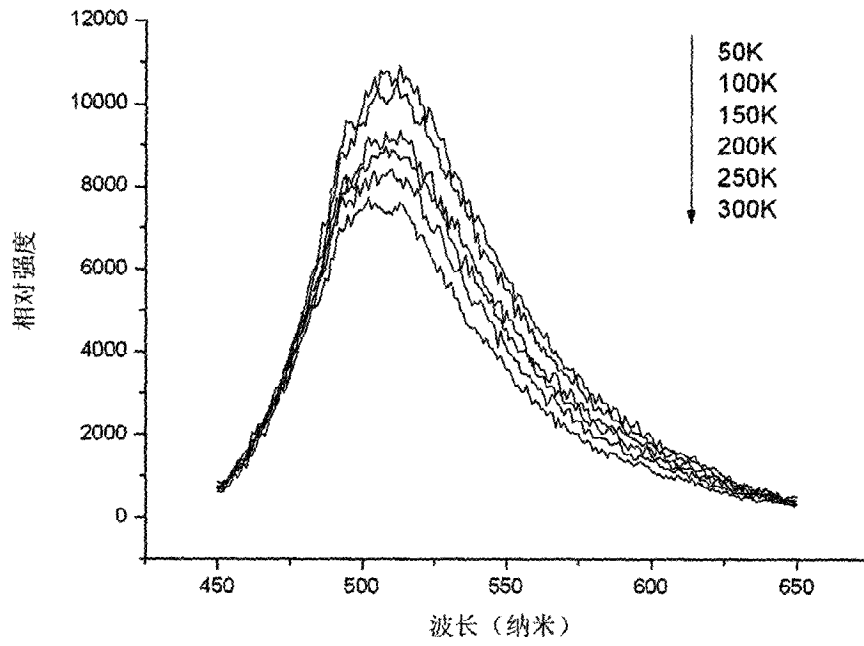


图 1

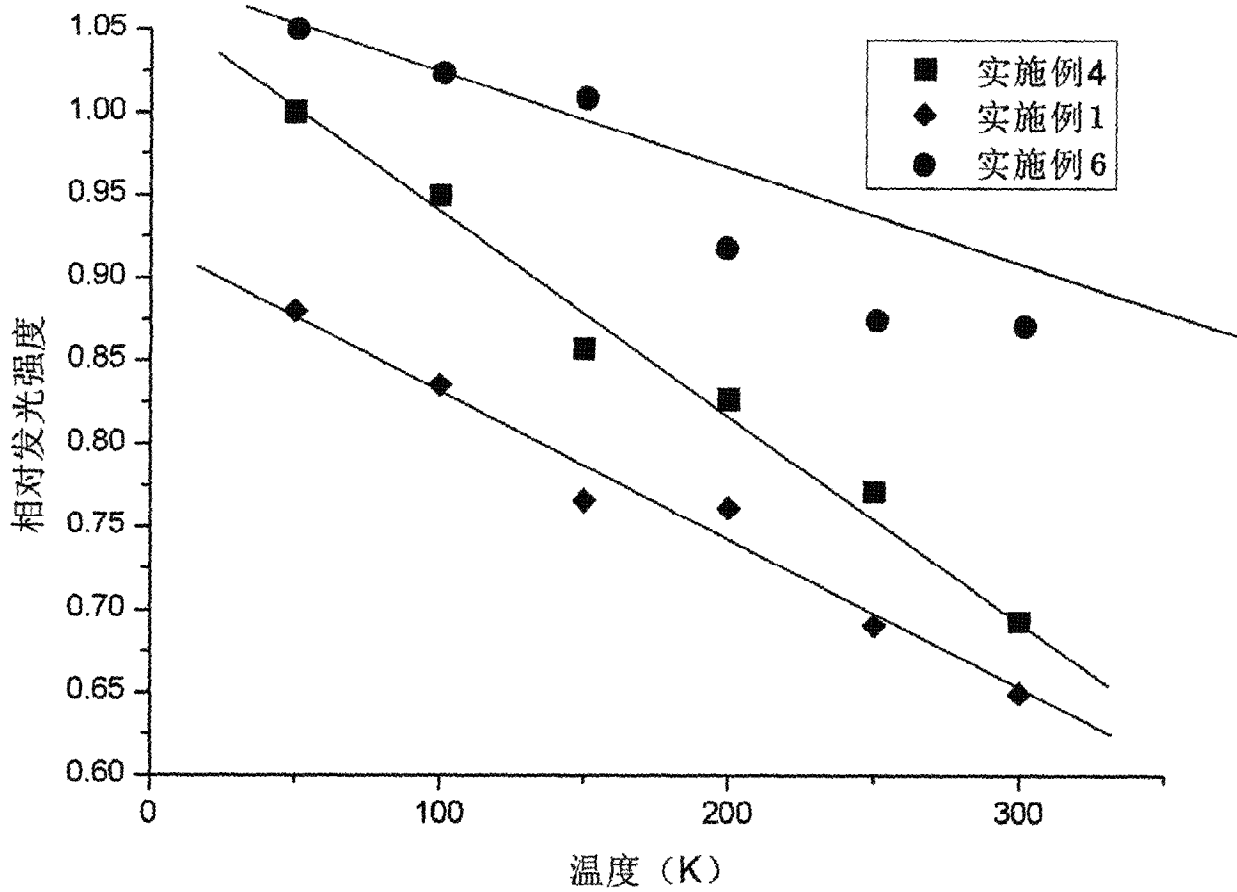


图 2

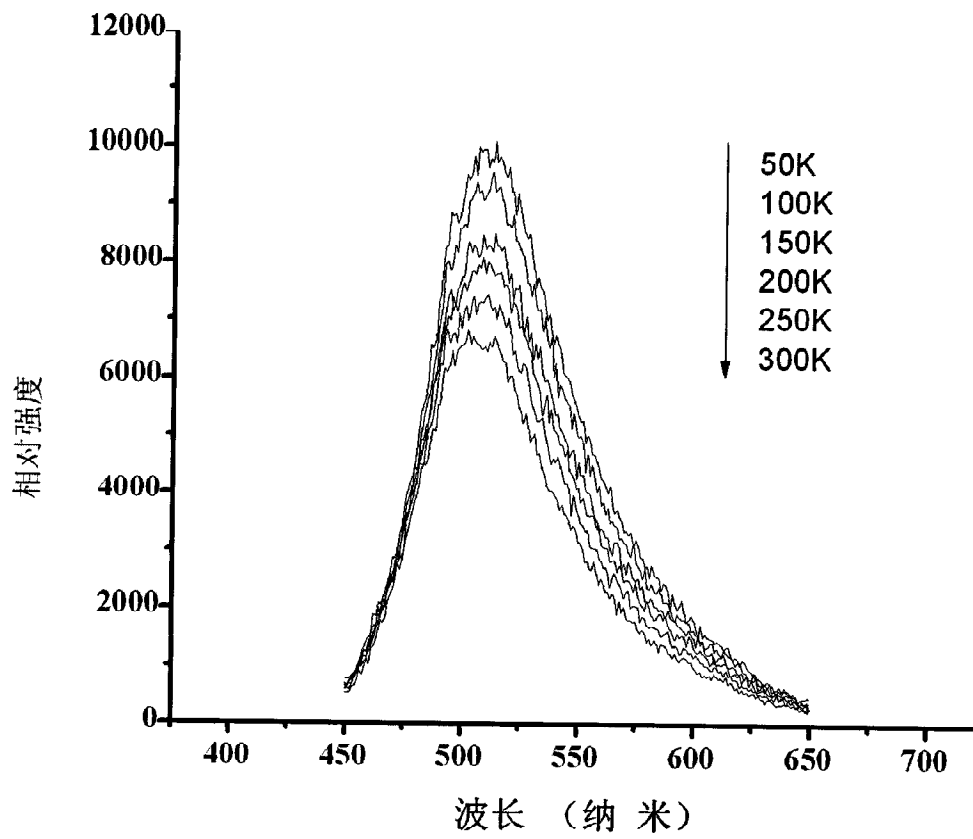


图 3

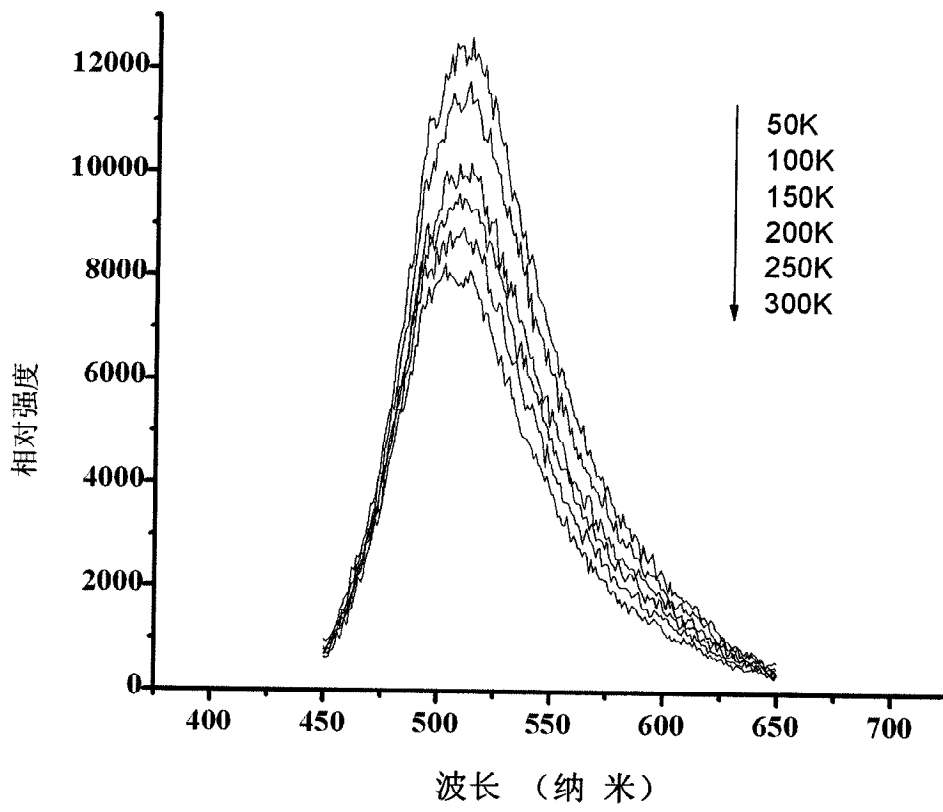


图 4