溶射・溶融法による湿式光センサーの開発に関する基礎的研究*

中村 信 広^{*1}, 生 田 稔 郎^{*2}Fundamental Study on Development of Wet Optical Sensor
by the Thermal Spraying and Melting MethodsNobuhiro NAKAMURA^{*3} and Toshiro IKUTA^{*3} Kinki University Graduate School, Department of Mechanical Engineering Major,
3-4-1, Kowakae Higashi-Osaka 577-0818, Japan

The purpose of this study is to develop high efficient electrodes for the wet optical sensor by the use of various manufacturing processes of the thermal spraying method, the light beam melting method, cooling method and so on. From experimental results, it was clear that the photoeffect characteristics of the remelting electrodes were higher than that of sprayed coating electrodes. Especially, the best film which absorbed the light could be made by the methanol cooling after melting of the spraying deposit.

Key Words: Wet Optical Sensor, Light Beam Melting Method, Photoeffect Characteristics, Methanol Cooling

1. 緒 言

液体中に存在する物理情報を取り出し、計測または制御するには、目的に応じた有効な計測センサーが必要になる。現在までに液体の物理情報を計測できる各種のセンサーが開発され自動化技術の中で多用されている。一連の本研究の中で前報¹⁾では、液中の濁度、温度、流速が測定できる有効な湿式光センサー用の電極を溶射加工法で製作できないかを検討してきた結果、その有効性を明らかにした。

しかし、溶射加工により製作した電極は、溶射条件によって、溶射皮膜の抵抗率及び表面形状などが異なり、湿式光電効果特性に大きく影響を及ぼす。特に、溶射皮膜と基材間に生成される不動態の酸化膜は、湿式光電効果特性の向上を阻害する働きが大きいことが判明した。

そこで本報では、この不動態膜の除去及び溶射皮膜の改善を行うため、各種溶射加工法で製作した溶射電極を光ビーム溶融装置により再溶融加工を行った。その電極の性能特性を調べた結果、溶射電極に比べて湿

式光電効果特性が著しく向上することが確認できたので報告する。

2. 実験装置及び方法

2.1 電極用材料 各種溶射電極に用いる基材は、一辺 10 mm、厚さが 2.0 mm(基材 A と以下略称する)及び 1.0 mm(基材 B と以下略称する)の 2 種類の Ti 板を使用した。溶射粉末は平均粒径が 35.7 μm (溶射粉末 A と以下略称する)と 51.5 μm (溶射粉末 B と以下略称する)の TiO_2 粉末を使用した。2 種類の TiO_2 粉末は図 1 の X 線回折結果に示すように TiO_2 ルチルと Ti_2O_3 の低級酸化物で構成されている。

Fig.1 X-ray diffraction result of spraying powder.

* 原稿受付 1999年6月3日。

^{*1} 正員, 近畿大学大学院(〒577-0818 東大阪市小若江3-4-1)。^{*2} 正員, 近畿大学理工学部。

E-mail: ikuta@mech.kindai.ac.jp

Table 1 Combinations of spraying powder and substrate.

	Substrate	Spraying powder	Symbol
Flame Spraying	A	A	F _{A-A}
	A	B	F _{A-B}
	B	A	F _{B-A}
	B	B	F _{B-B}
Plasma Spraying	A	A	P _{A-A}

Table 2 Conditions of Light beam melting.

Melting method	Light beam irradiation time	Melting atmosphere	Sprayed coating electrodes	Cooling method	Symbol
Light beam melting	10s, 20s, 30s, 40s, 50s, 60s	Air jet	F _{A-A}	Air jet cooling	F _{A-A} LA
				Methanol cooling	F _{A-A} LM
			F _{A-B}	Air jet cooling	F _{A-B} LA
				Methanol cooling	F _{A-B} LM
			F _{B-A}	Air jet cooling	F _{B-A} LA
				Methanol cooling	F _{B-A} LM
			F _{B-B}	Air jet cooling	F _{B-B} LA
				Methanol cooling	F _{B-B} LM
			P _{A-A}	Air jet cooling	P _{A-A} LA
				Methanol cooling	P _{A-A} LM
			—	Air jet cooling	S _A LA
				Methanol cooling	S _A LM
			—	Air jet cooling	S _B LA
				Methanol cooling	S _B LM

2.2 溶射電極 各種溶射電極は、表 1 に示すような溶射粉末と基材の組み合わせで、プラズマ溶射加工法及びフレイム溶射加工法を用いて製作した。

プラズマ溶射加工では、作動ガス：Ar - He，出力：65V - 500A の溶射条件で、フレイム溶射加工の燃料ガスとしては、酸素-アセチレンを用い、酸素ガス圧力：0.34MPa，アセチレンガス圧力：0.098MPa の一定条件のもとでそれぞれ溶射を行った。また、各種溶射加工における溶射距離は 100mm とした。なお、これらの溶射電極は同表に示す略記号で以下記述する。

2.3 再溶融電極 再溶融電極は、光ビーム溶融装置(Xe ランプ光を凹面鏡により一点に集光させて加工を行う非接触型溶融装置)を用いて、溶射電極を表 2 に示

Fig. 2 Experimental apparatus.

(a) Current density - Cell voltage

(b) Current density - Power density

Fig. 3 Comparison of photoeffect characteristics in different manufacturing of electrodes.

すような再溶融加工条件によって製作した。電極の加工プロセスが性能に影響するので、ここでは次の 2 方法を試みた。すなわち、同表に示すように、再溶融加工中に空気ジェット雰囲気中で溶融させる方法、冷却時に空気ジェットによる冷却及びメタノール溶液に急冷する方法で電極を製作した。また、参考として基材のみの場合も同表の加工プロセスに従って製作した。なお、これらの再溶融電極は同表に示す略記号で以下記述する。

2.4 実験装置 各種実験電極の湿式光電効果特性の評価は、図 2 に示すような湿式光電効果特性実験装置を構成して行った。今回は電極特性を調べるのが目的なので、溶液には 1mol/L の H₂SO₄ 水溶液及び 1mol/L の NaOH 水溶液を使用した。これは、海水など PH7.0 前後の水溶液を用いると、PH 値の差が大きい水溶液に比べて、電圧値で 1/100 程度、電流密度値で 1/1000 程度に著しく低下する結果、効果能に確認がしにくいためである。

また、太陽光の代用に Xe ランプ(700W)を使用し、550mm の位置からスリット、レンズで集光させながら電極表面に照射した。このときの電極位置における光照射は約 3200lx である。光照射を行った時(Light 時と以下略称する)と光照射を行わなかった時(Dark 時と以下略称する)の電圧値及び電流密度値を測定して、電圧-電流密度曲線及び出力密度-電流密度曲線をそれぞれ求めた。

Fig.4 Comparison of photoeffect characteristics in different manufacturing of electrodes.

なお、出力密度-電流密度曲線の Light 時と Dark 時における最大出力密度値の差を光電効果として求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 再溶融加工法の効果 再溶融加工法の効果を調べた一例を図 3 及び図 4 に示す。ここで、図 3 は F_{A-A} 電極と $F_{A-A}LA$ 電極の場合を、図 4 は P_{A-A} 電極と $P_{A-A}LA$ 電極の場合をそれぞれ湿式光電効果特性で比較したものである。この結果から、溶射電極に比べて再溶融電極の電圧値、電流密度値及び出力密度値が著しく向上していることがわかる。

これは、再溶融加工によって電極表面が変化したためであると考えられる。そこで、電極表面の結晶状態がどのように変化したのかを調べるために、X 線回折を行った。図 5 にその X 線回折結果を示す。この結果から、再溶融電極の表面では、ルチルで構成していることがわかった。しかし、回折パターンは溶射電極や図 1 に示した溶射粉末の回折パターンとは全く異なっている。これは、ルチルが再溶融加工の高温によって、酸素の脱離と溶解を繰り返しているためであると考えられる^{21, 22)}。また、溶射皮膜と基材間に生成される不動態の酸化膜も、ルチルであるため同様の現象が生じているものと考えられる。このようにルチルから酸素が脱離すると、半導体の特性を示すため⁴⁾、光の取り込みが生じ湿式光電効果特性が向上したのと考えられる。

図 6 は溶射電極と再溶融電極の光電効果をフレーム

Fig.5 X-ray diffraction patterns.

Fig.6 Comparison of photoeffect in different manufacturing of electrodes.

溶射加工法及びプラズマ溶射加工法別にそれぞれ調べたものである。この図において、両溶射加工法ともに再溶融加工を施すと、著しく光電効果が大きくなっている。また、 $F_{A-A}LA$ 電極は $P_{A-A}LA$ 電極の約 3 倍程度の光電効果が得られた。これは図 5 より $F_{A-A}LA$ 電極においてはルチルの回折線が鮮鋭で結晶性が非常に良いが、 $P_{A-A}LA$ 電極においては、ルチルの回折線が弱く結晶性が悪いためであると思われる。このように Light 時及び Dark 時の湿式光電効果特性及び光電効果が高く現れることは、河川や海洋中における物理情報の測定時にアンプが必要なく、直接アナログまたはデジタルで表示できる有効性があり、よりコンパクトなセンサーの製作が可能になるものと思われる。

Fig.7 Effect of light beam irradiation time on maximum power density.

Fig.8 Effect of light beam irradiation time on maximum power density.

3.2 光ビーム照射時間の影響 溶射加工法及び溶射粉末の相違が最大出力密度値に及ぼす影響を光ビーム照射時間別に調べた一例が図 7 及び図 8 である。ここで、図 7 は F_{A-LA} 電極と P_{A-LA} 電極の場合を、図 8 は F_{A-LA} 電極と F_{B-LA} 電極の場合をそれぞれ比較したものである。溶射加工法の相違では、 F_{A-LA} 電極と P_{A-LA}

Fig.9 Comparison of maximum power on substrate thickness by difference the thermal spraying.

(a) Microphotographs of electrode section.

Fig.10 Line analysis of electrodes section by the EPMA.

電極ともに光ビーム照射時間 30s で最大出力密度値は極大値を示めすことがわかった。しかし、 TiO_2 溶射皮膜には酸化に対する保護性がないため⁵⁾、それ以上照射を行うと、基材の Ti 板内部まで酸化が進行し、電極表面からの酸化層が厚くなる結果、電子の移行が妨げられるため、最大出力密度値が低下したものと考えられる。

また、溶射粉末の相違では、 F_{A-LA} 電極において、光ビーム照射時間 30s で最大出力密度値が極大値を示したが、 F_{B-LA} 電極においては、光ビーム照射時間 40s から 50s 付近で最大出力密度値が極大値を示している。これは、溶射粉末 B の平均粒径が溶射粉末 A よりも大きいため、未溶融粒子や気孔が多く存在する溶射皮膜にな

(a) Current density - Cell voltage

(b) Current density - Power density

Fig.11 Effect of different manufacturing method of electrodes on photoeffect characteristics.

(a) Current density - Cell voltage

(b) Current density - Power density

Fig.12 Effect of different manufacturing method of electrodes on photoeffect characteristics.

る結果、熱の伝わりが悪くなり、溶融するまでの時間が長くなったものと考えられる。従って、溶射電極を製作する際に、使用する溶射加工法及び溶射粉末の組み合わせが異なると、再溶融電極の湿式光電効果特性にも大きく影響を及ぼし、各溶射条件における最適な照射時間が存在することを示している。次に、著しい出力密度値の向上が見られた光ビーム照射時間 30s について考察する。

3.3 基材厚さの影響 図 9 は基材厚さの違いが、最大出力密度値に及ぼす影響を溶射加工法別に比較したものである。この図から、すべての電極において、基材 B より基材 A の方が最大出力密度値が高く現れていることがわかる。これは、基材 B は基材が薄いため溶融しやすく、また蒸発量も多くなる結果、電極の表面積が小さくなったためであると考えられる。また、酸素の脱離量を調べるため、各種電極断面について酸素元素の EPMA による線分析を行った。その線分析の結果を図 10 に示す。この結果より、基材 B より基材 A の方が酸素元素 (OK) の強度が低下していることがわかった。これは、基材 A は基材 B に比べ溶融量が多いため、冷却速度が遅く高温状態が長くなる結果、酸素の脱離量が多くなったためであると考えられる。

この考察から基材 A は基材 B に比べより半導体になっているものと推測される。従って、基材厚さは酸素の脱離量に変化を及ぼすため、電極の半導体化に大きく影響を与えることがわかった。このようにルチル半導体は、溶液中で光電効果があり、また電極表面に不動態膜などの生成物ができない⁶⁾ので、湿式光センサー用電極に最も適しており、フレーム溶射加工法と粉末 A 及び基材 A との組み合わせが電極製作に良いことがわかった。

Fig.13 Comparison of photoeffect for electrodes manufactured by difference of the cooling methods.

Fig.14 X ray diffraction patterns.

Fig.15 Anodic polarization curves.

3・4 冷却方法の影響 冷却方法の違いが湿式光電効果特性に及ぼす影響を調べた一例を図 11 及び図 12 に示す。図 11 は F_{B-S}LA 電極と F_{B-S}LM 電極の場合を、図 12 は F_{B-A}LA 電極と F_{B-A}LM 電極の場合をそれぞれ比較したものである。この図から明らかに、メタノール急冷を施すと、電流密度値及び出力密度値が約 2 倍程度向上していることがわかる。

また、光電効果も図 13 に示すように、空気ジェット冷却を施すよりも、メタノール急冷を施した方が向上することがわかる。そこで、メタノール溶液が電極表面にどのような効果を与えているのかを調べるために空気ジェット冷却及びメタノール急冷後の電極表面を X 線回折による分析、1mol/L H₂SO₄ 水溶液中でのアノード電流密度及び抵抗率をそれぞれ測定した。図 14 に X 線回折結果を、図 15 にアノード電流密度の測定結果をそれぞれ示す。これらの結果から、冷却方法の相違による電極表面の結晶状態における変化は見られなかったが、アノード電流密度においては、メタノール急冷を行った電極において著しく流れることが確認された。

これは、溶液と電極間で電子の授受が効率よく行われており、電極表面の物理的性質が変化していることを示している。また、抵抗率は空気ジェット冷却で製作した電極の場合、約 $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ と半導体抵抗値の上限であるが、メタノール急冷を施すと約 $6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ と半導体抵抗値の中程度まで大きく低下した。これは、メタノール溶液の還元作用によって、還元ルチルに変

化したことを示している。この還元ルチルの結晶構造には、酸素イオン空孔の欠陥があり、この欠陥が抵抗率を変化させているものと考えられる⁷⁾。

以上のことから、メタノール急冷によって電極表面の結晶状態が変化しないで物理的性質が改善でき、この冷却方法としては電極の製作に適していることがわかった。なお、ここでは本実験装置の性能上、基材 B の場合のみを図示したが、基材 A の方が、電流密度値及び出力密度値ともに高く現れている。

4. 結 言

- (1) 溶射電極を再溶融加工すると、電極表面のルチルから酸素が脱離及び溶解する結果、半導体の特性を示すため光電効果特性は著しく向上するものと考えられる。
- (2) 溶射電極を製作する際に、使用する溶射加工法及び溶射粉末の組み合わせが異なると、再溶融電極の湿式光電効果特性にも大きく影響を及ぼし、各溶射条件における最適な光ビーム照射時間が存在することがわかった。
- (3) フレーム溶射加工法と粉末 A 及び基材 A との組み合わせが電極の製作に適していることがわかった。
- (4) 光電効果は、フレーム溶射加工法と再溶融加工法の組み合わせを施すと、著しく大きくなることがわかった。
- (5) メタノール急冷は、湿式光電効果特性及び光電効果を向上させ、本実験手法範囲内において最適な冷却方法であることがわかった。

5. 参 考 文 献

- 1) 中村信広, 生田稔郎: 溶射加工法による湿式光センサーの開発に関する基礎的研究, 日本溶射協会誌 33, 4(1996) 40-48
- 2) 蓮井 淳: 新版 溶射工学, 産報出版, (1996) 200.
- 3) 荒田吉明, 大森 明, 御福英史: 高温学会誌 12, (1984) 227.
- 4) 鈴木 明他: 新素材・新材料のすべて-第 2 版-, 日本工業新聞社, (1989) 128-129
- 5) 社団法人日本金属学会; 金属便覧, 丸善株式会社, (1982) 941-944
- 6) 藤嶋 昭他: 電気化学測定法(下), 技報堂出版, (1989) 364
- 7) ファインセラミックス事典編集委員会; ファインセラミックス事典, 技報堂出版株式会社, (1987) 303-325