機能性溶射皮膜の酸素センサへの応用

浦 田 邦 芳*

Application of Functional Ceramic Coating to Oxygen Sensor

Kuniyoshi URATA*

Key Words : Oxygen Sensor, Functional Ceramic Coating, Plasma Spray Technique

1. はじめに

金属表面の保護技術としての溶射は、施工にかなりの技術を要すること、また材料も含めたランニングコストが比較的高いことから、一般に普及するにはいたっていないがロールの耐摩耗、タービン・フィンやスペースシャトルの耐熱コーティングなど、塗装やめっきでは対応できないきびしい条件下での応用に欠かせない技術となっている。また最近では、これまで接合の困難なものとされていた金属とセラミックスの接合、セラミックスの持つ機能特性を生かす機能性溶射の対応など、新しい利用例も実施されているが、溶射の本質は母材に影響を与えず機能を付加させる表面改質技術と言えるだろう。ここではその一例として、溶鋼用消耗型酸素センサへの溶射技術の応用について話を進めたい。

2. 酸素センサの原理

製鋼用酸素センサは、溶鋼中の溶解酸素濃度を酸素濃淡電池を利用して測定するもので、溶鋼の脱酸処理など操業に広く使用されている。1) 式にその電池式を示す。

$M, Po_2(oinFe) / \text{固体電解質} / Po_2(ref), M \cdots 1)$

ここでMはリード、 $O(Po_2)$ は溶解酸素濃度(酸素分圧)、 $Po_2(ref)$ は、基準となる酸素分圧である。この電池の起電力Eは次のネルンストの式により示される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2}{Po_2(ref)} \cdots \cdots \cdots 2)$$

R: ガス定数, F: ファラデ定数, T: 溶鋼温度 (K)

従って、基準となる酸素分圧 $Po_2(ref)$ をその値が既知な金属-金属酸化物の平衡酸素分圧とすれば、起電力Eと温度Tを測定することにより、溶鋼中の酸素量が逆算できる¹⁾。

1. 固体電解質 (安定化ジルコニア)
2. 基準極 (金属-金属酸化物)
3. リード棒 (母材)
4. 部分コーティング (アルミナ)

図1 酸素センサの模式図

3. 溶射を用いた構成とその成果

さて酸素センサは熱電対とともに適当な外装材に組み込まれてプローブとなり、直接溶鋼に浸せきされる。図1 a) は固体電解質にジルコニア焼結体を用いた酸素センサの構造を示す。このジルコニアは直接溶鋼と接触する。そこでジルコニア焼結体は耐熱衝撃性の高い部分安定化したものを用いる必要があり、また溶鋼中で対流などの機械的応力に耐えるために1 mm弱の厚みが必要となる。この2つは電池の熱平衡を大きく左右する因子で、センサの応答性に直接影響を及ぼす^{2,3)}。ジルコニアの安定化度が高いほど、また厚みの薄いほど応答時間が短くなり、プローブ外装材の簡略化などによりコストパフォーマンスは大きくなるのである。図1 b) はプラズマ溶射で構成したニードルセンサである。ブラスト処理したモリブデンリード(φ1.8mm)上にまずクロム/クロミア層(0.2mm)を、次に完全安定化ジルコニア皮膜(0.4 mm)を溶射し、外径は従来の2/3 (3 mm)である。(図2) 溶射皮膜の持つ積層構造は、熱膨張などによる内部応力に対しての緩衝効果が大きく、耐熱衝撃性が高

* 山里エレクトロナイト(株)研究所(〒566 大阪府摂津市南別府町1264-1, 電06-349-2130)
Yamari Electronite Co., Ltd. (1264-1, Minami-befu-cho, Settsu-shi, Osaka 566)

図2 ニードルセンサ

まっているので、完全安定化ジルコニアが使用できる。また母材のモリブデンリッドに機械的強度があるので、ジルコニア皮膜を極力薄くすることが可能となる。図3にはジルコニア皮膜の厚みと応答時間の関係を示している。肉厚 0.4mm までは薄くなるに従って応答時間が短縮されていることが分かる。

4. 表面処理技術からみたニードルセンサ

これまでは、酸素センサの立場から、ニードルセンサの説明をしてきた。つぎに表面処理技術の1つとしての溶射からニードルセンサを見てみたい。

まず第1に径 1.8mm のモリブデン棒上に先端まで含めて、均一な溶射皮膜を構成するためには、溶射フレームの収束、安定性、ムラのない溶射材料の供給、皮膜を均一にするための母材および溶射ガンの移動や溶射角度の調整など人間の観察と自動制御を組み合わせ、溶射という作業としては厳しすぎるくらいの製造管理が必要である。これは特にニードルセンサが表面研磨等の後加工が全く許されない製品であることも関係している。

第2に金属母材上にボンディング効果を持つ下地層を

図3 皮膜厚と応答時間の関係

おき、耐熱・耐摩耗性酸化物皮膜を付けることは、通常のセラミック溶射には欠かせぬものである⁴⁾。しかし、ニードルセンサの場合にはクロム/クロミア層は下地であると同時に酸素濃淡電池の基準酸素分圧を決めるものであり、ジルコニア層は内部のモリブデンリッドや下地層を溶鋼の侵食から守る耐熱皮膜であると同時に酸素イオン伝導体でなければならない。このように溶射皮膜の下地層、耐熱コーティング層にさらに酸素濃淡電池の基準極、酸素濃淡電池の固体電解質という機能が付加されたことが溶射の応用製品としては新しい存在とされるゆえんである。

第3に酸素濃淡電池を応用した化学センサとして用いられる以上、電池反応が安定していることが必要で、溶射材料中に不純物はもちろん、皮膜自身の密性、接着強度に有効なものでも反応を阻害するような成分、例えばチタニア・アルミナなどは厳しく管理されなければならない。ニードルセンサにおける溶射皮膜は“はがれずに付いている”ことよりも“酸素濃淡電池の構成部として安定している”ことのほうが重要であり、こうした成分の混入や組成のばらつきは命取りになってしまうからで、ニードルセンサでは市販の溶射材料を使わず専用の溶射粉末を使用している。

以上の3点をまとめると、材料固有の特性を皮膜特性として安定化させる（機能性溶射）という観点から新しい溶射材料の開発を行い、その材料を使って小さな母材に均一な皮膜を溶射する施工技術を確立することによって、新しい溶射応用製品が誕生したといえる。

5. おわりに

溶射を利用した酸素センサの構成は実は15年以上も前に考案されているが、実用化されたのはほんの数年前の事である。その間、単なる被覆としての溶射皮膜ではなく、機能性皮膜を溶射できる施工方法の進歩があって完成にたどり着いた。現行の溶射技術の応用ではなく、新しい製品を作り出すために半ば強制的に溶射における管理、技術レベルをアップしてきたということである。技術発展の一つの形と言えるのではないだろうか。

最後に、表面技術という題材からはややはずれた内容だったかも知れないが、冶金屋の一つの挑戦だったということでご容赦願いたい。読者諸兄の何かのお役に立てれば幸いである。

(1988-10-17 受理)

文 献

- 1) 後藤; 電気化学, 50, (1) 54 (1982)
- 2) 中村 他; 日本金属学会報, 25, (4), 274 (1986)
- 3) 小坂 他; 鉄と鋼, 69, (14), (1983) S 965
- 4) セラミックコーティング技術; 機総合技術センター (1984)