

# 直接挿入形ジルコニア式酸素計「ZFK8/ZKM」

加藤 修久 (かとう のぶひさ)

宇津木 喜弘 (うつき よしひろ)

乾 貴誌 (いぬい たかし)

特集

## 1 まえがき

酸素センサは、自動車用エンジンの空燃比制御、産業用ボイラ、各種工業炉、ごみ焼却場などの燃焼制御・管理に使用されている。図1に示すように、適正空気比では燃料は完全に燃焼するため、最大の燃焼効率を得られ、NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>の発生量も十分に抑制することができる。そこで、酸素センサを用いて、燃焼排ガスの酸素濃度を測定し、その信号を燃焼機器にフィードバックすることで最適な燃焼制御を行い、燃料使用量を低減することができる。

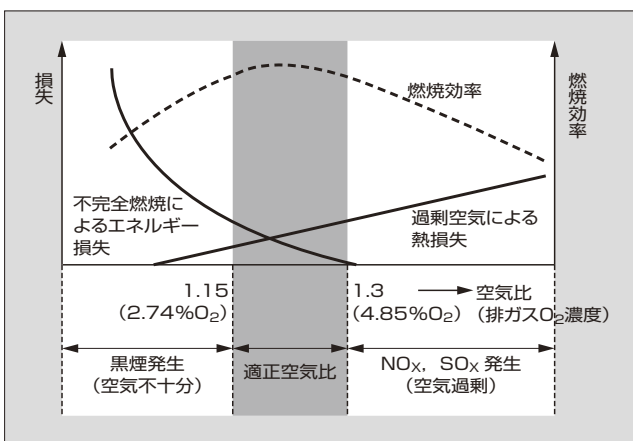
近年のエネルギー問題や環境問題に対して、過酷な環境下でも長期間安定的に使用できることと、煙道などに直接挿入されることによる応答性のよさから、直接挿入形ジルコニア式酸素計の重要性は増している。

これらのニーズを受け、より信頼性の高い直接挿入形ジルコニア式酸素計を開発したので概要を紹介する。

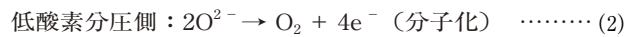
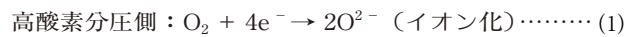
## 2 測定原理

図2に、ジルコニア式酸素センサの測定原理を示す。ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) に、イットリア (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) やカルシア (CaO) を固溶させることにより、安定化ジルコニアが得

図1 空気比と燃焼効率



られる。この安定化ジルコニアは高温にすることで酸素イオン導電性を有する固体電解質の性質を現す。この固体電解質の両面に白金などの電極を形成し、微視的には、固体電解質と電極と酸素の界面（三相界面）で、電気化学反応が生じていると考えられている。それら電極が異なる酸素分圧の環境に置かれた場合、電気化学反応により両電極間に起電力が生じる。この現象は濃淡電池作用と呼ばれている。



発生する起電力  $E$  は、ネルンスト (Nernst) の式により、(3)式のように表せる。

$$E = (RT/4F) \ln(P_H/P_L) \quad \dots\dots (3)$$

$R$  : 気体定数

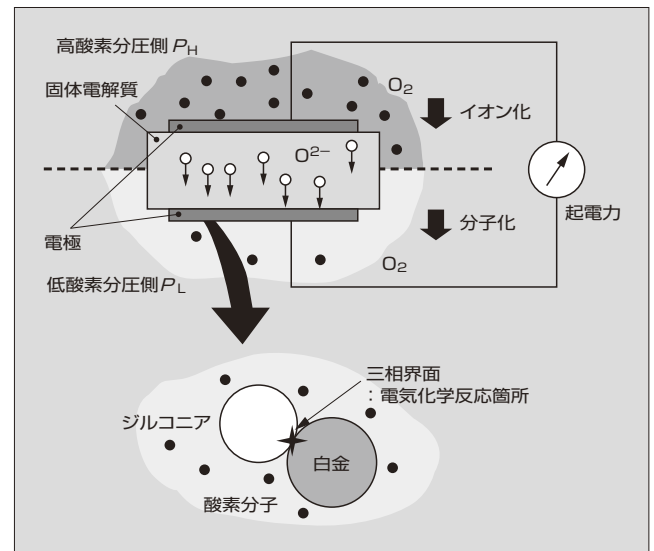
$T$  : 絶対温度

$F$  : ファラデー定数

$P_H, P_L$  : 両電極の酸素分圧

このように、起電力は酸素分圧と温度だけによって決まる簡単な式で表せる。図3に、代表的な温度における酸素

図2 測定原理



加藤 修久

工業用計測器の設計・開発に従事。現在、富士電機システムズ株式会社制御システム本部PIA統括部計測機器技術第二部。



宇津木 喜弘

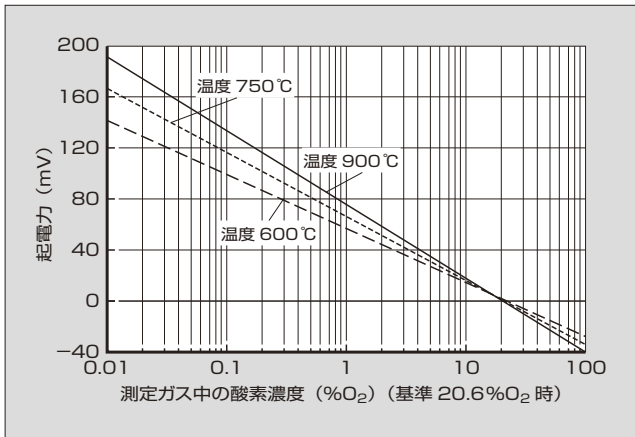
赤外線式ガス分析計の設計・開発に従事。現在、富士電機システムズ株式会社制御システム本部PIA統括部計測機器技術第二部。



乾 貴誌

工業用計測器の研究・開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー株式会社生産技術センター機器技術研究所。環境システム計測制御学会会員。

図3 酸素濃度と起電力の関係



濃度と起電力の関係を示す。

③ 直接挿入形ジルコニア式酸素計の構成と特徴

図4に示すように、直接挿入形ジルコニア式酸素計は、センサ部を有している検出器「ZFK8」と、煙道などに直接挿入されて検出器にガスを導くフローガイドチューブ、センサ制御・信号処理・出力/表示・外部通信を行う変換器「ZKM」から構成され、検出器と変換器はケーブルで連結されている。

検出器とフローガイドチューブに分けることで、検出器先端に装備しているセラミックフィルタの交換が容易にでき、また腐食などによる検出器やフローガイドチューブの交換を個別に行うことができる。さらに、さまざまな煙道の径に対し、フローガイドチューブの長さを変更することにより、容易に対応できる長所もある。

以下に、検出器と変換器の構成と特徴について説明する。

3.1 検出器

図5に、検出器の主要構成部品を示す。酸素センサは、イットリア安定化ジルコニアのタンマン管（試験管型）の閉そく端の内外部に、多孔質白金電極膜が形成されている。温度制御のためにセラミックヒータと熱電対と保温材が搭載されている。

一般的に、燃料には微量の硫黄分が含まれているため燃焼により亜硫酸ガスが生成し、またごみ焼却場などでは塩化水素などのガス成分を含有していることがある。

一方、白金は亜硫酸ガスや塩素などのハロゲンガスで劣化すると、センサ内部抵抗が増加することが知られている。さらに、電源をオン/オフする使用方法や保管方法によっては、ヒートサイクルによって電極膜のはく離などの不具合が生じる可能性もある。

したがって、長期間にわたり安定した起電力を得るためには、電極膜の材質と形成方法が非常に重要な要素となる。そこで、三相界面をより安定的に多く存在させ、かつ電極膜のはく離を避けるために、ジルコニア粉末を含有した白金ペーストを、図6に示すディップコート法で塗布するこ

図4 直接挿入形ジルコニア式酸素計の構成

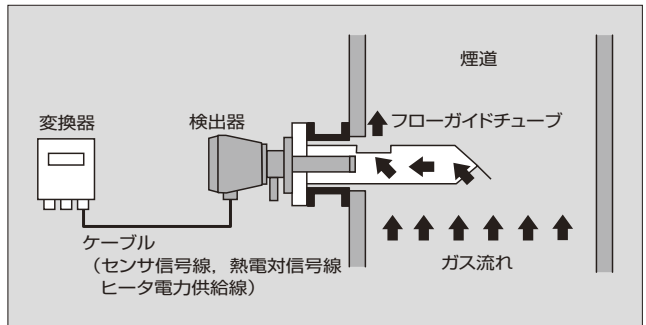


図5 検出器の構成

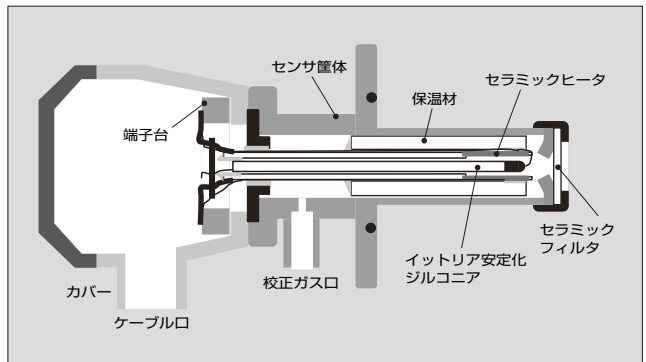
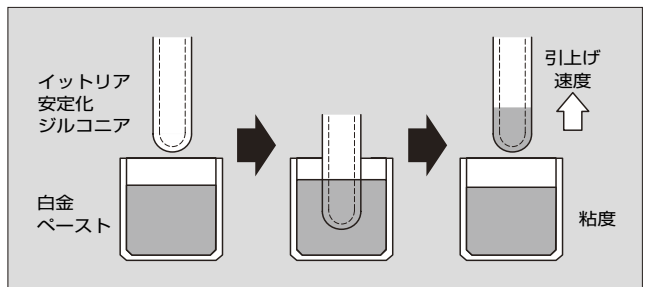


図6 ディップコート法による電極膜塗布方式



とにより、電極膜を均一な多孔質膜にすることができ、信頼性の高いセンサを実現した。ディップコート法を用いた電極膜厚さの主要パラメータは、(4)式で表せるように、引上げ速度と白金ペーストの粘度である。

$$h = K(\mu U / \gamma)^d (\mu U / \rho g)^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

- h : 電極膜厚さ
- μ : ペースト密度
- U : 引上げ速度
- ρ : ペースト密度
- γ : 表面張力
- g : 動加速度
- K, d : 定数

これらのパラメータを最適化することにより、均一な電極膜を実現した。

図7に、センサ内部抵抗を指標とした亜硫酸ガスによる耐食性試験結果を示す。この結果から、ディップコート法で形成した電極膜の場合は、現行方法で形成した電極膜の場合よりも、内部抵抗の増加率が低く抑えられていること

が示されている。

さらに、図8にディップコート法を用いたセンサの急激なヒートサイクル試験(100℃↔850℃, 1,500回)結果を示す。この結果では、電極膜のはく離などの不具合がなく、また内部抵抗の変化も小さく抑えられ、安定した測定が可能である。

上述のように電極膜を改良することで、より信頼性の高く、長期間にわたり安定して測定できる検出器の提供が可能となった。

### 3.2 変換器

変換器は、従来の変換器「ZRY」「ZRM」と電気的な互換性を持たせ、さらに小型・高性能とした。特に、検出器を長期間にわたり安定して使用するために、従来にはない特徴的な二つの機能を搭載している。一つはセンサ診断機能で、もう一つはセンサ復活機能である。それらの機能について詳細を説明する。

#### (1) センサ診断機能

前項で述べたように、電極膜は暴露されるガスの種類により劣化することがあるが、センサ内部抵抗値の変化を検出することにより、その劣化度合いを検知することが可能である。そこで、ゼロ点校正中のセンサ信号が大きい時にセンサ診断を行うことにより、インピーダンス変化を正

確に検出することができ、さらに校正中に実施することで、欠測時間(約3分)を従来と変わりなくすることができた。

#### (2) センサ復活機能

センサ診断機能を用いて、電極膜の劣化が著しいと判定した場合に、センサの復活処理を行う。センサ復活処理は、センサ電極膜に吸着した酸素や劣化させる物質を電気化学的に除去するものであり、具体的には検出器にゼロ点校正ガスを流通させ、センサに交流電流を数分間印加することである。このことにより、センサの内部抵抗が回復し、安定した測定が可能となる。

図9に、亜硫酸ガスに暴露した後に、センサ復活処理を行って、センサ内部抵抗の変化を測定した結果を示す。センサ内部抵抗は回復傾向にあることが分かり、現行品のセンサに対しても大きな効果がある。

#### (3) その他の機能

通信は、RS-232Cを標準装備しており、RS-485またはHART通信もオプションで選択可能とし、ユーザーの要求に対応できるようにした。

自動/手動校正、自動/手動ブローダウン(フローガイドチューブ内のダスト除去のため実施する)も標準仕様として装備している。接点出力は6点、接点入力は3点と多く

図7 亜硫酸ガスによる耐食性試験結果

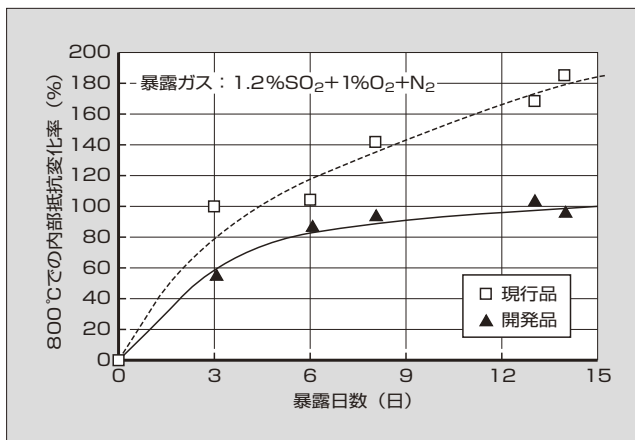


図8 ヒートサイクル試験結果

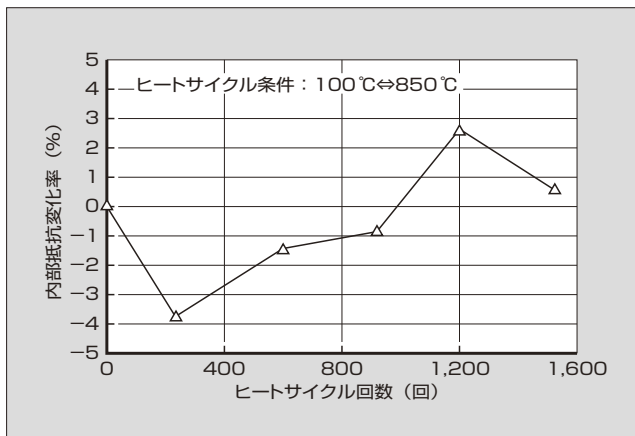


図9 センサ復活処理の効果

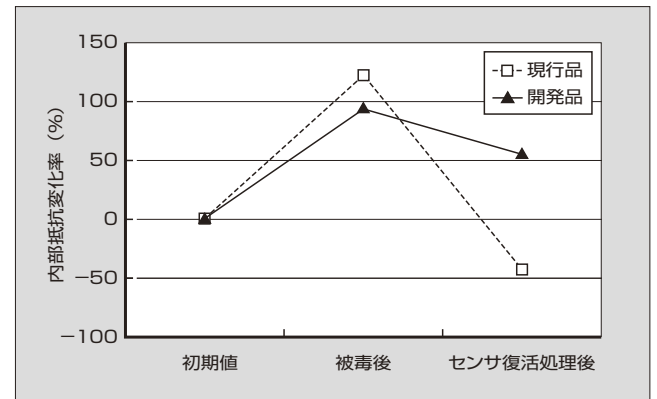


図10 検出器 ZFK8, 変換器 ZKM, フローガイドチューブの外観

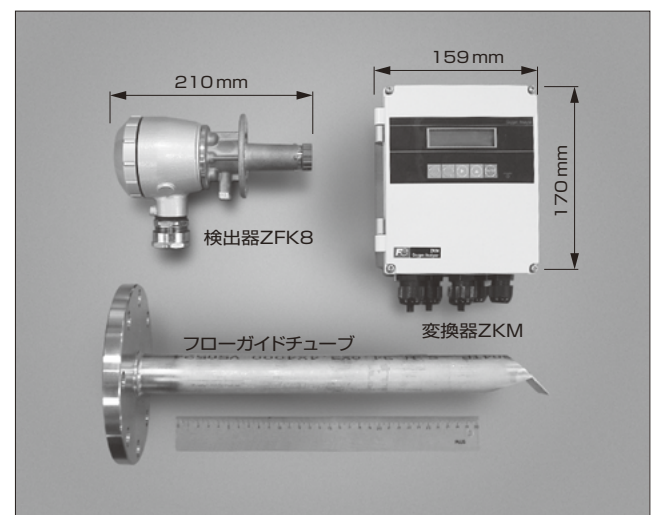


表1 検出器ZFK8と変換器ZKMの組合せの仕様

項目	仕様
測定対象	不燃性ガス中の酸素
測定レンジ	0-2...50%O <sub>2</sub> (1%step)
表示	4桁デジタル (バックライト付液晶)
アナログ出力	DC4-20mA 絶縁, リニア出力
デジタル出力	RS-232C (標準)/RS-485, HART (オプション)
接点入力	3点
接点出力	6点 (1aリレー接点)…校正用接点2点を含む
表示言語	和文, 英文, 中文 (1言語を選択)
直線性	±2%FS
繰返し性	±0.5%FS
90%応答時間	5秒以下 (スパンガスからゼロガスに切り換えて, アナログ出力が90%に到達する時間)
ドリフト	±1%FS/週 (ゼロ点, スパン点とも)
暖機時間	15分
定格電源	AC100V/AC115V, AC200V/AC220V
寸法	ZFK8: 210 (長さ) × 100 (最大径) (mm), ZKM: 159 (W) × 70 (D) × 170 (H) (mm)
質量	ZFK8: 約1.6kg, ZKM: 約2kg

なっており、ユーザーの要求に対応できるようにした。

さらに、ヒータ制御用熱電対の断線検知およびヒータ電源供給を停止する機能や、キーロック機能などの安全性を

考慮した機能も搭載しており、ユーザーが安心して使用できるようにした。

表示言語は、和文、英文、中文のいずれかを選択でき、適用範囲を広げることができた。

#### 4 仕様

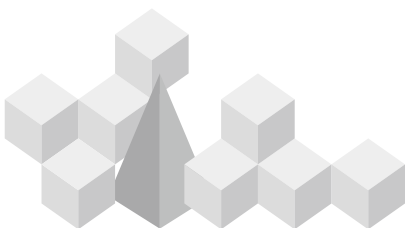
図10に外観を、表1に仕様を示す。

#### 5 あとがき

近年の身近に感じられる環境問題やエネルギー問題から、工業プロセス制御や環境監視などに用いられるガス分析計の必要性和重要性は一段と増す傾向にある。長年にわたり蓄積してきたガス測定技術の高度化と、革新的なガス測定技術の適用により、今後ともユーザーの要求に対応し、早急な対策が求められている上記の二つの問題解決に貢献していく所存である。

#### 参考文献

- (1) 省エネルギーセンター. ガス燃焼の理論と実際. 1995, p.81-140.
- (2) 宗宮重行. ジルコニアセラミック1. 1983, p.109-125.
- (3) 清山哲郎. 化学センサ実用便覧. 1986, p.343-346.





\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。