

潜水器用酸素センサーの試作 (第1報)

富安和徳*1) 鴻田研三*2)

潜水器用酸素センサーの製作を目指した。

目標仕様は圧力1～30 barの下で、酸素分圧0～3 barを90%応答で10 secとすることにした。応答速度および耐圧性は、第1回の試作で、ほぼ目処がついた。しかし、ステップ応答時の特性で、一担ピークに達したのち減衰する現象が現われ、この原因の究明と解決のため、第2回目の試作と実験を行った。カソードの大きさ、形状の異なる四つのセンサーについて、ステップ応答の特性を調べた結果、穴開きカソードのセンサーは、ステップ応答時、応答時間約6 sec、ピーク値と整定値とのずれ約9%で、他に比べすぐれていた。

Characteristics of the Oxygen Sensor for Diving Apparatus

Kazunori Tomiyasu*2, Kenzo Kohda*3

This is an attempt to evaluate the oxygen sensor for diving apparatus.

The final specifications are as follows: under ambient pressure of 1–30 bar, measurement range of oxygen partial pressure of 0–3 bar, and response time (90%) of 10 sec.

For the first trial products, the response time and the pressure resistant almost succeeded.

However, the output curve of the step response have been dumped curve against usually exponential. For example, at the step up response, output increased and reached the peak after about 15 min, and decreased gradually to about 20–50% of the peak value following 30 min.

And, during the second trial, investigations into what caused that curve were made.

To check the above characteristics, investigations on the sensor in regard to various sizes and forms of the cathode were made as follows: the result of the second examination showed a 6 sec response time (90%) and a 9% difference between peak and stable values on the sensor having a cathode with many holes.

*1 潜水技術部

*2 株式会社 北辰電気製作所計測技術部 (元潜水技術部)

*2 Manned Undersea Science and Technology Department

*3 Hokushin Electric Works, Ltd. (Formerly Manned Undersea Science and Technology Department)

1. はじめに

深海潜水で閉式スクーバを使用する予定で調査研究を行い、その一部は既に報告¹⁾した。

外国製閉式スクーバの扱いで、最も苦慮したのは酸素センサの補充であった。それは、酸素センサの寿命が6～12箇月で、購入に数箇月を要し、しかも高価であるため、予備品として確保しておくことができないためである。このことは、昭和46年度から昭和51年度(1971～1976)にかけて行われたシートピアの実験で、SDC^{注1)}、DDC^{注2)}、UWL^{注3)}に使用する酸素センサーでも同様であった。昭和56年度(1981)に完成した300 m潜水用SDC-DDCシステムの使用に際しても同様であろうと思われる。

注1) SDC; Submersible Decompression Chamber
(水中エレベーター)

注2) DDC; Deck Decompression Chamber
(船上減圧室)

注3) UWL; Underwater Laboratory
(海中作業基地)

潜水用酸素センサーの国産品は、二例がみられるが、実用されるに至っていない。需要があまりないのが国産化されない理由の一つと思われる。安価で容易に入手できれば、深海ダイバーの安全上大いに

有効である。これらの理由が、酸素センサーの試作を始めた動機である。

手始めに、当センターで所有していた閉式スクーバのバイオマリン社製CCR-1000型とGE社製バックパックモデル1500用酸素センサー、コメックスプロ社製酸素計AO600型および北辰電機製作所製DO計W280の4機種の特性を調査した。この結果、バイオマリン社の酸素センサーが総合的にすぐれていたため、その構造を参考に表1に示す目標仕様の試作センサーのタイプA、BおよびCを作製した。

応答速度と耐圧性を重要視していたので、A、BおよびCの構造の相違点は、カソードと透過膜付近の構造、均圧用ダイヤフラムの材質および強度であった。

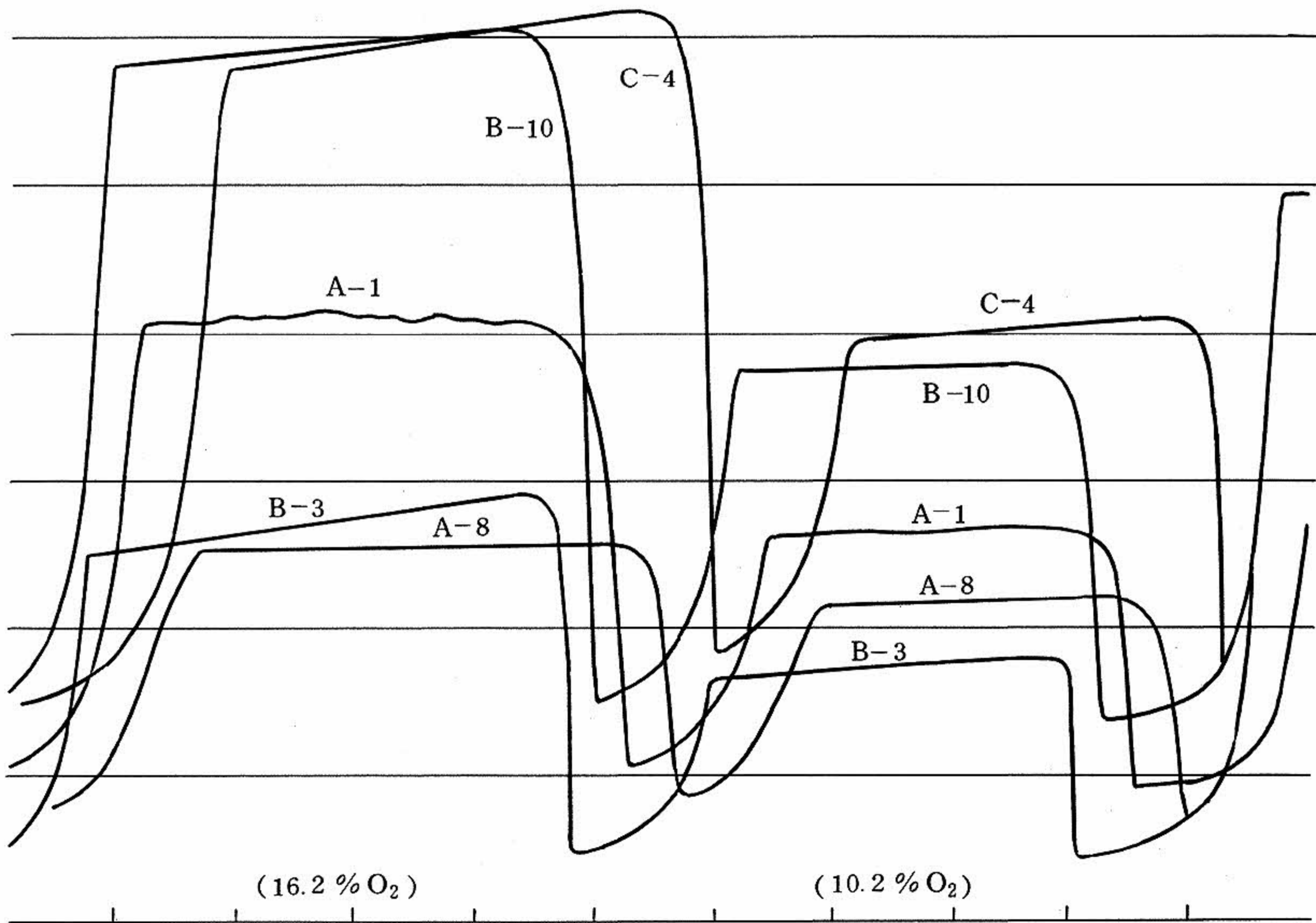
昭和54年度の300 m飽和潜水シミュレーション実験(シードラゴン-IV)では、 P_{O_2} が0～1.8 atmにおいて、いろいろな酸素分圧間における応答特性、高気圧下の呼吸応答試験、および約1箇月高圧曝露期間の出力安定性と減圧期の経時変化の調査、等を行った。

この結果、応答特性調査で、図1に示すようなオーバーシュート曲線が、試作したすべてのセンサーに

表1 試作センサーの目標仕様と条件

Specifications of oxygen sensor and its use conditions

目標仕様 specification	測定方式 type	隔膜-ガルバニセル式 membrane-covered galvano-cell
	感度 sensitivity	2 m bar P_{O_2}
	応答 response	10 sec (90%応答, 時間) (90% response, time)
	測定範囲 measuerment range	0～3 bar P_{O_2}
	再現性 repeatability	± 5 m bar (0.2～1.0 bar P_{O_2})
条件 use condition	使用圧力 pressure	1～30 bar
	使用温度 temperature	-2～40℃
	相対湿度 relative humidity	< 100% RH
	加減圧速度 compression rate	< 20 mH ₂ O/min



← チャート速度 chart speed ; 15 mm/min

記号 symbol	フルスケール full scale (mV)
A - 1	1
A - 8	2
B - 3	5
B - 10	2
C - 4	1

図1 オーバーシュートの例 (8/27 65.0 m)
Example of output dumping

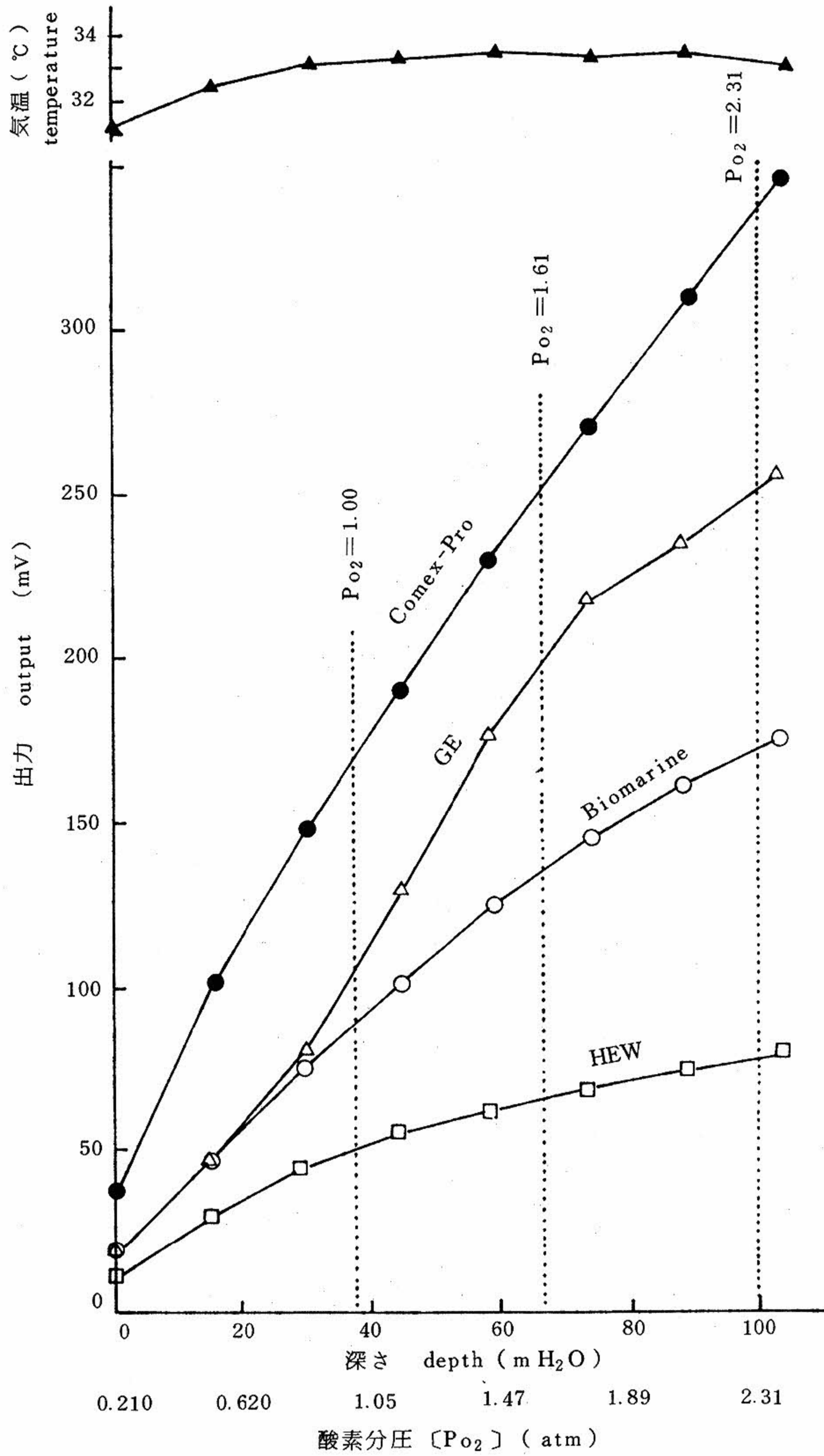


図2 直線性テスト(空気加圧)
Linearity measurement under air compression

現われた。また、31ATAからの減圧末期にかけてすべてのセンサーの出力が異常を示し、センサー内に発生した気泡の影響であることがわかった。

この主な二つの結果のうち、オーバーシュートの状態は酸素センサーの基本的な性能に拘わるものであるから、この現象を解決するため、行った実験の経過を本報告で述べる。

高酸素分圧に対するオーバーシュート（立上り応答では出力の不足を示している）は、前述の外国製酸素センサーにも、現われるかどうか、まだ追試してない。しかし、図2に示す酸素分圧と出力の直線関係から同様の現象が起これると思われる。

2. オーバーシュート様現象の検討

ガルバニ電池式による酸素センサーの測定方法は酸素の還元反応によって電極間に生ずる電荷を検出するものである。

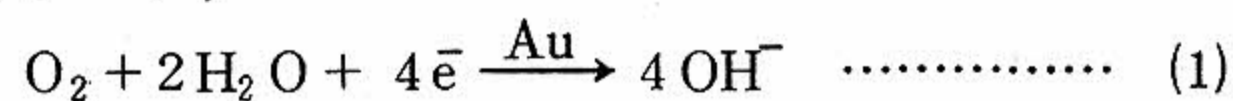
酸素センサーの構造は、電解液槽とその中の陰、陽電極および電解液表面を覆うガス透過性の隔膜で構成され、隔膜を透過した酸素がカソード上で速やかに反応を起こすように、隔膜とカソード間の電解液層は極く薄くしてある。

われわれはカソードに金(Au)、アノードに銅(Cu)、電解液として水酸化カリウム(KOH)、隔膜にはテフロン薄膜を用いて作製した。

試作した酸素センサーを図3に示す。

センサー内では、次の反応が起きている。

カソード；



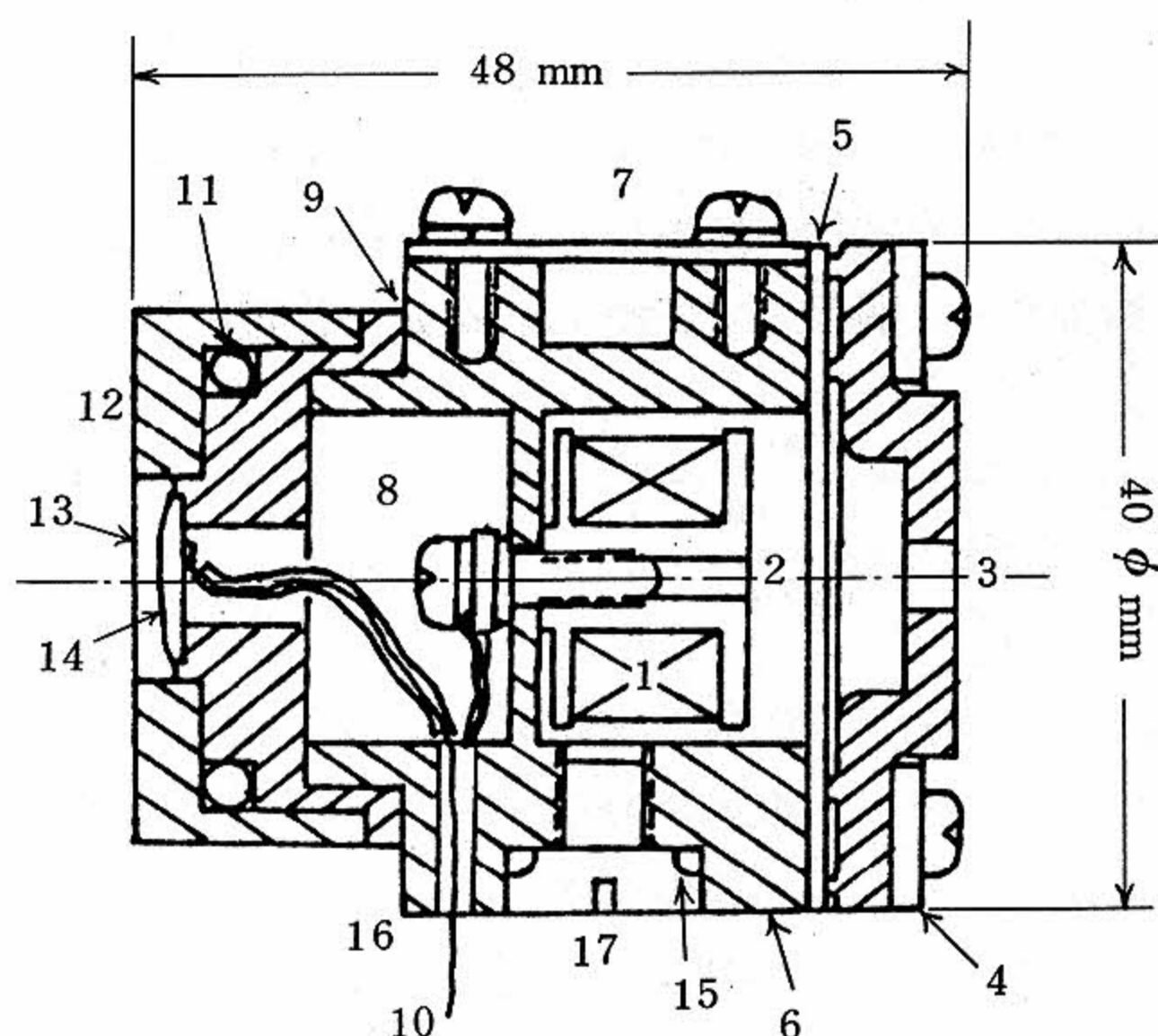
アノード；



酸素センサーは、気体中の酸素をはかるものであるから、電解液中に存在する酸素が反応に関与するのは好ましくない。隔膜を通過した酸素は、カソード上で速やかに反応してしまふとともに、電解液中に溶解した酸素がカソードへ移動しにくい構造であることが必要である。さらに、隔膜の酸素透過量(J_{O_2})は膜の面積(A)、膜の厚さ(x)、膜の透過係数(P)および膜の外側の酸素濃度(C_0)、内側の酸素濃度(C_i)によって決まり、次式が与えられている。

$$J_{\text{O}_2} = P \frac{A}{x} (C_0 - C_i) \quad \text{..... (3)}$$

したがって、膜厚を小さくし、膜とカソード間の



- | | |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1. 無酸素銅線 0.35φmm
copper wire | 2. アノード(無酸素銅)
anode |
| 3. キャップ(塩化ビニル)
end cap | |
| 4. 押えリング(SUS 304 ステンレス鋼)
washer | |
| 5. ダイアフラム(ニトリルゴム, 厚さ 0.3mm)
diaphragm | |
| 6. ボディ(塩化ビニル)
body | 7. クランプ
clamp |
| 8. 内部液(水酸化カリウム)+キレート剤(酒石酸カリウムナトリウム)
electrolyte liquid | |
| 9. 接着(ヒシボンド)
adhesion | |
| 10. 電極リード(径 0.6φmm)付絶縁チューブ
wire | |
| 11. リング(塩化ビニル)
ring | 12. リテーナー(塩化ビニル)
Retainer |
| 13. テフロン膜(厚さ 13μm)
membrane(Teflon) | |
| 14. 金電極(99.9%Au, 厚さ 0.5)
Au-electrode | 15. O-リング
O-ring |
| 16. ポッティング(アラルダット)
padding | 17. プラグ
plug |

図3 センサー構造図

Structure of oxygen sensor

電解液層の厚みを薄くすることが必要である。ここで、酸素センサーの電気出力を酸素分圧計の表示として、直接的に利用したい考えから、われわれはカソードの面積を第一回試作で8mmφおよび10mmφとした。

オーバーシュート様現象は、計測する酸素分圧の濃度に対して、カソード面積が大きいためであると推測し、カソードの面積を小さくしないで、オーバーシュート様現象をなくすにはどうしたらよいか、検討した。

オーバーシュート様現象の原因推論として、次の2点が考えられた。

まず、カソード面上の反応で、OH⁻が生成され、OH⁻の濃度が極部的に上昇することによって電解液中のヘンリー定数が減少し、この結果として、出力が減少する。関係式で表わすと、次式が推定される。

$$i_L = \frac{i_L(a=0)}{1 + \frac{Hm \cdot Dm \cdot a}{He \cdot De \cdot b}} \dots\dots\dots (4)$$

- ここに、 i_L ; 定常電流密度 (出力)
 a ; 電解液層の厚さ
 b ; 隔膜の厚さ
 Dm ; 膜中の拡散係数
 De ; 電解液中の拡散係数
 Hm ; 膜中のヘンリー定数
 He ; 電解液中のヘンリー定数

次に、生成されたOH⁻は、拡散などによって電極表面から液槽へ移動して行き、濃度分布が定常化するまで出力の減少が進行する。カソードを点と仮定し、無限平面上の点で、OH⁻が定量的に湧出しているとき、平面上の濃度分布は次式²⁾で示される。

$$C(r, t) = \frac{Q}{4\pi D} \int_0^t \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \frac{dt}{t} \dots\dots\dots (5)$$

- ここに、 $C(r, t)$; r, t におけるOH⁻の濃度
 r ; 湧出し点からの距離
 t ; 時間
 Q ; 湧出し量
 D ; 拡散定数

平面上の任意の点A(r)のOH⁻は時間とともに上昇し、飽和値に近づく。このとき、出力は(4)式が関与する。現実では、作用平面が有限であり、しかも、カソードの面積が作用平面の大部分を占めているので、OH⁻の濃度上昇が急速に起こり、しかも拡散が小さいと考えられる。

以上のことから、生成されるOH⁻の濃度上昇に伴う酸素の溶解量の減少と、OH⁻の拡散の遅延がオーバーシュート様現象に関与していると思われるので、これを確認すること、さらに、その現象から免れることを目標に、表2に示す4型式の第二回試作センサーを製作した。

3. 実験方法

ガルバニセル式の酸素センサーは、酸素分圧に比例し、環境の圧力に影響されないため、大気圧下で行うことにした。したがって、1ATAを越える酸素分圧の試験は行えないが、オーバーシュート様現象をみるには、ステップ応答時の酸素分圧の差圧1ATAは、十分な大きさである。

装置は図4に示すように、6箇のセンサーに酸素、または空気を0.6ℓ/min送気し、そのときの応答過渡出力をペンレコーダーで90~120min記録した。

室内空気曝露に100%の酸素を送気した時が立上り、100%酸素送気から乾燥空気に送気をかえたと

表2 試験用センサーの寸法
 Sizes of oxygen sensor for test

型 type	カソード形 form of cathode	カ ソ ー ド cathode			アノード面積 カソード面積 の比 rate of anode to cathode area
		寸 法 size (∅mm)	表 面 積 surface area (cm ²)	辺 間 最 大 距 離 (mm)	
D	曲 面 円	6	0.28	6	104.7
E	同 上	10	0.79	10	37.1
F	同 上	13	1.33	13	22.0
G	穴開き曲面円	10	0.68	1.8 (外周部) 0.6 (穴間部)	43.1

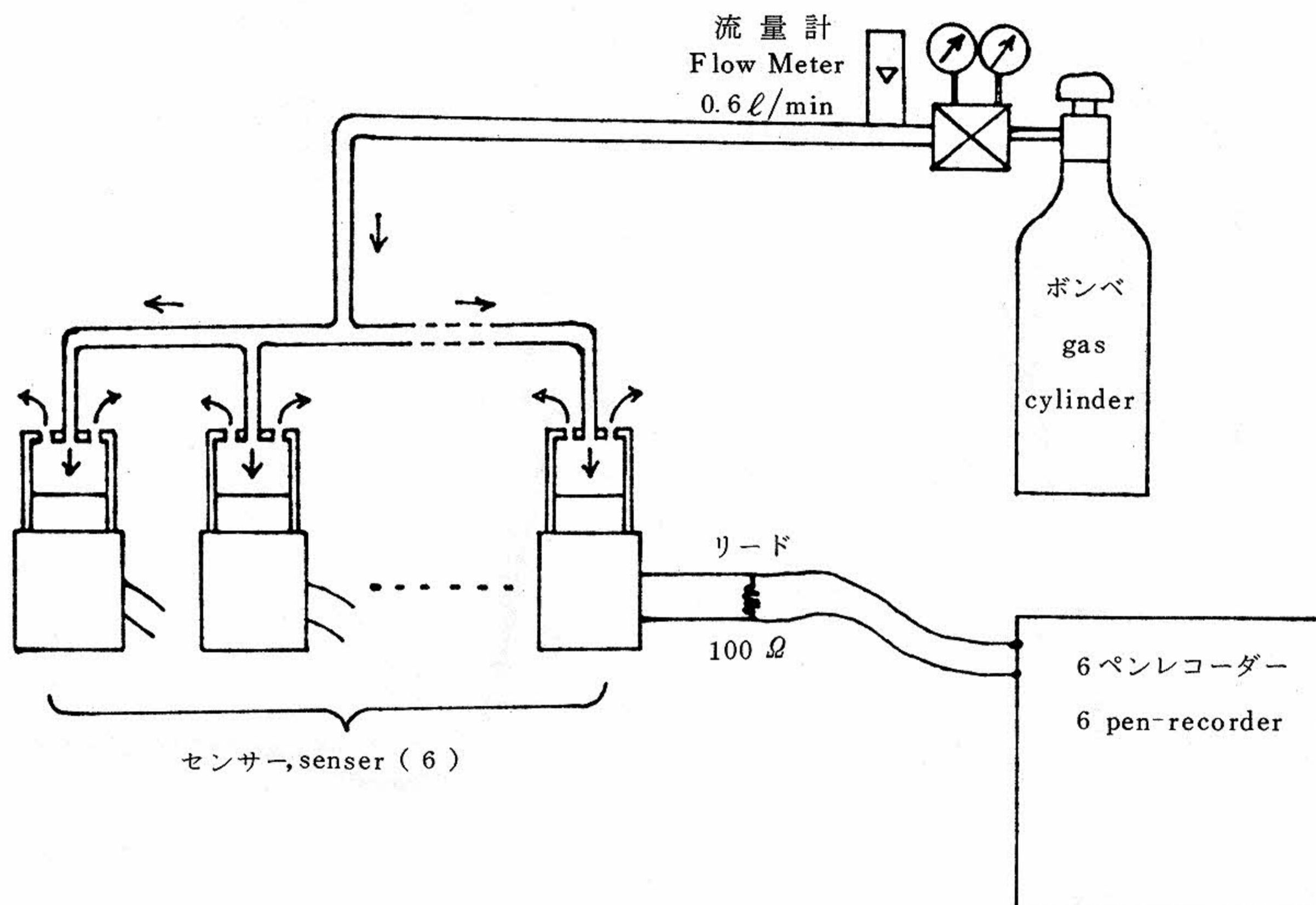


図4 実験装置
Testing device

きが立下りとして、酸素濃度の階段変化時の過渡特性を調べた。

また、カソードの表面粗さは、電解液の流動に関係するので、表面粗さと出力の相関をみる目的で、カソード表面をエメリーペーパー 200番および 100番で磨いたものと、金属用鋸歯で放射状に 8本の溝を入れたもの 3種類を用意した。

なお、センサーの出力は $100\ \Omega$ の負荷抵抗を接続して導出した電圧 (mV) で求めた。

4. 結果

大気圧下における空気 (20.6% O_2) と純酸素 (100% O_2) の間の立上りおよび立下り応答計測の結果は、次の通りであった。応答特性と特性名称の関係を図 5 に示す。

4.1 オーバーシュート様現象の大きさ

ガスの送気開始から 90 min を整定値とし、次の計算でオーバーシュート様現象の大きさ (α) を求めた。

$$\alpha = \frac{|\text{ピーク値} - \text{整定値}|}{(\text{ピーク値} - \text{大気圧下出力})} \times (100 - 20.6) \dots (6)$$

図 6 はその結果である。

カソードの直径が大きくなるにしたがって α 値が大きくなる。同じ 10 mm ϕ でも、穴の開いた G 型は E 型よりも α 値が小さく、推測を裏付ける結果となる。

4.2 出力

図 7 はセンサーの出力をカソード面積との対比で示した。

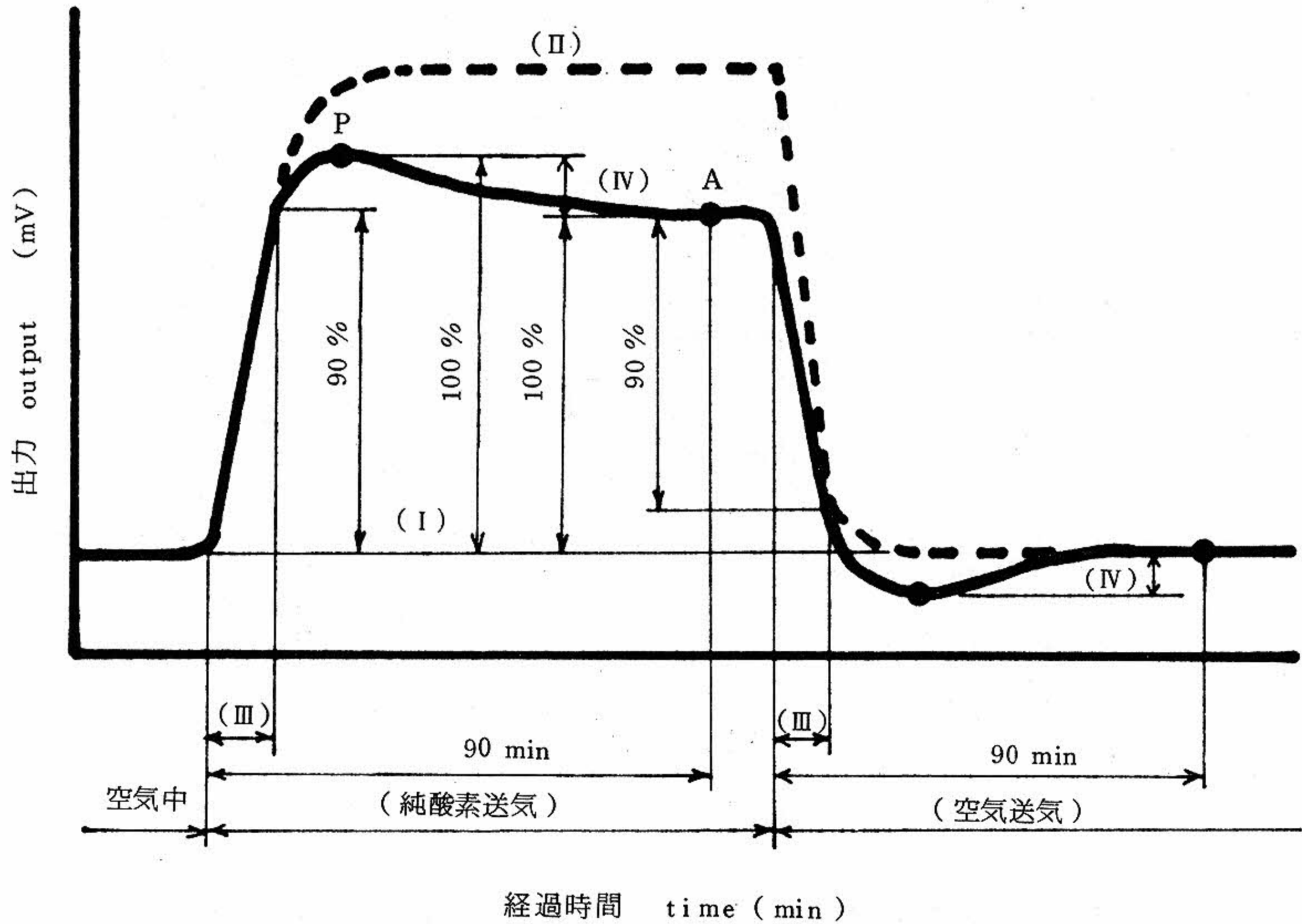
センサー D, E および F の平均出力値から、出力および出力のばらつきがカソードの面積に比例していることがわかる。しかし、穴開きの G センサーは E 型よりも面積が小さいにもかかわらず、より大きな出力を得、また、ばらつきも小さい。

4.3 応答時間

90% 応答の結果、立上り応答時間は目標仕様にはば達しているが、立下り応答時間はばらつきも大きく、30 sec を越えるものが約半数あり、全体に、かなり遅い。ここでも、カソードの面積が大きいほど応答の遅れる様子がみられた。しかし、G 型センサーはいずれも 10 sec 以内で、ばらつきも小さく、極めて好結果であった。

4.4 カソードの表面粗さの影響

センサー D, E および F のカソード表面をエメリー



- (I) 大気圧下の出力レベル
output level under atmospheric air
 - (II) 大気圧出力からみた理想値
estimated level from atmospheric air output
 - (III) 90%応答時間
90% response time
 - (IV) ステップ変化時のP→Aのずれ
difference between P and A at the step response
- A 整定値 stable value
 P ピーク値 peak value

図5 応答特性の説明
Characteristics of our Po_2 sensor

ペーパー200番、100番で磨いたもの、および金鋸で放射状に溝を入れたものの3種の応答特性をみると、次の通りであった。

オーバーシュート様現象の大きさは、溝切りセンサーがエメリーペーパーで磨いたものに比べ、約40%以上小さくなった。

出力はエメリーペーパー100番で磨いたものが、200番で磨いたものよりも約10%以上大きくなった。溝切りのセンサーは200番で磨いたものと同程度か、またはそれ以下になった。

応答時間はエメリーペーパーで磨いたものと、溝切りのセンサーの間に大差はなかった。

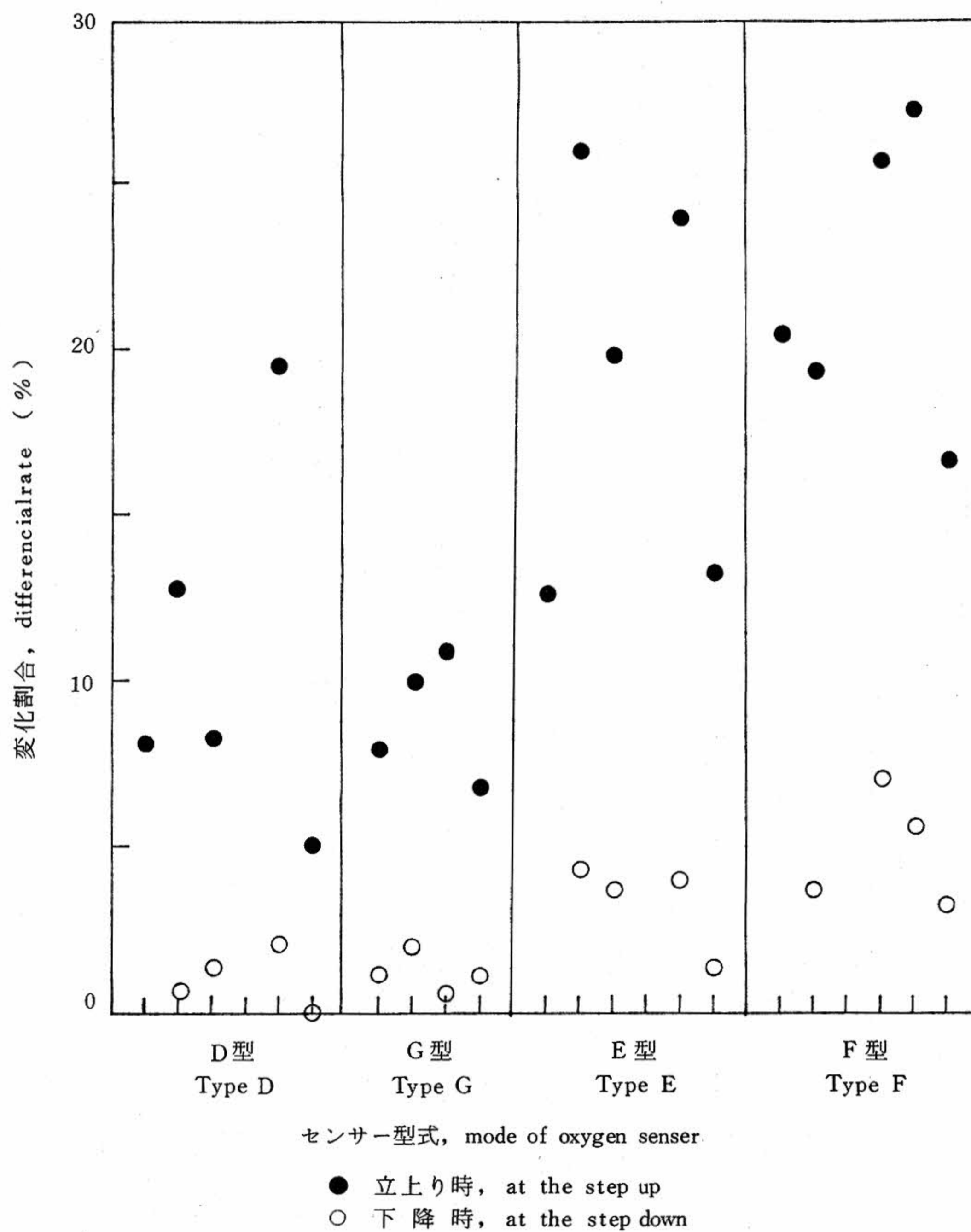


図6 オーバーシュートよう現象の大きさの割合
Differential rate from the peak to the stable

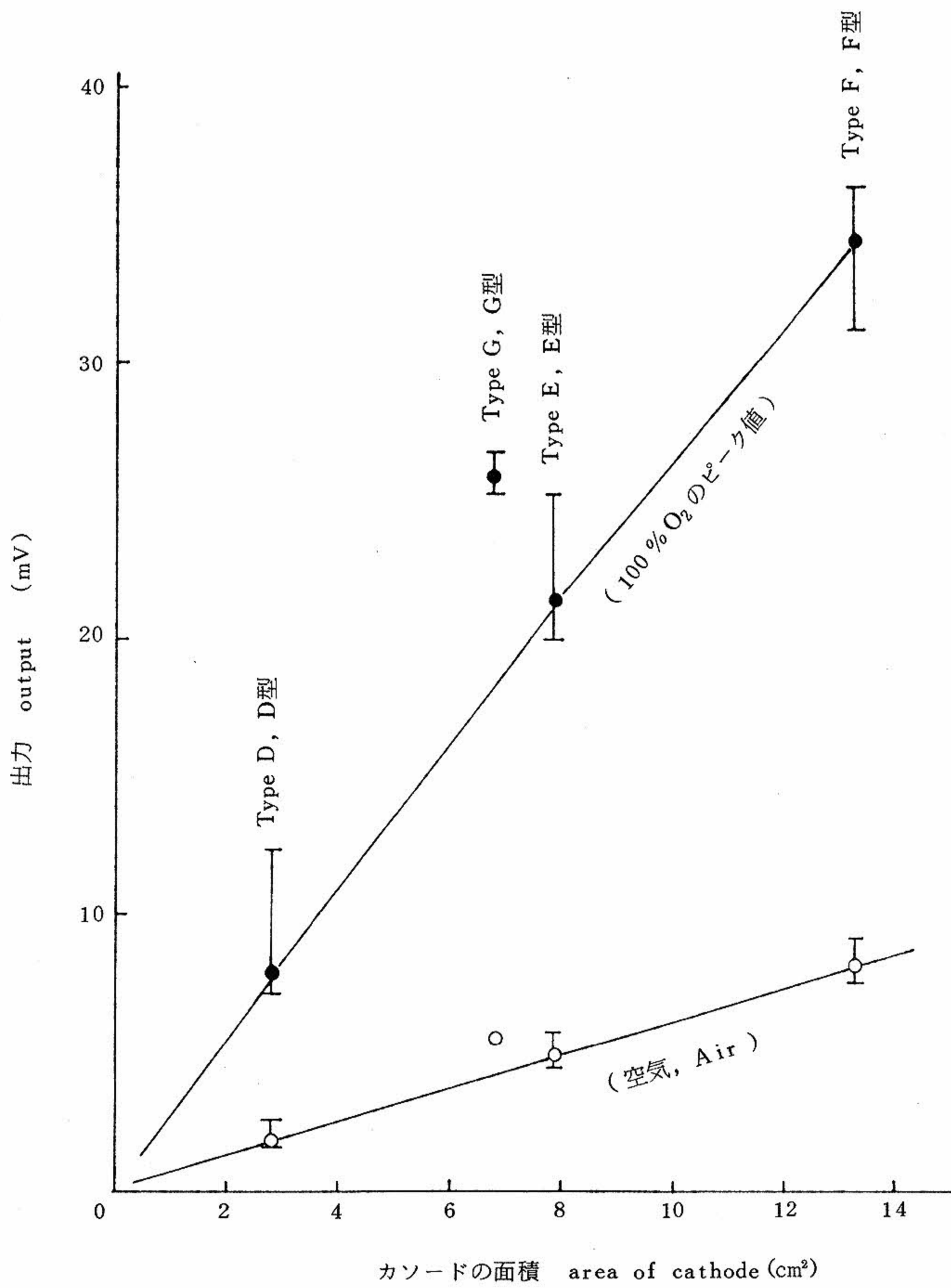


図7 酸素センサーの出力(大気圧下)
Output of oxygen sensors

5. 考 察

今回の確認実験では、つぎのことがわかった。

第一回試作センサーA, BおよびCのオーバーシュート現象が、実は出力不足であることがわかった。この出力不足がカソードで生成される OH^- の拡散不良によって起こるのも事実であろうと思われる。

カソード面が3mm ϕ 以下になると、このオーバーシュート現象はみられなかったが、発生しないのか、または検出されないのか不明である。

オーバーシュート様現象の消去には、カソード面の対辺距離を小さくする必要がある。

そのことは、穴開き電極の使用で明確となった。しかし、穴開きのG型センサーでも、約9%の出力減少があり、さらに改善しなければならない。

応答時間は、当初から10secに達するのもあり、G型センサーでは4個の平均で立上り6sec,立下り8secと目標に達した。

したがって、今回、実験を行ったオーバーシュート様現象が実用に影響のない程度まで小さくすることができれば、目標を達成できることになる。しかし、実験中にみられた別の現象なども含め、まだ、解決しなければならないことが多い。

新たな現象は、カソード表面に析出する酸化銅とセンサー内に気泡が発生することとである。そのいずれも、製作後、6~12箇月の間に、徐々に継続的

に進行した。銅の析出は、 OH^- の拡散と関係があるようで、カソード面積が大きいほど早く現われ、また、急速に進行する傾向がある。気泡の発生は透明アクリルガラス製ボデーのセンサーで視認したほか、精密天秤によるセンサーの重量計測で、その経時的変化量が一定であることを確認した。

6. おわりに

潜水用装置に使用するガルバニセル式の酸素センサーで、 Po_2 が0~3barの測定範囲をもち、90%応答が10secを目標に、7型式の酸素センサーを試作した。

第一回目の試作で、基本的性能に影響のあるオーバーシュート様の現象が現われた。第二回目の試作では、この現象を消去する手段を見出すことができた。

応答速度は極めて良く、今後、改良を重ねて実用に供し得る酸素センサーを目指したい。

文 献

- 1) 富安和徳, 1980, "閉式スクーバの安全性", JAMSTECTR (4) 199~214
- 2) Hitchman, M.L., Measurement of Dissolved Oxygen (1978) p.255