

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-33425
(P2007-33425A)

(43) 公開日 平成19年2月8日(2007.2.8)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
GO 1 N 27/409 (2006.01) GO 1 N 27/58 B 2 GO 0 4

審査請求 有 請求項の数 26 O L (全 27 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-290322 (P2005-290322) (22) 出願日 平成17年10月3日 (2005. 10. 3) (31) 優先権主張番号 特願2004-339245 (P2004-339245) (32) 優先日 平成16年11月24日 (2004. 11. 24) (33) 優先権主張国 日本国 (JP) (31) 優先権主張番号 特願2005-182983 (P2005-182983) (32) 優先日 平成17年6月23日 (2005. 6. 23) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 (74) 代理人 100079142 弁理士 高橋 祥泰 (74) 代理人 100110700 弁理士 岩倉 民芳 (72) 発明者 山田 康平 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内 (72) 発明者 中林 勝彦 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

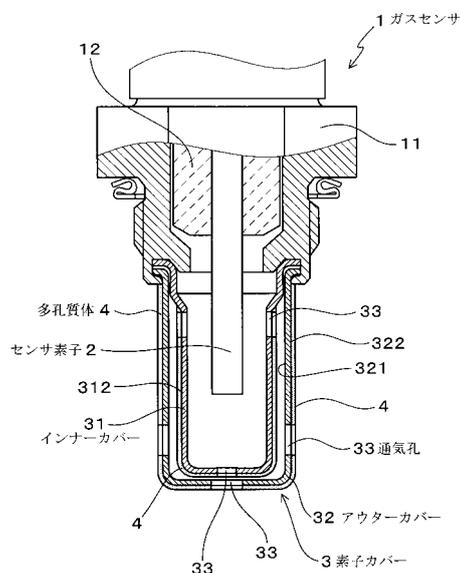
(57) 【要約】

【課題】 センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供すること。

【解決手段】 被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子2を内蔵してなるガスセンサ1。ガスセンサ1は、センサ素子2を二重に覆うと共に通気孔33を設けてなる素子カバー3を有する。素子カバー3は、内側に配されるインナーカバー31とインナーカバー31の外方を覆うアウターカバー32とを有する。インナーカバー31の外側表面312及びアウターカバー32の内側表面321及び外側表面322の少なくともいずれかは、水分との濡れ性を向上させる親水膜(多孔質体4)によって構成されている。

【選択図】 図1

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて

、
該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる親水膜を表面に形成してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】

請求項 1 において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの外側表面に上記親水膜を形成してあることを特徴とするガスセンサ。

10

【請求項 3】

請求項 2 において、上記親水膜は、上記アウターカバーの内側表面にも形成してあることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において、上記親水膜は、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】

請求項 4 において、上記親水膜は、対水接触角が 60 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記親水膜は、無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、上記親水膜は、金属製の上記素子カバーの表面に形成される酸化膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 7 において、上記親水膜は、上記素子カバーを大気中にて加熱処理することによって形成される上記酸化膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 9】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて

30

、
該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる加工処理を表面に施して表面改質してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 10】

請求項 9 において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの外側表面に水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることを特徴とするガスセンサ。

40

【請求項 11】

請求項 10 において、上記アウターカバーの内側表面にも水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか一項において、上記素子カバーの表面は、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 13】

請求項 12 において、上記素子カバーの表面は、対水接触角が 60 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 14】

50

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項において、上記素子カバーに施す加工処理は、機械的な加工処理であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項において、上記素子カバーに施す加工処理は、電気化学的な加工処理であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 16】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて

、
該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーは、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有する無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサ。

10

【請求項 17】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて

、
該ガスセンサは、上記センサ素子を二重に覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーは、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆う
アウターカバーとを有し、

上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

20

【請求項 18】

請求項 17 において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面の少なくともいずれかは、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 19】

請求項 17 において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面の少なくともいずれかの対水接触角は、上記アウターカバーの外側表面の対水接触角よりも小さいことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 20】

請求項 17 ~ 19 のいずれか一項において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、多孔質体によって構成してなることを特徴とするガスセンサ。

30

【請求項 21】

請求項 17 ~ 19 のいずれか一項において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの少なくとも一方は、多孔質体によって構成してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 22】

請求項 20 において、上記多孔質体は、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかに形成した溶射膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 23】

請求項 22 において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーは、ステンレス鋼からなり、上記多孔質体は、ステンレス鋼の溶射膜からなることを特徴とするガスセンサ。

40

【請求項 24】

請求項 21 において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの両方が多孔質体によって構成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 25】

請求項 6、16、21 ~ 24 のいずれか一項において、上記多孔質体は、焼結金属からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 26】

排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内

50

燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する親水膜を形成してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造。

【請求項27】

排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を確保する加工処理を施して表面改質してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排気系に配設され、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関の排気系に、図14に示すような、排気ガスG中の酸素濃度等を検知するガスセンサ9を配設し、該ガスセンサ9による酸素濃度等の測定値から空燃比を検出し、これを利用して内燃機関の燃焼制御を行うことがある。

上記ガスセンサ9は、ジルコニア等からなる固体電解質体を用いたセンサ素子92を内蔵していると共に、このセンサ素子92をカバーする素子カバー93を有している。素子カバー93は、ステンレス鋼等の金属からなり、排気ガスGを通過させる通気孔933を有している。

20

【0003】

排気管を流通する排気ガスGは、上記通気孔933から上記素子カバー93の内側に導入され、上記センサ素子92に到達する。そして、センサ素子92に排気ガスGが接触することにより、排気ガスG中の酸素濃度等の測定が可能となる。

ところで、内燃機関の低温始動時等において、排気ガス中に含まれる水分などが、停止時に冷えた排気管の内壁面に触れて水滴となり、凝縮することがある。

水滴が付着した状態で内燃機関を始動した場合、特に始動直後の排気ガス温度が低い場合は、凝縮水が気化することなく排気ガスによって吹き飛ばされ、排気ガスGと共に素子カバー93の内部に侵入する。

30

【0004】

一方、上記ガスセンサ9による測定に当っては、固体電解質体からなるセンサ素子92の温度を400以上という高温に保ち、活性状態を保つ必要がある。

そのため、素子カバー93の内側に侵入した水滴がセンサ素子の表面に付着した場合、熱衝撃により、センサ素子92に割れ(被水割れ)が発生するおそれがある。

【0005】

かかる被水割れの対策として、図14に示すごとく、素子カバー93をインナーカバー931とアウターカバー932とによる二重構造とすると共に、排気管における排気ガスGの流れ方向に関して、通気孔933の位置が重ならないようにして、センサ素子92への水滴付着を防止している。

40

しかし、図14に示すごとく、水滴Wがアウターカバー932の外側表面934に付着したとき、この外側表面934を伝って水滴Wが通気孔933まで移動して、アウターカバー931の内部に侵入する。そして、更に、水滴Wがインナーカバー931の外側表面936やアウターカバー932の内側表面935を伝って、インナーカバー931の通気孔933まで移動して、インナーカバー931の内部に侵入することがある。これにより、この水滴Wがセンサ素子92に付着して、被水割れが生ずるおそれがある。

【0006】

そこで、図15に示すごとく、センサ素子92自体の表面に撥水性の保護層94を設け

50

て、水滴がセンサ素子 9 2 に付着することを防ぐ技術がある（特許文献 1 参照）。

ところが、センサ素子 9 2 の表面に保護層 9 4 を設けると、被測定ガス（排気ガス）が、センサ素子 9 2 のセンシング部に達する時間が長くなり、ガスセンサ 9 の応答性が低下するおそれがある。また、センサ素子 9 2 の熱容量が大きくなるため、活性時間が長くなるおそれもある。

【0007】

また、図 1 6 に示すごとく、素子カバー 9 3 の通気孔 9 3 3 を覆うように保護層 9 4 0 を形成したガスセンサ 9 0 も開示されている（特許文献 2 参照）。

しかし、この場合にも、被測定ガス（排気ガス）が素子カバー 9 3 の内部に侵入してセンサ素子 9 2 0 に達するまでに時間がかかり、ガスセンサ 9 0 の応答性が低下するおそれがある。

10

【0008】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 4 0 5 5 9 号公報

【特許文献 2】実開平 4 - 1 1 4 6 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたものであり、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

第 1 の発明は、測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる親水膜を表面に形成してなることを特徴とするガスセンサにある（請求項 1）。

【0011】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる親水膜を表面に形成してなる。そのため、ガスセンサの使用時において、被測定ガスと共にガスセンサに到達する水滴が素子カバーに付着しても、該素子カバーの内部に侵入することを防ぐことができる。

30

【0012】

即ち、仮に、素子カバーに親水膜が配設されていないとしたら、上述したごとく、素子カバーに付着した水滴は、素子カバーの表面を伝って通気孔まで移動して、素子カバーの内部に侵入する。

ここで、素子カバーの表面を親水膜によって構成することにより、親水膜の濡れ性（親水性、吸水性）によって、素子カバーに付着した水滴の移動を防ぎ、保持することができる。

【0013】

そして、素子カバーの表面のいずれかの部分に保持された水滴は、高温となっている素子カバーの熱によって蒸発する。

40

これにより、センサ素子への水滴の付着を防ぐことができ、センサ素子の被水割れを防止することができる。

また、上記素子カバーの濡れ性が高いため素子カバーに付着した水滴を素早く蒸発させることができる。即ち、素子カバーの表面の濡れ性が低いと（撥水性が高いと）、素子カバーの熱を受けても、水滴はその表層のみが気化して水蒸気に包み込まれるという膜沸騰現象が起こり、水滴全体が気化するまでの時間が延びてしまうという問題がある。これに対し、本発明のように、素子カバーの表面の濡れ性を高くすることにより、上記膜沸騰現象を防いで、付着した水滴を素早く蒸発させることができ、センサ素子への水滴の付着を防ぐことができる。

50

【0014】

また、上記素子カバーには通気孔が形成されており、上記親水膜は通気孔を覆うものではない。そのため、被測定ガスを素子カバーの内部に十分に導入することができ、上記親水膜が被測定ガスの流通を妨げることはない。それ故、応答性に優れたガスセンサを得ることができる。

【0015】

また、上記親水膜は、センサ素子の表面に形成されるものでもないため、被測定ガスがセンサ素子のセンシング部へ到達することを妨げることもなく、ガスセンサの応答性を低下させるおそれはない。また、センサ素子の熱容量を大きくすることもないため、活性時間の短縮を妨げることもない。

10

【0016】

以上のごとく、本発明によれば、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

【0017】

第2の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる加工処理を表面に施して表面改質してなることを特徴とするガスセンサにある（請求項9）。

【0018】

本発明のガスセンサにおいても、素子カバーの表面における水分との濡れ性を向上させている。そのため、第2の発明によれば、上記第1の発明と同様に、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

20

【0019】

第3の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサにある（請求項16）。

本発明の場合にも、上記第1の発明と同様に、センサ素子の被水割れを防止すると共に

30

応答性に優れたガスセンサを提供することができる。特に、上記素子カバーが対水接触角が70度以下の濡れ性を有するため、素子カバーに付着した水滴の移動を十分に防ぐと共に、上記膜沸騰現象を十分に防ぐことができる。

【0020】

第4の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を二重に覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、

上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、対水接触角が70度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサにある（請求項17）。

40

【0021】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記ガスセンサにおいては、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかが、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する。そのため、ガスセンサの使用時において、被測定ガスと共にガスセンサに到達する水滴が素子カバーに付着しても、該素子カバーの内部に侵入することを防ぐことができる。

【0022】

即ち、上記水滴は、まず上記アウターカバーの外側表面に付着する。そして、仮に、素

50

子カバーに多孔質体が配設されていないとしたら、上述したごとく、水滴は、アウターカバーの外側表面を伝って通気孔まで移動してアウターカバーの内部に侵入し、更に、インナーカバーの外側表面やアウターカバーの内側表面を伝って、インナーカバーの通気孔まで移動して、インナーカバーの内部に侵入する。

【0023】

ここで、アウターカバーの外側表面の濡れ性を対水接触角が70度以下とすることにより、アウターカバーに付着した水滴の移動を防ぎ、保持することができる。

また、上述した水滴の通り道であるアウターカバーの内側表面あるいはインナーカバーの外側表面の濡れ性を対水接触角が70度以下とすることにより、水滴の移動経路の途中において水滴の移動を止め、保持することができる。

10

【0024】

そして、素子カバーの表面のいずれかの部分に保持された水滴は、高温となっている素子カバーの熱によって蒸発する。

これにより、センサ素子への水滴の付着を防ぐことができ、センサ素子の被水割れを防止することができる。

また、上記素子カバーの濡れ性が高いため、素子カバーに付着した水滴の膜沸騰現象を防いで、該水滴を素早く蒸発させることができる。

【0025】

また、本発明においては、上記素子カバーに形成された通気孔を覆うことはしないため、被測定ガスを素子カバーの内部に十分に導入することができ、被測定ガスの流通を妨げることはない。それ故、応答性に優れたガスセンサを得ることができる。

20

【0026】

また、本発明においては、センサ素子の表面に多孔質体等を形成するものでもないため、被測定ガスがセンサ素子のセンシング部へ到達することを妨げることもなく、ガスセンサの応答性を低下させるおそれはない。また、センサ素子の熱容量を大きくすることもないため、活性時間の短縮を妨げることもない。

【0027】

以上のごとく、本発明によれば、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

【0028】

第5の発明は、排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する親水膜を形成してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造にある（請求項26）。

本発明によれば、上記排気管内を流れる排ガス中の水分が、ガスセンサに達する前に、排気管の内壁面に付着すると共に保持される。更に、内壁面に付着した水分は、排気管の熱によって素早く蒸発する。これにより、ガスセンサのセンサ素子への水分の付着を防ぎ、センサ素子の被水割れを防ぐことができる。

以上のごとく、本発明によれば、センサ素子の被水割れを防止する内燃機関の排気管構造を提供することができる。

30

40

【0029】

第6の発明は、排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を確保する加工処理を施して表面改質してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造にある（請求項27）。

本発明の排気管構造においても、排気管の内壁面における水分との濡れ性が優れている。そのため、第6の発明によれば、上記第5の発明と同様に、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

第1～第6の発明において、上記ガスセンサとしては、自動車エンジン等の各種車両用内燃機関の排気管に設置して、排気ガスフィードバックシステムに使用する空燃比センサ、排気ガス中の酸素濃度を測定する酸素センサ、また排気管に設置する三元触媒の劣化検知等に利用するNO_x等の大気汚染物質濃度を調べるNO_xセンサ等がある。

また、上記センサ素子は、例えば、ジルコニア等からなる固体電解質体の一方の面と他方の面とに基準ガス側電極及び被測定ガス側電極とを設けてなる。

【0031】

また、第1の発明（請求項1）において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの外側表面に上記親水膜を形成してあることが好ましい（請求項2）。

10

この場合には、素子カバーを二重としたことにより、水滴がセンサ素子に付着することをより効果的に防ぐことができる。また、インナーカバーの外側表面に親水膜を形成してあることにより、アウターカバーとインナーカバーとの間に水滴が浸入したとき、インナーカバーの外側表面に形成された親水膜によって、水滴の移動を阻止することができる。そして、この水滴を素子カバーの熱によって蒸発させることができる。その結果、水滴がインナーカバーの内側に浸入することを防ぎ、センサ素子に付着することを効果的に防ぐことができる。

20

【0032】

また、上記親水膜は、上記アウターカバーの内側表面にも形成してあることが好ましい（請求項3）。

この場合には、アウターカバーとインナーカバーとの間に浸入した水滴の移動を、アウターカバーの内側表面に形成された親水膜によっても阻止することができる。そのため、一層確実に、インナーカバーの内側への水滴の浸入を防ぐことができる。

【0033】

また、上記親水膜は、対水接触角が70度以下の濡れ性を有することが好ましい（請求項4）。

この場合には、素子カバーの表面の濡れ性を十分に確保し、素子カバーに付着した水滴の移動及び膜沸騰現象を効果的に抑制して、センサ素子の被水割れを効果的に防止することができる。

30

上記対水接触角が70度を超える場合には、素子カバーの内側への水滴の移動や水滴の膜沸騰現象を十分に抑制することが困難となるおそれがある。

【0034】

また、上記親水膜は、対水接触角が60度以下の濡れ性を有することが好ましい（請求項5）。

この場合には、素子カバーに付着した水滴の移動及び膜沸騰現象を一層効果的に抑制して、センサ素子の被水割れを一層効果的に防止することができる。

【0035】

40

また、上記親水膜は、無機の多孔質体からなることが好ましい（請求項6）。

この場合には、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。また、無機膜とすることにより、親水膜の耐熱性を確保することができる。

上記多孔質体としては、例えば、アルミナを主原料とした多孔質の厚膜を、素子カバーの表面に塗布することにより形成したセラミック多孔体とすることができる。また、上記多孔質体として、溶射膜、焼結金属、酸化膜等とすることもできる。

【0036】

また、上記多孔質体は、気孔率が4～50%であり、膜厚が50～500μmであることが好ましい。

気孔率が4%未満であると、吸水効果が少ないという問題があり、50%より大きくな

50

っても孔が多くなりすぎて水を保持し難くなり、同様に吸水効果が少なくなるという問題がある。

膜厚が50 μm未満であると、吸水効果が少ないという問題があり、500 μmより厚い場合は、素子カバーが厚くなり熱容量が増加して、素子カバーの温度が上がり難くなり、付着した水が蒸発し難くなるという問題がある。

【0037】

また、上記親水膜は、金属製の上記素子カバーの表面に形成される酸化膜からなることが好ましい(請求項7)。

この場合には、親水膜を容易に形成することができる。

【0038】

また、上記親水膜は、上記素子カバーを大気中にて加熱処理することによって形成される上記酸化膜からなることが好ましい(請求項8)。

この場合には、親水膜を容易かつ確実に形成することができる。

また、上記加熱処理は、例えば、800~900の温度にて行うことができる。

【0039】

また、第2の発明(請求項9)において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの外側表面に水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることが好ましい(請求項10)。

この場合には、素子カバーを二重としたことにより、水滴がセンサ素子に付着することをより効果的に防ぐことができる。また、インナーカバーの外側表面を上記のごとく表面改質してあることにより、アウターカバーとインナーカバーとの間に水滴が浸入したとき、インナーカバーの外側表面によって、水滴の移動を阻止することができる。そして、この水滴を素子カバーの熱によって蒸発させることができる。その結果、水滴がインナーカバーの内側に浸入することを防ぎ、センサ素子に付着することを効果的に防ぐことができる。

【0040】

また、上記アウターカバーの内側表面にも水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることが好ましい(請求項11)。

この場合には、アウターカバーとインナーカバーとの間に浸入した水滴の移動を、アウターカバーの内側表面によっても阻止することができる。そのため、一層確実に、インナーカバーの内側への水滴の浸入を防ぐことができる。

【0041】

また、上記素子カバーの表面は、対水接触角が70度以下の濡れ性を有することが好ましい(請求項12)。

この場合には、素子カバーの表面の濡れ性を十分に確保し、素子カバーに付着した水滴の移動及び膜沸騰現象を効果的に抑制して、センサ素子の被水割れを効果的に防止することができる。

【0042】

また、上記素子カバーの表面は、対水接触角が60度以下の濡れ性を有することが好ましい(請求項13)。

この場合には、素子カバーに付着した水滴の移動及び膜沸騰現象を一層効果的に抑制して、センサ素子の被水割れを一層効果的に防止することができる。

【0043】

また、上記素子カバーに施す加工処理は、機械的な加工処理とすることができる(請求項14)。

この場合には、素子カバーの水分との濡れ性を向上させる表面改質を容易に行うことができる。

上記機械的な加工処理としては、例えば、ショットブラスト、バレル研磨等がある。

【0044】

10

20

30

40

50

また、上記素子カバーに施す加工処理は、電気化学的な加工処理とすることができる（請求項15）。

この場合にも、素子カバーの水分との濡れ性を向上させる表面改質を容易に行うことができる。

上記電気化学的な加工処理としては、例えば、化学研磨、電解研磨等がある。

【0045】

上記第3の発明（請求項16）において、上記多孔質体は、気孔率が4～50%であり、膜厚が50～500 μm であることが好ましい。

また、第4の発明（請求項17）において、対水接触角70度以下の濡れ性を有する領域は、インナーカバーの外側表面、アウターカバーの内側表面、或いは外側表面の全体に形成してもよいし、部分的に形成してもよい。上記領域を部分的に形成する場合には、通気孔の周囲に形成することが好ましい。

10

【0046】

また、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面の少なくともいずれかは、対水接触角が70度以下の濡れ性を有することが好ましい（請求項18）。

この場合には、インナーカバーとアウターカバーとの間の隙間において、水滴の移動を抑制すると共に、蒸発を促進することができる。

また、アウターカバーの通気孔とインナーカバーの通気孔との間において、アウターカバーの内側表面とインナーカバーの外側表面の少なくとも一方に、対水接触角70度以下の濡れ性を有する領域を形成することが好ましい。この場合には、該領域を確実に、水滴の流通経路上に形成することができ、素子カバー内への侵入を確実に防止することができる。

20

【0047】

また、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面の少なくともいずれかの対水接触角は、上記アウターカバーの外側表面の対水接触角よりも小さいことが好ましい（請求項19）。

この場合には、インナーカバーとアウターカバーとの間の隙間において、水滴の移動を抑制すると共に、蒸発を促進することができる。

【0048】

また、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、多孔質体によって構成してなることが好ましい（請求項20）。

30

この場合には、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。また、無機の多孔質体とすることにより、多孔質体の耐熱性を確保することができる。

上記多孔質体としては、例えば、アルミナを主原料とした多孔質の厚膜を、素子カバーの表面に塗布することにより形成することができる。

【0049】

上記多孔質体は、気孔率が4～50%であり、膜厚が50～500 μm であることが好ましい。

気孔率が4%未満であると、吸水効果が少ないという問題があり、50%より大きくなっても孔が多くなりすぎて水を保持し難くなり、同様に吸水効果が少なくなるという問題がある。

40

膜厚が50 μm 未満であると、吸水効果が少ないという問題があり、500 μm より厚い場合は、素子カバーが厚くなり熱容量が増加して、素子カバーの温度が上がり難くなり、付着した水が蒸発し難くなるという問題がある。また、多孔質体をインナーカバーの外側、アウターカバーの内側に同時に構成した場合、カバー間のクリアランスが狭くなり応答性が低下するおそれがあるという問題がある。

【0050】

また、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの少なくとも一方は、多孔質体によって構成してもよい（請求項21）。

50

この場合にも、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。

【0051】

また、上記多孔質体は、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかに形成した溶射膜からなることが好ましい（請求項22）。

この場合には、上記多孔質体を容易に形成することができる。

【0052】

また、上記インナーカバー及び上記アウターカバーは、ステンレス鋼からなり、上記多孔質体は、ステンレス鋼の溶射膜からなることが好ましい（請求項23）。

この場合には、耐久性、耐熱性に優れた素子カバーを得ることができる。

【0053】

また、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの両方が多孔質体によって構成されていることが好ましい（請求項24）。

この場合には、インナーカバー内燃機関への水滴の侵入を一層確実に防止し、センサ素子の被水割れをより効果的に防止することができる。

【0054】

また、上記多孔質体は、焼結金属からなることが好ましい（請求項25）。

この場合には、耐久性に優れた多孔質体を容易に得ることができる。

また、上記焼結金属としては、例えば、ステンレス鋼等の焼結金属を用いることができる。

【実施例】

【0055】

（実施例1）

本発明の実施例にかかるガスセンサにつき、図1、図2を用いて説明する。

本例のガスセンサ1は、図1に示すごとく、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子2を内蔵してなる。

ガスセンサ1は、センサ素子2を二重に覆うと共に通気孔33を設けてなる素子カバー3を有する。該素子カバー3は、内側に配されるインナーカバー31と該インナーカバー31の外方を覆うアウターカバー32とを有する。

【0056】

インナーカバー31の外側表面312及びアウターカバー32の外側表面322は、親水膜としての多孔質体4によって構成されている。

インナーカバー31及びアウターカバー32は、ステンレス鋼からなり、多孔質体4は、ステンレス鋼の溶射膜からなる。

即ち、上記インナーカバー31及びアウターカバー32は、ステンレス鋼の圧延材をプレス成形した後、それらの外周表面312、322に、ステンレス鋼を溶射することにより、溶射膜からなる多孔質体4を形成する。

多孔質体4は、気孔率が5%であり、膜厚が100 μ mである。

また、上記多孔質体4は、対水接触角が70度以下の濡れ性を有している。

【0057】

ガスセンサ1は、図1に示すごとく、内燃機関の排気系に固定するハウジング11と、該ハウジング11に絶縁碍子12を介して挿通固定した上記センサ素子2とを有する。

センサ素子2は、ジルコニアを主成分とする固体電解質体の一方の面と他方の面とに基準ガス側電極及び被測定ガス側電極とを設けてなる（図示略）。また、センサ素子2には、ヒータが内蔵されており（図示略）、ガスセンサ1の使用時において、センサ素子2を400以上の高温に加熱して、活性状態とする。

【0058】

そして、センサ素子2を二重に覆うように配された素子カバー3が、ハウジング11に対してかしめ固定されている。また、素子カバー3（インナーカバー31及びアウターカバー32）の側面及び底面には、排気ガス（被測定ガス）を流通させる通気孔33が形成

10

20

30

40

50

されている。インナーカバー 3 1 及びアウターカバー 3 2 の底面には、同じ位置に通気孔 3 3 が形成されている。一方、インナーカバー 3 1 の側面に形成された通気孔 3 3 と、アウターカバー 3 2 の側面に形成された通気孔 3 3 とは、互いに重ならない位置に形成されている。

【 0 0 5 9 】

次に、本例の作用効果につき説明する。

上記ガスセンサ 1 は、インナーカバー 3 1 の外側表面 3 1 2 及びアウターカバー 3 2 の外側表面 3 2 2 を、対水接触角 7 0 度以下の濡れ性を有する親水膜としての多孔質体 4 によって構成している。そのため、ガスセンサ 1 の使用時において、被測定ガス（排気ガス）G と共にガスセンサ 1 に到達する水滴が素子カバーに付着しても、該素子カバー 3 の内部に侵入することを防ぐことができる。

10

【 0 0 6 0 】

即ち、図 2 に示すごとく、上記水滴 W は、まずアウターカバー 3 2 の外側表面 3 2 2 に付着する。そして、仮に、素子カバー 3 に多孔質体 4 が配設されていないとしたら、上述したごとく、水滴 W は、アウターカバー 3 2 の外側表面 3 2 2 を伝って通気孔 3 3 まで移動してアウターカバー 3 2 の内部に侵入し、更に、インナーカバー 3 1 の外側表面 3 1 2 やアウターカバー 3 2 の内側表面 3 2 1 を伝って、インナーカバー 3 1 の通気孔 3 3 まで移動して、インナーカバー 3 1 の内部に侵入する（図 1 4 参照）。

【 0 0 6 1 】

ここで、図 2 に示すごとく、アウターカバー 3 2 の外側表面 3 2 2 を対水接触角 7 0 度以下の濡れ性を有する多孔質体 4 によって構成することにより、多孔質体 4 の濡れ性（親水性、吸水性）によって、アウターカバー 3 2 に付着した水滴 W の移動を防ぎ、保持することができる。

20

また、上述した水滴 W の通り道であるインナーカバー 3 1 の外側表面 3 1 2 を多孔質体 4 によって構成することにより、水滴 W の移動経路の途中において水滴 W の移動を止め、保持することができる。

【 0 0 6 2 】

そして、素子カバー 3 の表面のいずれかの部分に保持された水滴 W は、高温となっている素子カバー 3 の熱によって蒸発する。

これにより、センサ素子 3 への水滴 W の付着を防ぐことができ、センサ素子 2 の被水割れを防止することができる。

30

また、上記素子カバー 3 の濡れ性が高いため素子カバー 3 に付着した水滴 W を素早く蒸発させることができる。即ち、素子カバー 3 の表面の濡れ性が低いと（撥水性が高いと）、素子カバー 3 の熱を受けても、水滴 W はその表層のみが気化して水蒸気に包み込まれるという膜沸騰現象が起こり、水滴 W 全体が気化するまでの時間が延びてしまうという問題がある。これに対し、本例のように、素子カバー 3 の表面の濡れ性を高くすることにより、上記膜沸騰現象を防いで、付着した水滴 W を素早く蒸発させることができ、センサ素子 2 への水滴 W の付着を防ぐことができる。

【 0 0 6 3 】

また、上記素子カバー 3 には通気孔 3 3 が形成されており、上記多孔質体 4 は通気孔 3 3 を覆うものではない。そのため、被測定ガス G を素子カバー 3 の内部に十分に導入することができ、多孔質体 4 が被測定ガス G の流通を妨げることはない。それ故、応答性に優れたガスセンサ 1 を得ることができる。

40

【 0 0 6 4 】

また、多孔質体 4 は、センサ素子 2 の表面に形成されるものでもないため、被測定ガスがセンサ素子 2 のセンシング部（被測定ガス側電極）へ到達することを妨げることもなく、ガスセンサ 1 の応答性を低下させるおそれはない。また、センサ素子 2 の熱容量を大きくすることもないため、活性時間の短縮を妨げることもない。

【 0 0 6 5 】

また、インナーカバー 3 1 及びアウターカバー 3 2 はステンレス鋼からなり、多孔質体

50

4 はステンレス鋼の溶射膜からなる。そのため、耐久性、耐熱性に優れた素子カバー 3 を容易に得ることができる。

【0066】

以上のごとく、本例によれば、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

【0067】

(実施例 2)

本例は、図 3、図 4 に示すごとく、本発明の作用効果の確認試験を行った例である。

まず、本発明品として、上記実施例 1 に示したガスセンサ 1 を用意した。一方、従来品として、多孔質体 4 を設けていないガスセンサを用意した。

そして、これらのガスセンサについて、図 3、図 4 に示すごとく、センサ素子への水分付着の抑制効果を評価した。

【0068】

即ち、図 3 に示すごとく、約 150° の鈍角に屈曲させた配管 51 を、屈曲部 511 が下側となるように配置する。そして、この配管 51 における屈曲部 511 から約 100 mm 離れた位置にガスセンサ 1 を固定すると共に、屈曲部 511 付近の配管 51 内に水 W_0 を溜める。

次いで、屈曲部 511 を挟んで上記ガスセンサ 1 の配設部分とは反対側から、配管 51 に空気 A を打ち込む。この空気 A の打ち込み圧力は、内燃機関を 4300 rpm にて運転したときの排気ガスの圧力に相当する圧力とする。

【0069】

これにより、配管 51 内の水 W_0 がガスセンサ 1 へ向かって飛散する。そして、その一部がガスセンサ 1 の素子カバー 3 の内部に侵入し、センサ素子 2 に付着する。このセンサ素子 2 への水分の付着量 (重量) を計測した。従来品についても同様の方法で水分付着量を計測した。

この試験は、配管 51 内への水 W_0 の注入量を、1 ml、3 ml、5 ml、10 ml、20 ml と変化させて行った。

測定結果を図 4 に示す。図 4 において、本発明品についての測定値を にてプロットし、従来品についての測定値を にてプロットする。

【0070】

同図より分かるように、本発明品についても従来品についても、配管 51 内への水 W_0 の注入量を大きくすると、センサ素子への水分の付着量が増加するが、本発明品は、従来品に比べてセンサ素子への水分付着量が大きく低減されている。

この結果から、本発明によれば、センサ素子への水分の付着を大きく抑制することができることが分かる。

【0071】

(実施例 3)

本例は、図 5 に示すごとく、本発明のガスセンサの活性時間を測定した例である。

本発明のガスセンサとしては、実施例 1 に示したガスセンサ 1 を用いた。また、比較として、図 15 に示す、センサ素子 92 に保護層 94 を設けた従来品 9 についても活性時間を測定した。

【0072】

測定方法としては、大気中において、それぞれのガスセンサに内蔵されたヒータに 12.5 V の電圧を印加して、センサ素子の温度が室温から 700 となるまでの時間を活性時間として計測した。

測定結果を図 5 に示す。

【0073】

同図より分かるように、従来品については、活性時間が 13 秒かかったのに対し、本発明品については、活性時間を 10 秒とすることができた。

この結果から、本発明によれば、活性時間を十分に短縮することができることが分かる

10

20

30

40

50

。

【0074】

(実施例4)

本例は、図6、図7に示すごとく、本発明のガスセンサの応答性につき評価した例である。

本発明品としては、実施例1に示したガスセンサ1を用いた。また、比較として、図15に示す、センサ素子92に保護層94を設けた従来のガスセンサ9についても応答性の評価を行った。

【0075】

評価方法としては、実際の車両用エンジン(総排気量3L)に各ガスセンサを配設して行った。そして、上記車両用エンジンを回転数1500rpmにて運転した状態において、混合気の空燃比を $A/F = 1.4$ と $A/F = 1.5$ との間で切り替えたときの、これに対するガスセンサの63%応答時間 t を測定した。

【0076】

即ち、図7の曲線Lに示すごとく、例えば A/F を1.4から1.5に切り替えたとき、曲線Mに示すごとく、センサ出力がこれに対応する変化をするが、この変化が完了するまでにはある程度の時間がかかる。そこで、センサ出力の変化の開始(P_0)から、変化しきった状態(M_0)における変化量(100%)の63%の変化量に達する時点(P_1)までの時間 t を「63%応答時間」といい、応答性の指標とする。

【0077】

測定結果を図6に示す。

同図より分かるように、63%応答時間が、従来品については180m秒であったのに対し、本発明品については130m秒と大きく短縮されている。

この結果から、本発明にかかるガスセンサ1は、応答性に優れていることが分かる。

【0078】

(実施例5)

本例は、図8に示すごとく、素子カバー3のうちアウターカバー32の外側表面322と内側表面321とに多孔質体4を形成したガスセンサ1の例である。

本例のガスセンサ1においては、インナーカバー31には、多孔質体4を設けていない

。

その他は、実施例1と同様である。

【0079】

本例の場合にも、センサ素子2の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサ1を提供することができる。

なお、インナーカバー31とアウターカバー32との間の間隔は、例えば0.5~2mmと小さいため、水滴が両者の間に入った場合には、インナーカバー31とアウターカバー32との双方に接触した状態となりやすい。そして、アウターカバー32の内側表面321に多孔質体4が形成されているため、その親水性、吸水性によって水滴はこの多孔質体4に吸着して、その移動が阻止されることとなる。

その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

【0080】

(実施例6)

本例は、図9に示すごとく、素子カバー3の全体を多孔質体4によって構成したガスセンサ1の例である。

即ち、インナーカバー31及びアウターカバー32が、焼結金属の多孔質体4によって形成されている。

その他は、実施例1と同様であり、実施例1と同様の作用効果を有する。

【0081】

上記実施例以外にも、多孔質体の配設方法については種々のバリエーションがあり、インナーカバーの外側表面及びアウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれ

10

20

30

40

50

かを、多孔質体によって構成したものであれば、本発明の作用効果を奏することができる。また、多孔質体は、インナーカバーの外側表面、アウターカバーの内側表面、或いは外側表面の全体に形成してもよいし、部分的に形成してもよい。

【0082】

ただし、アウターカバーの通気孔とインナーカバーの通気孔との間において、アウターカバーの内側表面とインナーカバーの外側表面の少なくとも一方に多孔質体を形成することが好ましい。この場合には、多孔質体を確実に、水滴の流通経路上に形成することができる。素子カバー内への侵入を確実に防止することができる。

【0083】

(実施例7)

本例は、素子カバー3の表面に形成する親水膜としての多孔質体4を、酸化膜によって構成した例である。

即ち、酸化炉を用いて、ステンレス鋼からなるインナーカバー31及びアウターカバー32を大気中にて800~900の温度にて加熱処理することによって、表面にステンレス鋼の酸化膜を形成する。

また、本例の場合には、インナーカバー31及びアウターカバー32の内側面と外側面の双方に、酸化膜が形成される。また、インナーカバー31及びアウターカバー32のいずれか一方にのみ酸化膜を形成してもよい。

その他は、実施例1と同様である。

【0084】

本例の場合には、親水膜を容易かつ確実に形成することができる。

その他、実施例1と同様の作用効果を有する。

なお、素子カバー3の表面に形成する多孔質体4としては、上述した溶射膜(実施例1)、酸化膜の他に、アルミナ等からなるセラミック多孔体や焼結金属等を用いることもできる。

【0085】

(実施例8)

本例は、水分との濡れ性を向上させる加工処理を表面に施して表面改質してなる素子カバー3を用いたガスセンサ1の例である。

即ち、実施例1のように素子カバー3の表面に膜を形成するのではなく、機械的な加工処理、或いは電気化学的な加工処理を施す。

上記機械的な加工処理としては、例えば、ショットブラスト、バレル研磨等がある。また、上記電気化学的な加工処理としては、例えば、化学研磨、電解研磨等がある。

その他は、実施例1と同様である。

本例のガスセンサにおいても、素子カバー3の表面における水分との濡れ性を向上させている。そのため、本例の場合にも、実施例1と同様の作用効果を有する。

【0086】

(実施例9)

本例は、図10に示すごとく、断面略U字状のいわゆるコップ型のガスセンサ素子2を有するガスセンサ1の例である。

そして、ガスセンサ素子2の内側にはセラミックヒータ21が配設されている。

また、素子カバー3を含めた他の構成については、実施例1と同様である。

本例の場合にも、実施例1と同様の作用効果を得ることができる。

【0087】

(実施例10)

本例は、図11に示すごとく、ガスセンサ10を配設した内燃機関の排気管6のうち、ガスセンサ10よりも排ガスGの上流側の排気管6の内壁面61に、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する親水膜として多孔質体4を形成した例である。

上記多孔質体4としては、例えば、酸化膜、溶射膜、焼結金属、セラミック多孔体等を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0088】

また、多孔質体4を形成する代わりに、排気管6の内壁面61に、ショットブラスト、バレル研磨等の機械的な加工処理を施したり、化学研磨、電解研磨等の電気化学的な加工処理を施すことにより、水分との濡れ性を向上させる表面改質を行ってもよい。

なお、本例におけるガスセンサ10は、素子カバーの表面の水分との濡れ性を向上させる処理を施す必要は特になく、従来と同様のものを用いることができる。勿論、実施例1~9に示す本発明のガスセンサ1を用いてもよい。

【0089】

本例によれば、上記排気管6内を流れる排ガスG中の水分が、ガスセンサ10に達する前に、排気管6の内壁面61に付着すると共に保持される。更に、内壁面61に付着した水分は、排気管6の熱によって素早く蒸発する。これにより、ガスセンサ10のセンサ素子への水分の付着を防ぎ、センサ素子の被水割れを防ぐことができる。

以上のごとく、本例によれば、センサ素子の被水割れを防止する内燃機関の排気管構造を提供することができる。

【0090】

(実施例11)

本例は、図12に示すごとく、ガスセンサにおける素子カバーの表面の対水接触角と、センサ素子への被水との関係を調べた例である。

試料として用いたガスセンサの基本構成は、実施例1に示したとおりであり、素子カバーの表面状態を種々変更することにより、対水接触角の異なる5種類の素子カバーをそれぞれ有するガスセンサを用意した。

対水接触角は、協和界面科学(株)製のドロップマスターを用いて測定した。計測に当たっては、素子カバーに付着した水滴の付着面における頂面に対して、ドロップマスターを水平にした状態で計測した。また、インナーカバーにおける、アウターカバーの通気孔に対向する位置とインナーカバーの通気孔との間の領域の中から、任意の3点で測定した結果の平均値を、当該ガスセンサの素子カバーの対水接触角として採用した。

【0091】

そして、上記ガスセンサを内燃機関の排気管に配置して内燃機関を運転し、センサ素子への被水の程度を確認した。即ち、センサ素子の表面を染色しておき、水滴が付着したときにできる被水痕の面積を測定し、センサ素子の表面全体における被水痕の面積の割合を表した。

また、内燃機関としては3000ccのガソリンエンジンを使用し、回転数1000~3000rpmにて1分間運転した。また、エンジンとセンサとの間の排気管に、排気管の外部から内部に連通する管を設けて、その管を介して外部から10ccの水をセンサの上流に注入し、凝縮水が発生する低温始動時と同じ状態を作り出し実験を行った。

また、この被水の試験は、1水準につき5回行い、最も被水痕割合の大きいデータを採用した。測定結果を図12に示す。

【0092】

同図から分かるように、素子カバーの対水接触角を小さくするほど、被水痕割合を少なくすることができる。そして、対水接触角を70度以下とすることにより、被水痕割合を20%以下に抑制することができた。更に、対水接触角を60度以下とすることにより、被水痕割合を15%以下に抑制することができた。

【0093】

(実施例12)

本例は、図13に示すごとく、水との濡れ性が互いに異なる2種類のインコネル板試験片を加熱した状態において、試験片に付着させた水滴が残存する時間を測定した例である。上記2種類のインコネル板試験片としては、対水接触角90度のインコネル板試験片と、対水接触角65度のインコネル板試験片とを用いた。

即ち、種々の温度に加熱した上記各試験片の上に、5 μ Lの水滴を滴下したとき、水滴が気化して消滅するまでの時間を測定した。

10

20

30

40

50

測定結果を図 13 に示す。対水接触角 90 度の試験片のデータを にて示し、対水接触角 65 度の試験片のデータを にて示す。

【0094】

同図より分かるように、対水接触角の大きさに関わらず、試験片の温度が約 210 までは、高温となるほど水滴残存時間は短くなり、約 210 においては水滴は瞬時に気化、消滅する。しかし、210 を超えると、対水接触角 90 度の試験片については、水滴残存時間が長くなる。これに対し、対水接触角 65 の試験片は、約 270 まで水滴残存時間を短くしておくことができる。

それ故、内燃機関の始動時に、ガスセンサの素子カバーの温度が 100 ~ 300 となることを考慮すると、素子カバーの対水接触角が 90 度と大きい場合には、水滴が表面に長時間残りやすいが、対水接触角を 65 度と小さくすることにより、水滴を素早く気化させることができるといえる。

10

【0095】

なお、約 210 までは対水接触角に関わらず高温となるほど水滴残存時間が減少し続けるのは、水滴の全体が受熱して気化するためであると考えられる。しかし、これを超える温度の試験片に水滴が滴下されたとき、対水接触角が大きいと、膜沸騰現象が起こりやすくなるため、再び水滴残存時間が増加すると考えられる。一方、対水接触角が小さい場合には、更なる高温とならない限り膜沸騰現象は起こらず、水滴残存時間が増加しないと考えられる。

本例の結果から、素子カバーの表面の濡れ性を良くする（対水接触角を小さくする）ことにより、上記膜沸騰現象を防いで、付着した水滴を素早く蒸発させることができ、センサ素子への水滴の付着を防ぐことができることが分かる。

20

【0096】

上記各実施例以外にも、インナーカバー 31 の外側表面 312 にのみ親水膜（多孔質体 4）を形成し或いは親水性向上の表面改質を施したり、インナーカバー 31 の外側表面 312 とアウターカバーの内側表面 321 とにのみ親水膜（多孔質体 4）を形成し或いは親水性向上の表面改質を施したりすることも有効である。

また、上記各実施例においては、インナーカバー 31 とアウターカバー 32 とからなる二重構造の素子カバー 3 を用いた例を示したが、本発明は、これに限らず、例えば一重の素子カバー 3 を用いたガスセンサにも適用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図 1】実施例 1 における、ガスセンサの断面図。

【図 2】実施例 1 における、ガスセンサの作用効果の説明図。

【図 3】実施例 2 における、水分付着試験方法の説明図。

【図 4】実施例 2 における、水分付着試験の結果を示す線図。

【図 5】実施例 3 における、活性時間の評価結果を示す線図。

【図 6】実施例 4 における、応答性の評価結果を示す線図。

【図 7】実施例 4 における、63% 応答時間の説明図。

【図 8】実施例 5 における、ガスセンサの断面図。

40

【図 9】実施例 6 における、ガスセンサの断面図。

【図 10】実施例 9 における、ガスセンサの断面図。

【図 11】実施例 10 における、内燃機関の排気管構造の断面図。

【図 12】実施例 11 における、測定結果を示す線図。

【図 13】実施例 12 における、測定結果を示す線図。

【図 14】従来例における、センサ素子の被水割れの原因を説明する断面説明図。

【図 15】従来例における、センサ素子に保護層を形成したガスセンサの断面図。

【図 16】従来例における、通気孔を保護層によって覆ったガスセンサの断面図。

【符号の説明】

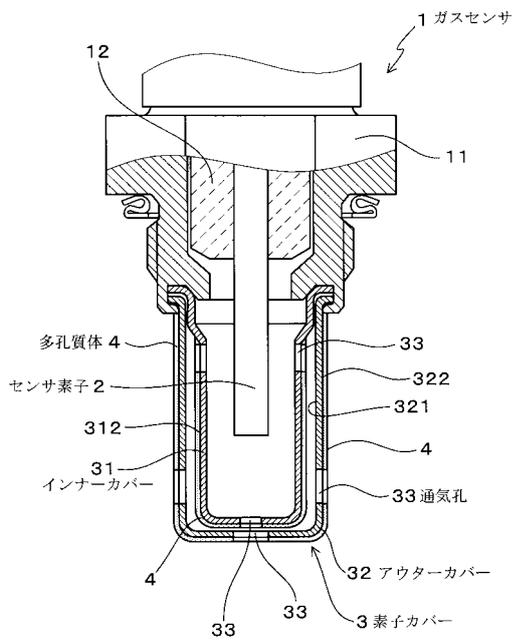
【0098】

50

- 1 ガスセンサ
- 2 センサ素子
- 3 素子カバー
- 3 1 インナーカバー
- 3 1 2 外側表面
- 3 2 アウターカバー
- 3 2 1 内側表面
- 3 2 2 外側表面
- 3 3 通気孔
- 4 多孔質体

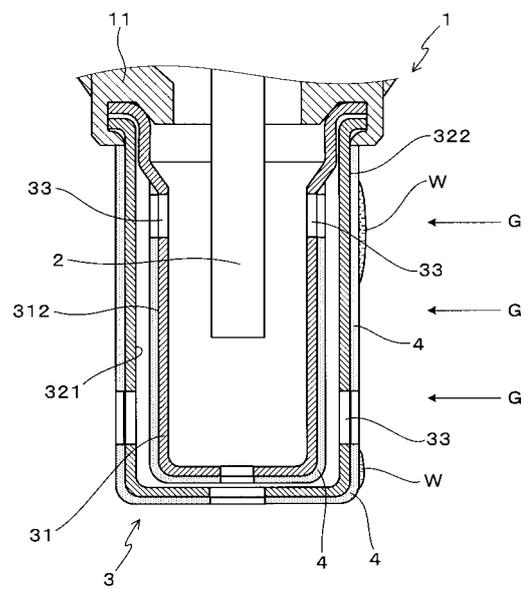
【図1】

(図1)



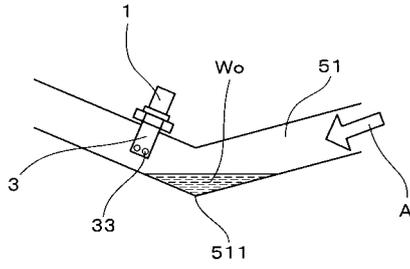
【図2】

(図2)



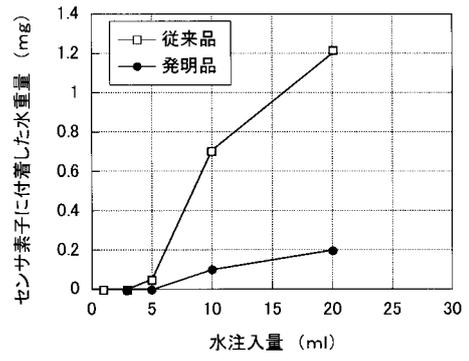
【図3】

(図3)



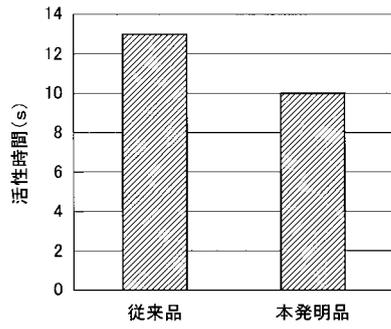
【図4】

(図4)



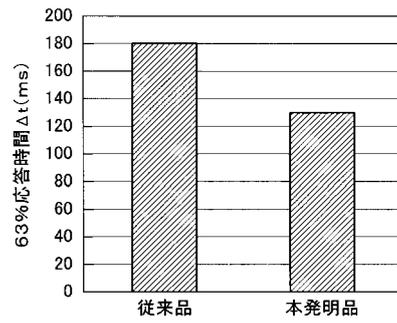
【図5】

(図5)



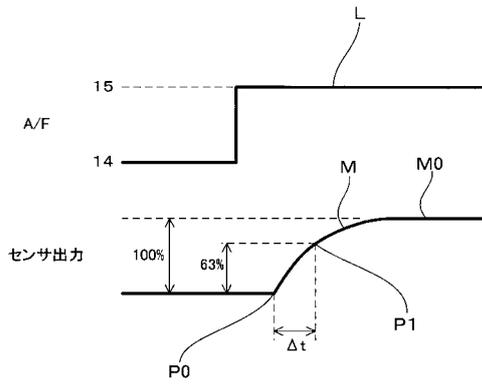
【図6】

(図6)



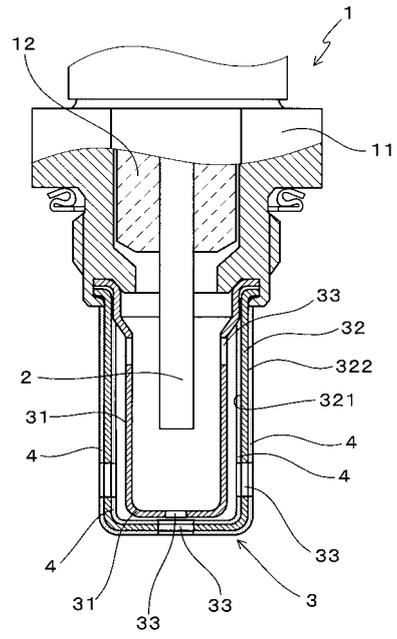
【 図 7 】

(図7)



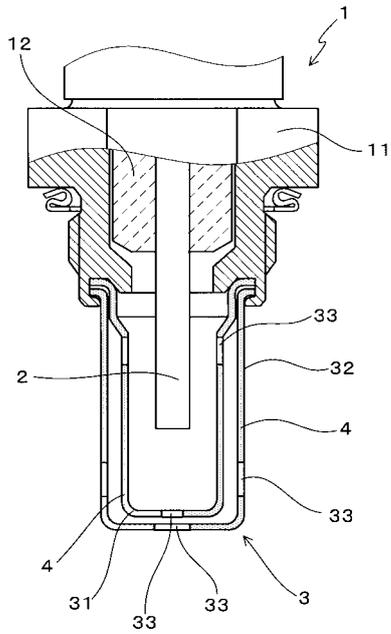
【 図 8 】

(図8)



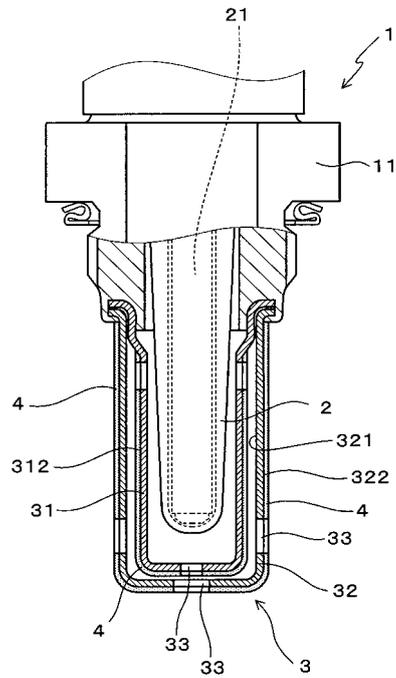
【 図 9 】

(図9)



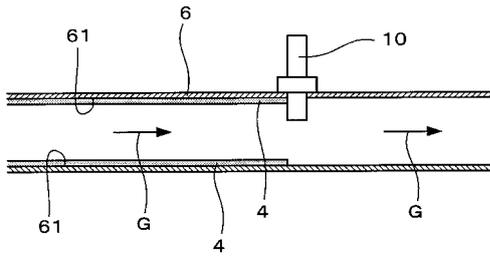
【 図 10 】

(図10)



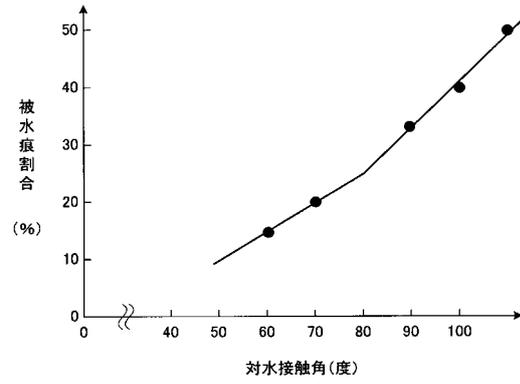
【図11】

(図11)



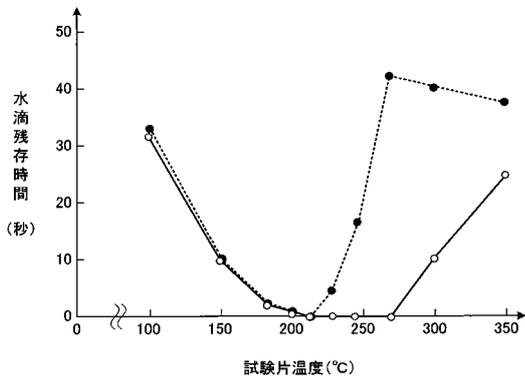
【図12】

(図12)



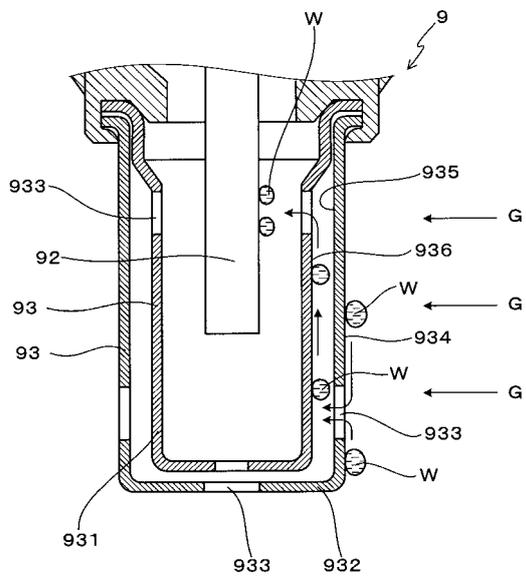
【図13】

(図13)



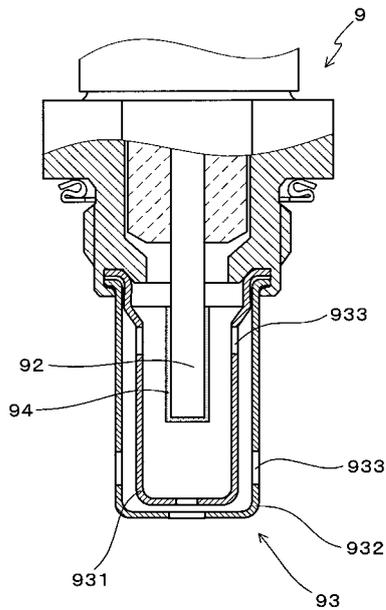
【図14】

(図14)



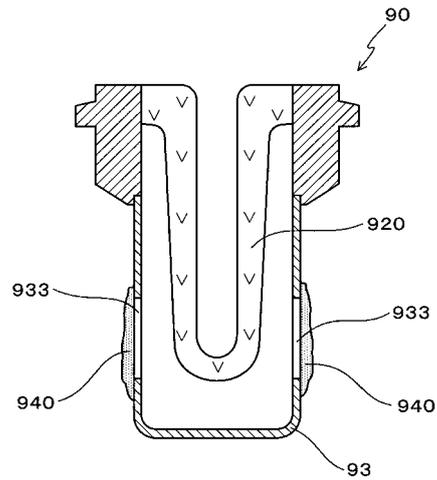
【図 15】

(図15)



【図 16】

(図16)



【手続補正書】

【提出日】平成18年10月6日(2006.10.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、
 該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
 該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる親水膜を表面のみに形成してなることを
 特徴とするガスセンサ。

【請求項2】

請求項1において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナー
 カバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの
 外側表面に上記親水膜を形成してあることを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】

請求項2において、上記親水膜は、上記アウターカバーの内側表面にも形成してあること
 を特徴とするガスセンサ。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項において、上記親水膜は、対水接触角が70度以下の濡れ性
 を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】

請求項4において、上記親水膜は、対水接触角が60度以下の濡れ性を有することを特徴

とするガスセンサ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記親水膜は、無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、上記親水膜は、金属製の上記素子カバーの表面に形成される酸化膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 7 において、上記親水膜は、上記素子カバーを大気中にて加熱処理することによって形成される上記酸化膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 9】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる加工処理を表面に施して表面改質してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 10】

請求項 9 において、上記素子カバーは、二重構造となっており、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、上記インナーカバーの外側表面に水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 11】

請求項 10 において、上記アウターカバーの内側表面にも水分との濡れ性を向上させる加工処理を施して表面改質してあることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか一項において、上記素子カバーの表面は、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 13】

請求項 12 において、上記素子カバーの表面は、対水接触角が 60 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項において、上記素子カバーに施す加工処理は、機械的な加工処理であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 13 のいずれか一項において、上記素子カバーに施す加工処理は、電気化学的な加工処理であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 16】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーの表面のみは、対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有する無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 17】

被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、該ガスセンサは、上記センサ素子を二重に覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、

上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、各カバーの表面のみに対水接触角が 70 度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 18】

請求項 17 において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面

の少なくともいずれかは、対水接触角が70度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項19】

請求項17において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面の少なくともいずれかの対水接触角は、上記アウターカバーの外側表面の対水接触角よりも小さいことを特徴とするガスセンサ。

【請求項20】

請求項17～19のいずれか一項において、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、各カバーの表面のみが多孔質体によって構成してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項21】

請求項17～19のいずれか一項において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの少なくとも一方は、各カバーの表面のみが多孔質体によって構成してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項22】

請求項20において、上記多孔質体は、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかに形成した溶射膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項23】

請求項22において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーは、ステンレス鋼からなり、上記多孔質体は、ステンレス鋼の溶射膜からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項24】

請求項21において、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの両方は各カバーの表面のみが多孔質体によって構成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項25】

排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する親水膜を形成してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造。

【請求項26】

排ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサを配設した内燃機関の排気管構造において、

上記ガスセンサよりも上記排ガスの上流側の排気管の内壁面に、対水接触角が70度以下の濡れ性を確保する加工処理を施して表面改質してあることを特徴とする内燃機関の排気管構造。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

第1の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーは、水分との濡れ性を向上させる親水膜を表面のみに形成してなることを特徴とするガスセンサにある（請求項1）。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

第3の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、
該素子カバーの表面のみは、対水接触角が70度以下の濡れ性を有する無機の多孔質体からなることを特徴とするガスセンサにある（請求項16）。

本発明の場合にも、上記請求項1の発明と同様に、センサ素子の被水割れを防止すると共に応答性に優れたガスセンサを提供することができる。

特に、上記素子カバーが対水接触角が70度以下の濡れ性を有するため、素子カバーに付着した水滴の移動を十分に防ぐと共に、上記膜沸騰現象を十分に防ぐことができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

第4の発明は、被測定ガス中の特定ガス濃度を検知するセンサ素子を内蔵してなるガスセンサにおいて、

該ガスセンサは、上記センサ素子を二重に覆うと共に通気孔を設けてなる素子カバーを有し、該素子カバーは、内側に配されるインナーカバーと該インナーカバーの外方を覆うアウターカバーとを有し、

上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、各カバーの表面のみに対水接触角が70度以下の濡れ性を有することを特徴とするガスセンサにある（請求項17）。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

また、親水膜は、無機の多孔質体からなることが好ましい（請求項6）。

この場合には、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。

上記多孔質体としては、例えば、アルミナを主原料とした多孔質の厚膜を、素子カバーの表面に塗布することにより形成したセラミック多孔体とすることもできる。また、上記多孔質体として、溶射膜、酸化膜当とすることもできる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

また、上記インナーカバーの外側表面及び上記アウターカバーの内側表面及び外側表面の少なくともいずれかは、各カバーの表面のみが多孔質体によって構成してなることが好ましい（請求項20）。

この場合には、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。また、無機の多孔質体とすることにより、多孔質体の耐熱性を確保することができる。

上記多孔質体としては、例えば、アルミナを主原料とした多孔質の厚膜を、素子カバーの表面に塗布することにより形成することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

また、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの少なくとも一方は、各カバーの表面のみが多孔質体によって構成してもよい（請求項21）。

この場合にも、容易に素子カバーの表面の濡れ性を向上させることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

また、上記インナーカバー及び上記アウターカバーの両方がは各カバーの表面のみが多孔質体によって構成されていることが好ましい（請求項24）。

この場合には、インナーカバー内へ水滴の侵入を一層確実に防止し、センサ素子の被水割れをより効果的に防止することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

本例の場合には、親水膜を容易かつ確実に形成することができる。

その他、実施例1と同様の効果を有する。

なお、素子カバー3の表面に形成する多孔質体4としては上述した溶射膜（実施例1）、酸化膜の他に、アルミナ等からなるセラミック多孔体等を用いることもできる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

（実施例10）

本例は、図11のごとく、ガスセンサ10を配設した内燃機関の排気管6のうち、ガスセンサ10より排ガスGの上流側の排気管6の内壁面61に、対水接触角が70度以上の濡れ性を有する親水膜として多孔質体4を形成した例である。

上記多孔質体4としては、例えば、酸化膜、溶射膜、セラミック多孔体等を用いることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 朝文
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 林 哲史
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 小澤 直人
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 児島 孝志
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- Fターム(参考) 2G004 BB04 BC02 BF13 BF18 BF27 BF30