速報論文

Zairyo-to-Kankyo, **41**, 234–235 (1992)

鉄の活性態-不動態振動現象の温度センサへの応用

石原顕光*, 朝倉祝治*

* 横浜国立大学工学部

Application of Oscillatory Phenomena between Active and Passive States of Irons to Thermal Sensors

Akimitsu Ishihara* and Shukuji Asakura*

* *Faculty of Engineering, Yokohama National University*

Key words: thermal sensor, oscillatory phenomenon, nonlinear phenomenon

1. 緒　　言

腐食をはじめとする固液界面現象は，非線形現象である。非線形現象は個別に特異的な性質を持つ。著者らは，個々の非線形現象が持つ特質を，センサとして積極的に利用することを試みている。すでに著者らは，金属の不動態化過程が，環境の組成に敏感に影響されることを利用して，高濃度硫酸溶液中の水素イオン濃度と硫酸イオン濃度が同時にかつ簡便に測定できることを示した[1)]。

本論文では，リン酸-過酸化水素溶液中において観察される鉄の自律的な電位振動に着目した。電位振動が安定なリミットサイクルを形成する[2)]ことを用いて，その周波数の測定から温度の自動計測を試みる。

本センサの利点は，次のとおりである。(1) 本センサでは温度が単位時間内のパルス数（周波数）に変換される。パルス列はディジタル信号として，コンピュータに直接取り入れることが可能である。(2) 信号は外部電源を必要とせず，自律的に発生する。(3) 出力がパルス列であるため，信号伝送中の外乱を受けにくい。

2. 実験方法

電極として，S 50 C 鋼 (C: 0.50, Si: 0.19, Mn: 0.68, P: 0.024, S: 0.003, Ni: 0.07, Cr: 0.18, Cu: 0.13%) を用いた。直径 8 mm の鉄電極を，テフロン棒に埋め込み，電極表面が水平面に対して垂直になるように，リン酸-過酸化水素溶液中に浸漬した。電極電位は，飽和カロメル電極 (SCE) に照合して測定した。溶液は大気雰囲気とし，測定温度範囲は 10～80°C とした。温度は，湯浴を用い ±0.5°C の範囲で制御した。

* 〒240 横浜市保土ケ谷区常盤台 156, (156, Tokiwa-dai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan)

3. 結果および考察

Fig. 1 に浸漬直後の電極電位と定常状態に達した後の周波数と電位振幅の関係を示す。浸漬直後の電極電位の差異は，浸漬前の鉄電極の表面状態の違いに対応していると考えられる。したがって，浸漬前の電極表面状態の違いは，定常値に影響を与えない。これは，鉄が不動態と活性態を繰り返しており，活性溶解時に電極表面が洗浄されているためであると考えられる。

リン酸 0.5 mol·dm^{-3}, 過酸化水素 2.0 mol·dm^{-3} の溶液における周波数と温度のアレニウスプロットを Fig. 2

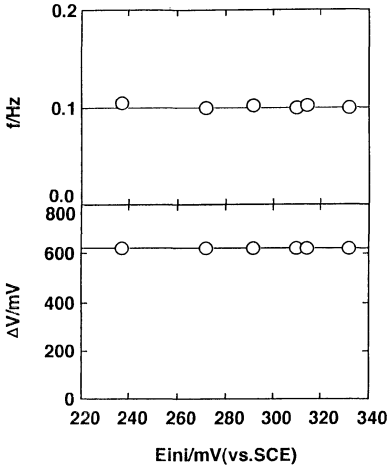

Fig. 1 Dependence of frequency and amplitude of potential oscillation on the initial electrode potential. $[H_3PO_4]=0.5$ mol·dm^{-3}, $[H_2O_2]=2.0$ mol·dm^{-3}, 25°C.

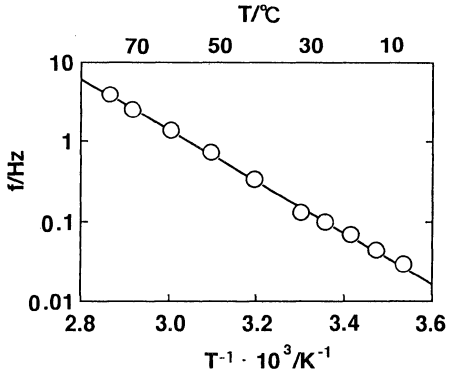

Fig. 2 Arrhenius plot of frequency. $[H_3PO_4]=0.5\ mol\cdot dm^{-3}$, $[H_2O_2]=2.0\ mol\cdot dm^{-3}$.

に示す。図より明らかなように，周波数の対数と絶対温度の逆数は，次の関係を満たす。

$$\log f = A/T + C \qquad (1)$$

ここで，f は周波数，T は絶対温度，A と C は溶液の組成によって定まる定数である。この関係は 10°C から 70°C の間で精度よく成り立つ。リン酸濃度を 0.5 mol·dm^{-3} に保ち，過酸化水素濃度が定数 A と C に及ぼす影響について調べた。結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。いずれもよい直線関係を満たす。実験式として，

$$A = -874\,[H_2O_2] - 1522 \qquad (2)$$

$$C = 3.24\,[H_2O_2] + 3.47 \qquad (3)$$

が得られた。ただし，$[H_2O_2]$ は過酸化水素濃度を表す。

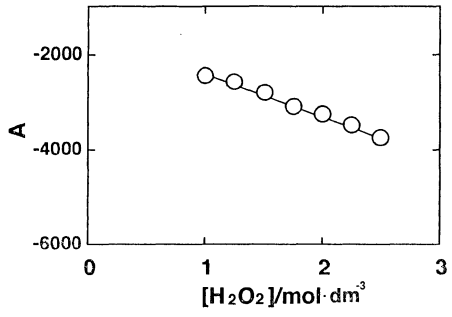

Fig. 3 Plot of the coefficient A against the concentration of hydrogen peroxide. $[H_3PO_4]=0.5\ mol\cdot dm^{-3}$.

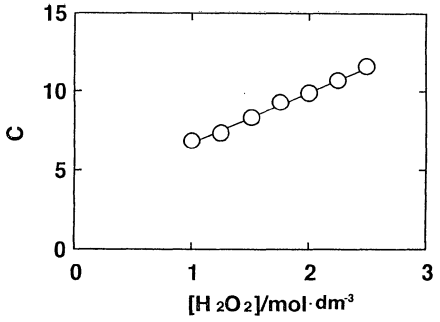

Fig. 4 Relationship between the constant C and the concentration of hydrogen peroxide. $[H_3PO_4]=0.5\ mol\cdot dm^{-3}$.

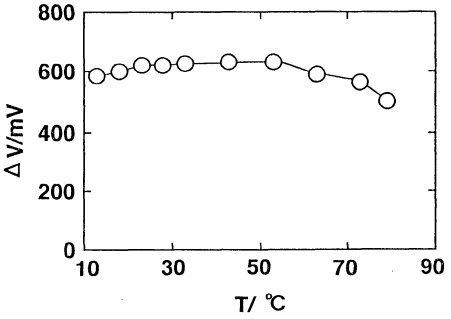

Fig. 5 Dependence of the oscillation amplitude on temperature. $[H_3PO_4]=0.5\ mol\cdot dm^{-3}$, $[H_2O_2]=2.0\ mol\cdot dm^{-3}$.

(2)，(3)式は過酸化水素濃度が 1.0 から 2.5 mol·dm^{-3} の範囲で成り立つ。(1)～(3) 式の関係を用いて，0.5 mol·dm^{-3} のリン酸と適当な過酸化水素濃度を組み合わせることにより，10°C から 70°C までの温度を，適当な周波数によって測定することができる。

電位振幅は Fig. 5 に示すように，10°C から 70°C の間で，温度に対する依存性は少ない。

文　献

1) A. Ishihara & S. Asakura: *Denki Kagaku*, **58**, 1197 (1990).
2) 石原顕光，朝倉祝治：投稿中.