鉄粉酸化反応層の温度制御に関する研究

村田　圭治*　　荒賀　浩一*　　小松　幸雄**

Temperature control of corroding iron powder layer

Keiji MURATA, Koichi ARAGA and Yukio KOMATSU

This paper is an experimental investigation on thermo chemical characteristics of corrosion reaction of iron powder. Putting iron powder, powdered active carbon, vermiculite and saline solution into mini-autoclave, its inside was replaced with oxygen, and reaction velocity was examined from the decrease in pressure. The reaction velocity depended on the temperature, the volume of saline solution, and the reaction rate of iron powder. Reaction velocity rose with temperature and saline solution in this experimental condition. In addition, authors examine the reactive characteristic in the powder layer composed of iron powder, active carbon powder and vermiculite filled with saline solution.

Key Words: Corrosion, Iron Powder, Temperature control, Chemical reaction

1．はじめに

携帯用カイロや温シップは金属の酸化反応に伴う反応熱を利用したものであることはよく知られている．これらは，金属粉，金属塩化物，水分，保水剤，反応を促進する触媒等を配合した発熱体組成物を通気性を有する袋に封入，あるいは薬剤が塗布されたシートに付着させたものが一般的である．発熱体組成物の需要は特に温熱治療の分野で世界的に大きく，就寝時にも連続して使用できる安全性が強く求められている．しかしながら，近年，発熱温度が設計値を大きく超えて低温火傷を起こす事例が多発している．そこで著者らは低温火傷の原因調査を行い，発熱体組成物の発熱温度を精度よく制御するためには，熱化学的特性を把握し，最高発熱温度のバラツキを最小化できる製造方法の確立に結びつける必要があるという結論に至った．

そこでまず鉄粉と活性炭の混合粉に食塩水を振りかけて腐食酸化の見かけの反応速度を測定し，反応速度が酸素分圧，温度，食塩水量，反応進行度などに依存することを示した[1]．今回，食塩水を保持させたバーミキュライト（保水剤）を鉄粉や活性炭粉末と混合して発熱体組成物とし，反応速度を測定した．さらに，こうした発熱体組成物をシート状に積層し，その熱特性に関する実験を開始したのでここに報告する．

2．反応速度に関する実験

2.1　実験方法

ミニオートクレーブ（容積47cc）に鉄粉，活性炭粉末（触媒），食塩水を吸収させたバーミキュライトを投入し，純酸素で置換する．これを恒温槽で一定温度に保持し，酸素圧力の経時変化を測定して反応速度を求めた．鉄粉，活性炭，バーミキュライトの投入量はそれぞれ2.0g, 0.4g, 0.256gで，実験パラメータは反応温度と食塩水の投入量である．

表1に実験パラメータの値をまとめて示す．

＊　近畿大学工業高等専門学校　総合システム工学科
＊＊　FJテック熊野研究所

2.2　実験結果および考察

図1は実験結果の一例で，縦軸にはミニオートクレーブ内の圧力P^*，横軸に経過時間tをプロットしたものである．食塩水の投入量は0.967ccで一定，反応温度は，35℃, 40℃, 50℃，60℃，70℃である．初め酸素を投入したため内圧は急激に上昇している．その後，圧力は時間の経過と共に低下しているが，これは鉄粉の腐食により酸素が消費されたことを表している．充分な時間が経過後，内圧はそれぞれ一定の値に漸近している．漸近値は温度が高くなるほど上昇していることから，これが水蒸気圧によるものであることが推測される．さらに，オートクレーブ内の酸素が完全に消費された後，再度酸素を供給し，腐食反応の進行に伴う反応速度の変化も調べた．

図2は反応速度定数αを水溶液投入量 Y_{w0} に対してプロットしたものである．ここでは反応速度定数αを下式(1)で定義し，図1より求めた酸素分圧 P を $\ln P$-t の形で改めてプロットし直し，その傾きから算出した．

$$dP/dt = -\alpha P \qquad (1)$$

また，Y_{w0}は初めに投入した水溶液量を鉄粉全量2gが反応するために必要な水溶液量で除した値である．反応速度定数は水溶液投入量と共に上昇しているが，Y_{w0}が1.0を越えると低下している．これは水溶液量を増やすと金属表面のうち水溶液で覆われた面積が増加し反応速度は上昇するが，多すぎると水溶液膜が厚くなり，水溶液中の酸素の拡散抵抗が増えたため反応速度が逆に低下したものと考えられる．なお，バーミキュライトに吸収された水溶液の含水率をパラメータとして反応速度を測定した結果，含水率とともに

Table.1 Range of experimental parameters

Iron powder (average particle size=100μm)	2.0g
Activated carbon (particle size<150μm)	0.4g
Salt water (3wt%)	0.5-1.1cc
Vermiculite	0.256g
Temperature	35-70degC
Initial oxygen pressure	about100kPa

反応速度は上昇したものの，その影響は小さかった．

図３は未反応率$(1-X)$に対して反応速度定数αをプロットしたものである．ここで、Xは反応進行度で反応した鉄粉の割合を表している．反応速度定数は反応が進行すると

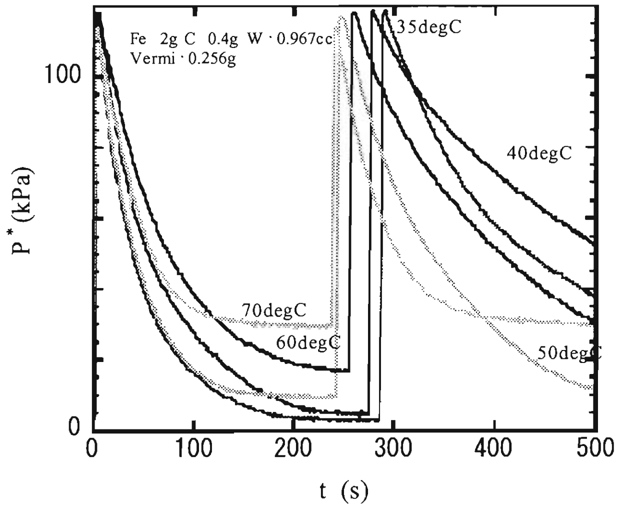


Fig.1 Pressure variation over time

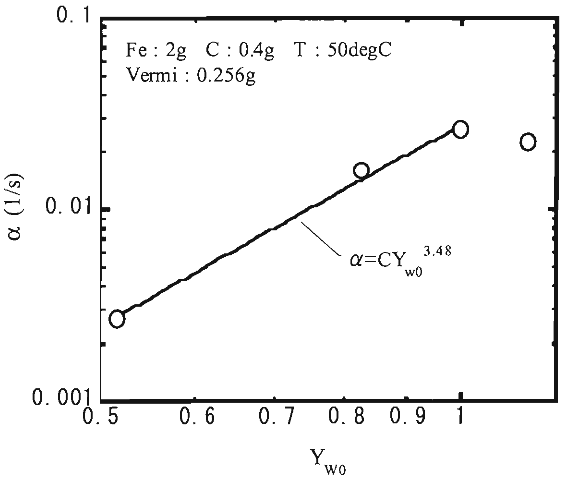


Fig.2 Variation of α with solution quantity

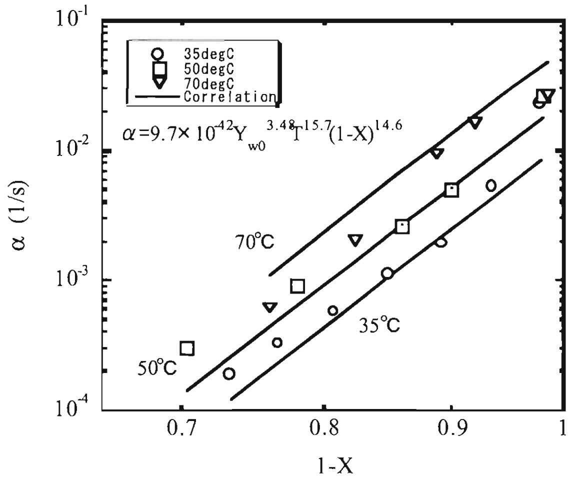


Fig.3 Comparison of the correlation with α data

共に急激に低下している．これは鉄粉の腐食により，水溶液中に反応によって生じた水酸化第一鉄による拡散障壁層が生じ，その結果，液相物質伝達率が低下したこと，あるいは鉄粉層が凝集して鉄粉層内の酸素透過率が低下し，結果的に気相物質伝達率が低下したことなどが考えられる．

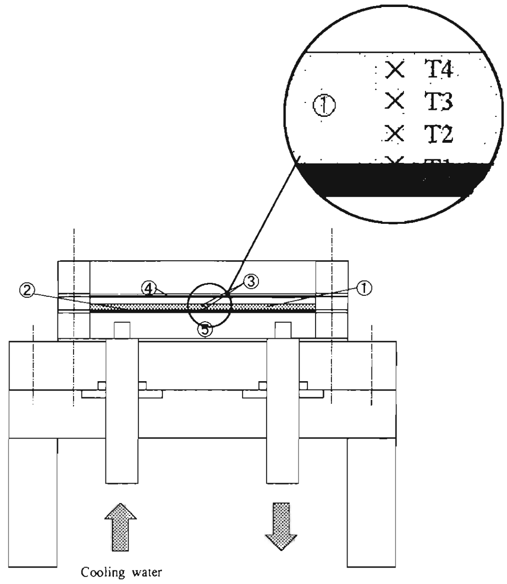
以上の実験結果より，反応速度定数は初めにバーミキュライトに吸収されていた食塩水量Y_{w0}，反応温度T，反応進行度Xの関数として，式(2)のように整理することができた．図３中の実線はこの反応速度式(2)を示している．

$$\alpha=9.7\times10^{-42}Y_{w0}^{3.48}T^{15.7}(1-X)^{14.6} \quad (2)$$

３．発熱体粉末層の熱特性に関する実験

３．１　実験装置および方法

図４に実験装置の概略を，図５に実験装置の写真を示す．



1.Iron powder layer　2. Heat flux sensor
3.Thermocouple　4. Cloth not woven
5.Cooling plate

Fig.4 Outline chart of experimental apparatus

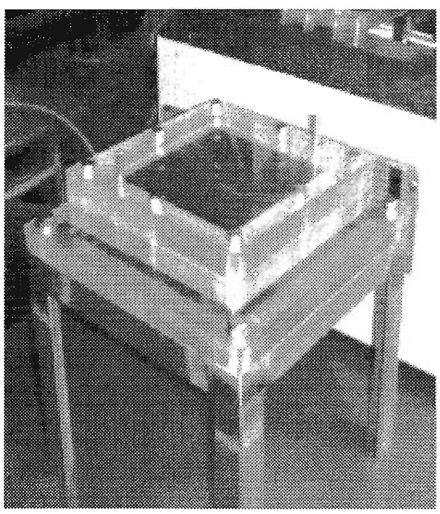


Fig5. Photograph of experimental apparatus

実験装置は，側壁を厚さ 20mm のポリカーボネート板で，底面を冷却水で一定温度（36℃程度）に保持した銅製の冷却板５で構成した容器（縦 100mm，横 100mm，深さ 50mm）であり，冷却板には熱流束センサーシート２（縦 100mm，横 100mm，厚さ 0.4mm）を密着させた．まず，鉄粉，活性炭粉末，食塩水を吸収させたバーミキュライト粉末を，反応が進行しないように窒素雰囲気下で混合して発熱体粉末を作成する．実験装置内に窒素ガスを供給して充分に置換した後，発熱体粉末を熱流束センサーシート２の上に深さ 10mm まで充填し発熱体粉末層１とした．熱流束センサーシート表面および発熱体粉末層内に深さ方向に３mm 間隔で φ0.5mm の CA 熱電対 T_1～T_4 を取付けた（図４参照）．窒素ガスの供給を停止後，熱流束 q および温度分布の経時変化を測定した．

３．２　実験結果および考察

図６は実験結果の一例で，熱流束センサーシートを通過する熱流束 q と発熱体粉末層内の温度 T_1，T_2，T_3，T_4 の経時変化を示したものである．窒素ガスの供給を停止すると，拡散によって発熱体粉末層に酸素ガスが供給され反応が進行していく．窒素ガスの供給を停止後（測定開始後），熱流束は急激に上昇し約 1800W/m^2 となるが，その後急激に低下し５時間後（t=3000sec）には約 500 W/m^2 になった．図中の破線は，発熱体粉末層全体が X=0.10，T=50℃，Y_{w0}=1 の条件で反応し，反応熱が全て熱流束センサーシートを通過すると仮定したときの熱流束値（約 10500 W/m^2）を示している．この値は，t=0～3000sec における熱流束データ値の平均にほぼ等しい．

発熱体粉末層内の温度も熱流束と同様に変化し，最高温度は 60℃を超えることがわかった．このことから，低温火傷を防止するためには，酸素供給量を何らかの方法で制御し，最高温度を適当な値に抑える必要があると思われる．また，T_3＞T_4 であることから，実験では発熱体粉末層上面から大気にも放熱していることが推測される．

４．発熱体粉末層の熱流動特性解析の基礎式

発熱体粉末層内の発熱量や温度分布の経時変化を予測するため，発熱体粉末層内の熱流動特性に関する数値解析を行う．基礎式をまとめると以下のようになる．

これらの基礎式を数値的に解いて実験結果と比較し，解析手法の妥当性を確認していく．

連続の式（質量保存式）

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u)}{\partial x}=-\kappa\dot{M}_1$$

運動方程式（修正 Darcy 則）

$$-\frac{\mu}{K}u-\rho C|u|u-\frac{\partial P}{\partial x}-\rho g=0$$

エネルギー保存式

$$\frac{\partial}{\partial t}[\{\rho C_p\varepsilon+\rho_s C_s(1-\varepsilon)\}T]+\frac{\partial}{\partial x}(\rho C_p uT)=\frac{\partial}{\partial x}(\lambda_e\frac{\partial T}{\partial x})+\kappa\Delta H$$

化学種 O_2 の保存式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon w)+\frac{\partial}{\partial x}(\rho wu)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\varepsilon D\frac{\partial w}{\partial x}\right)-\kappa\dot{M}_1$$

５．おわりに

① 鉄粉の見かけの腐食反応速度を測定し，温度，水溶液量，反応率の影響を調べ，反応速度定数に関する整理式(2)を作成した．

② 発熱体粉末層の熱特性に関する実験を開始した．発熱体粉末層内温度測定の結果，最高温度は 60℃を超えることがわかった．このことから，酸素供給量を何らかの方法で制御し，最高温度を適当な値に抑える必要があると思われる．

③ 今後，発熱体粉末層の反応制御方法を提案し，その効果について実験的に検討する．

④ さらに第４章で示した基礎式を数値的に解いて実験結果と比較し，解析手法の妥当性を確認していく．

参考文献

1) 村田ら，日本機械学会年次大会 2008 講演論文集(2008－8)．

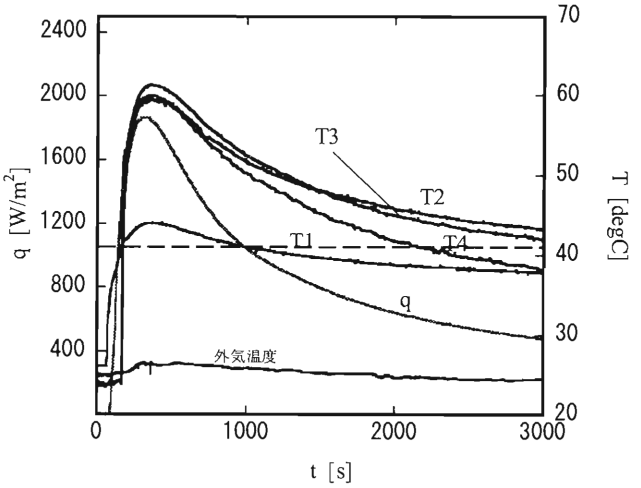


Fig.6 Variation of heat flux and temperature in iron powder layer