

赤外線照射による  $W-KClO_4-BaCrO_4$  の発火反応

永石俊幸, 岡本優, 金田武臣, 松本勝, 吉永俊一

赤外線のスポンジヒータを用いて,  $W-KClO_4-BaCrO_4$  の発火現象が研究された。また, この混合系について熱反応性が DTA, TG, X 線回折, 燃焼熱の測定などから検討された。結果として次のことをえた。

(1)混合系の反応は  $W-KClO_4$  の反応が支配的で, それに部分的に  $W$  の酸化反応,  $KClO_4$  の熱分解,  $W-BaCrO_4$  の反応がおこると考えられる。

(2)混合系の IR ランプによる照射での発火は表面発火であることがわかった。発火時間は DTA や TG の実験では  $BaCrO_4$  の影響がみられるが,  $BaCrO_4$  の影響はうけない。これはエネルギーの与え方による差が生じたものと考えられる。

## 1. 序

輻射熱を利用した急速加熱下での反応性固体の発火現象に関する実験や理論的研究は推進薬の分野で沢山みられる<sup>1)~3)</sup>。また他にも木片の発火<sup>4)</sup>や金属粉の発火<sup>5)</sup>に関する研究もある<sup>6)</sup>。しかし発火機構については現象が複雑なために, いまだに完全に解明されたとはいいがたいようである。現在までに知られている発火機構の理論としては(1)気相の反応が律速であるとする気相着火理論<sup>7)</sup>や逆に(2)固相での特に固相表面での反応が律速であるとする表面着火理論<sup>8)</sup>, また(3)気相と固相の反応を同程度に考えた不均一反応理論<sup>9)</sup>などがあり, 未だどれが有力であるか研究者によって異っている。本実験は火薬類について, 発火現象の解明を試みた。加熱法としては単色性に優れているレーザー光を用いるのが最適であるが, 本実験では比較的安価に手に入る赤外線ランプ(以下 IR ランプと略す)を用いた。試料としては延時薬の成分であるタングステン(以下  $W$  と略す), 過塩素酸カリウム(以下  $KClO_4$  と略す)およびクロム酸バリウム(以下  $BaCrO_4$  と略す)の3成分系を選び, 通常の熱的挙動と比較検討をおこなった。更に理論的解析結果との定性的な比較もおこなった。なお火薬類にこのような急速加熱法を応用した研究は  $2 \sim 3^{10) \sim 10)}$ あるが, 非常に強度の強い光源をしかも瞬間的に照射したもので, 本研究とは直接的な関係はない。

## 2. 実験

## 2.1 試料

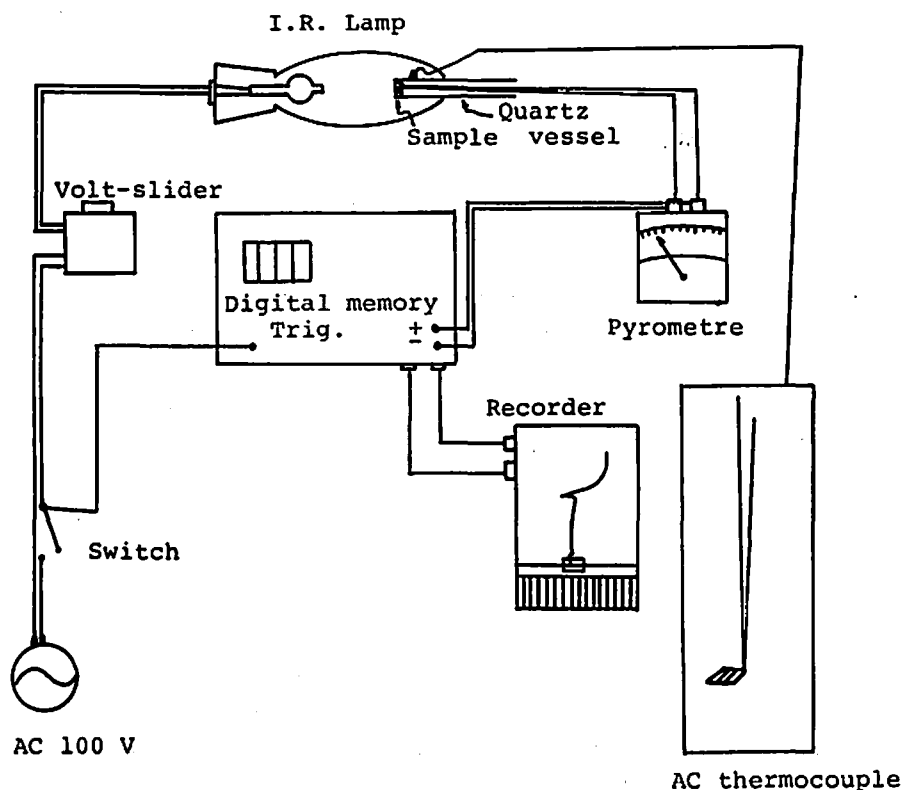
$W$ ,  $KClO_4$ ,  $BaCrO_4$  はいずれも試薬特級であり,  $KClO_4$  と  $BaCrO_4$  は170メッシュ通過のものを,  $W$  は300メッシュ通過のものを使用した。

2.2  $W-KClO_4-BaCrO_4$  系の熱変化

各, 単成分の熱変化や, 2成分, 3成分系混合物の熱反応性を明らかにする目的で, DTA, TG, X 線回折など実験をおこなった。 $BaCrO_4$  については錠剤成形器により5トンの圧力で加工圧成形した厚さ1mm, 直径12mmの錠剤により電気伝導度を測定した。また3成分混合系については  $BaCrO_4$  の働きを明確にする目的で発熱量の測定もおこなった。装置や測定法については, 工業火薬協会誌, 37, 244 (1976) の“雷管の爆発温度に関する研究”村門, 木内, 横山:を参照されたし。

2.3 赤外線照射による  $W-KClO_4-BaCrO_4$  の発火  
実験装置の概略を Fig. 1 に示す。使用した光源としては真空理工の RH-S 型赤外線スポットヒータである。

実験はまず IR ランプの熱出力を求めるために, IR ランプに加える負荷電圧をかえて, 各電圧下での熱出力(以下 Heat Flux と呼ぶ。単位は単位時間, 単位面積に加えられる熱量で  $cal/cm^2/sec$  の次元をもつ)を求める。求め方は図に示した平板の熱電対(アルメルクロメル)に所定の電圧を負荷した IR ランプで赤外線を照射する。熱電対の出力を記録計により記録し ( $T, t$ ) ( $T$ : 温度,  $t$ : 時間) の関係をうる。他方, 熱伝導方程式の解—半無限大の長さを持つ一次元の棒の一端に一定の Heat Flux が加えられた場合である— $T = T_0 + q(\pi \rho c \kappa)^{-1/2} \cdot t^{1/2}$  <sup>11)</sup> ( $T_0$ ,  $T$ : 初期および



Experimental Apparatus

Fig. 1 Experimental apparatus for radiation ignition

び時間  $t$  における温度,  $q$ : Heat Flux,  $\rho, c, \kappa$ : アルメル, クロメルの密度, 比熱, 熱伝導率) がわかっているのでの  $(T, t)$  関係を  $(T, t^{1/2})$  に再プロットし, 直線の傾きから  $q(\pi\rho c\kappa)^{-1/2}$  が求まる。従って, アルメルクロメルの  $\rho, c, \kappa$  がわかれば Heat Flux  $q$  はただちに計算できる。しかしアルメルクロメルの  $\rho, c, \kappa$  がわれわれの調べた範囲では見い出せなかったため, Heat Flux としては  $(\pi\rho c\kappa)^{-1/2}$  をも含めた  $q(\pi\rho c\kappa)^{-1/2}$  (以下  $Q$  と略す) で取り扱った。更に図中の数字を単純にするために, 負荷電圧 100V のときの  $Q$  の値を任意的に 20.0 とおいて, 他の電圧のときの  $Q$  を 0~20.0 の間で比例配分した。 $(\pi\rho c\kappa)^{-1/2}$  は物質が決まれば一定と考えられるので, 上の操作は実験結果を解析するうえで何等支障はきたさない。かようにして IR ランプの負荷電圧  $V$  と  $Q$  の関係が求まる。次に試料に赤外線照射する場合であるが, 試料は 2.2 の項でのべたように錠剤成形器により, 厚さ 0.5mm, 直径 12mm の錠剤にして, 前にのべた平板の熱電対に密着させて, 反対側から光を照射する。電圧をいろいろかえて, 発火にいたるまでの  $(T, t)$  を記録する。 $(T, t)$  曲線が異常に変化したり, 変曲し

たりしている点で発火の起きたことを判断した。

### 3. 結果

#### 3.1 $KClO_4, W$ および $BaCrO_4$ の熱変化

Fig. 2(a) に  $KClO_4, W$  および  $BaCrO_4$  の各成分の DTA, TG の結果を示す。 $KClO_4$  についてはすでに多くの文献<sup>11)12)</sup>があるので詳細は省略する。 $BaCrO_4$  は加熱しても 700°C までは何ら変化は認められず, X 線回折によっても新しい生成物は確認されなかった。従って DTA, TG, X 線回折では 700°C までは安定といえる。しかし Fig. 3 の空気中の電気伝導度の測定結果では, 加熱して温度が高くなるほど,  $BaCrO_4$  の抵抗は減っているため, 半導体的性質を有していることがわかり, 物性としては  $PbCrO_4$  と似通っているようである。 $W$  の場合は 430°C 近くから, 発熱反応が起こり, それとともに TG に増加が認められる。DTA の発熱ピークは 600°C 近くで最大となる。残渣の X 線回折から  $WO_3$  が新しく認められたので,  $W$  単体では  $W + 3/2 O_2 = WO_3$  なる酸化反応がおこっているといえる。

#### 3.2 2成分系の熱変化

##### 3.2.1 $KClO_4-W$ の反応

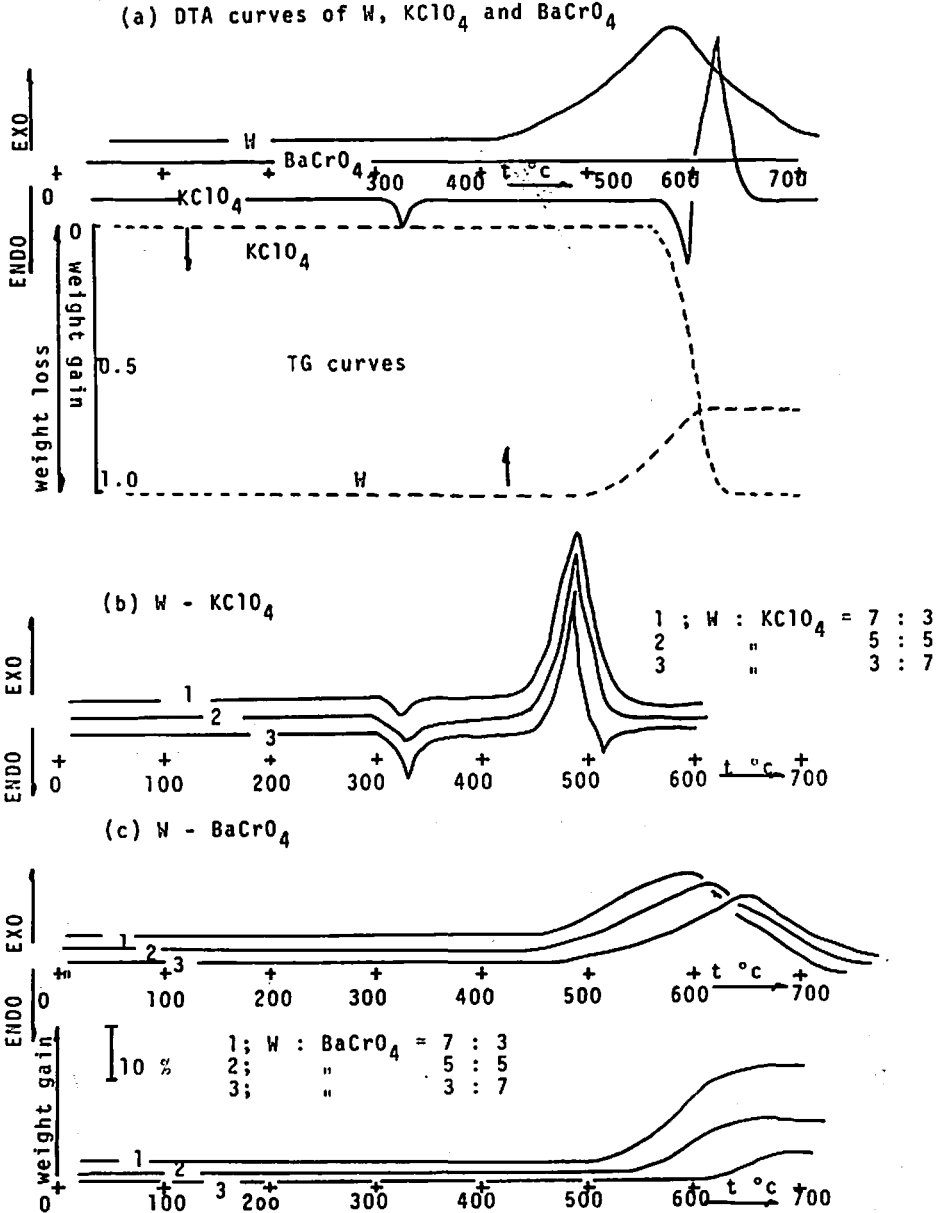


Fig. 2 DTA and TG Curves of ingredients and mixtures (heating rate=10°C/min, in air)

Fig. 2(b) に空気中における DTA の結果を示す。450°C 近くにかかなり大きな発熱ピークがみられる。この大きなピークは雰囲気空を空素中にかえても同様に認められた。Table 1 の X 線回折によると、 $KCl$  や  $WO_3$  が認められることから、この発熱反応は  $KClO_4 + W = KCl + WO_3 + 1/2O_2$  が主反応で他に  $W + 3/2O_2 = WO_3$  の酸化反応や  $KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$  の分解反応がおこっていると考えられる。混合比によるピーク温度の違いが認められる。すなわち、W の含有量が多い

ほど低温側に移っている。これは W 単体の酸化反応が少し影響していると考えられる。すなわち W の酸化反応による発熱の効果があるためであろう。しかしピークの大きさ、反応生成物などから判断して、混合比による反応の形態が違うことはないと考えられる。

### 3.2.2 W- $BaCrO_4$ の反応

Fig. 2(c) に空気中における DTA の結果を示す。傾向は W 単体の熱変化に似ている。X 線回折によると、生成物として  $WO_3$ ,  $BaWO_6$ ,  $Cr_2WO_6$  などが

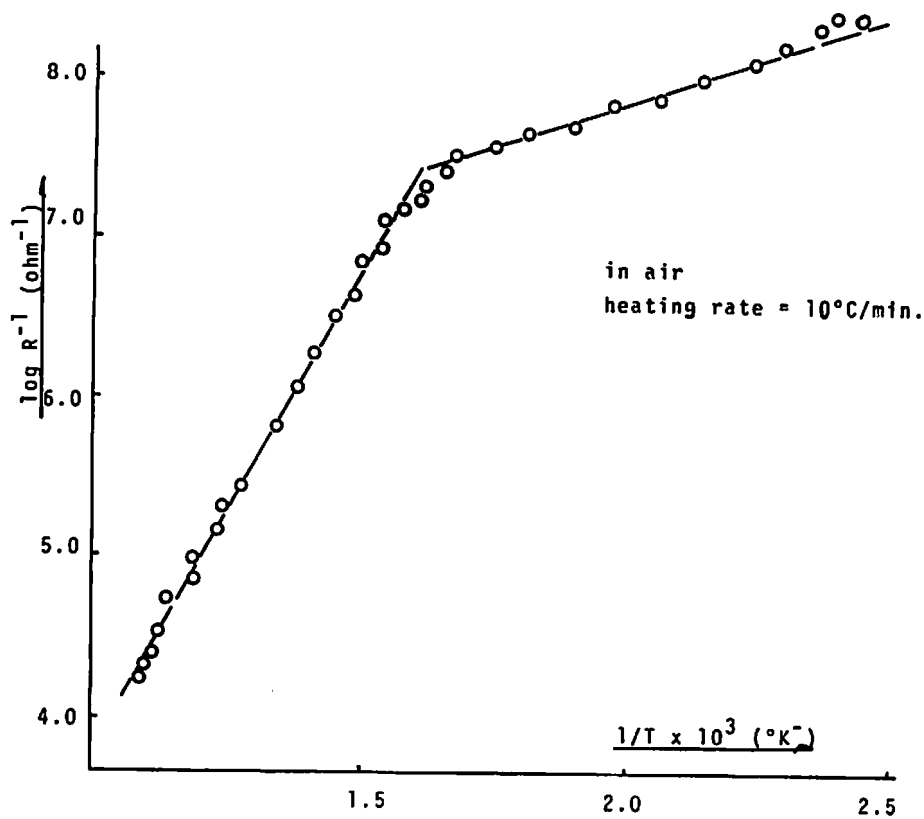


Fig. 3 Plot of  $\log R^{-1}$  against  $1/T$  ( $R$ =Electric resistance of  $\text{BaCrO}_4$ )

Table 1 The result of X-ray diffraction of various mixtures

Sample	Product						heat treatment temperature (°C)
	$\text{WO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{KCl}$	$\text{BaWO}_4$	$\text{Cr}_2\text{WO}_6$	
W	○	/	/	/	/	/	800
$\text{KClO}_4$	/	/	/	○	/	/	700
$\text{BaCrO}_4$	/	/	/	/	/	/	700
W- $\text{KClO}_4$	○	/	/	○	/	/	700
W- $\text{BaCrO}_4$	○	/	/	/	○	○	800
$\text{KClO}_4$ - $\text{BaCrO}_4$	/	/	/	○	/	/	600
$\text{KClO}_4$ - $\text{BaCrO}_4$ -W	○	○	/	○	○	○	600

○~ detected /~ not detected

認められ、推定される反応式としては、 $2\text{BaCrO}_4 + 4\text{W} + 9/2\text{O}_2 = \text{WO}_3 + 2\text{BaWO}_4 + \text{Cr}_2\text{WO}_6$  が考えられる。文献<sup>(4)</sup>によると  $2\text{BaCrO}_4 + \text{W} = 2\text{BaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{WO}_2$  を考えているが、本実験では  $\text{BaO}$  や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_2$  などは確認されなかった。また窒素雰囲気中では DTA には何の変化もみられないので、空気中の

酸素が反応に関与していると推定される。更に詳細については今後明らかにするつもりである。

### 3.2.3 $\text{KClO}_4$ - $\text{BaCrO}_4$ の反応

Fig. 4 (a) に DTA, TG の結果を示す。 $\text{KClO}_4$  単体にくらべて、吸熱 ( $\text{KClO}_4$  の融解) と発熱ピークは少しばかり低温側に移行している。X 線回折によ

ると生成物として KCl のみが確認された。従って BaCrO<sub>4</sub> と KClO<sub>4</sub> の固相反応はなく、BaCrO<sub>4</sub> は KClO<sub>4</sub> の熱分解を促進する役割を果しているようである。

DTA Curves of various mixtures( heating rate=10°C/min.)

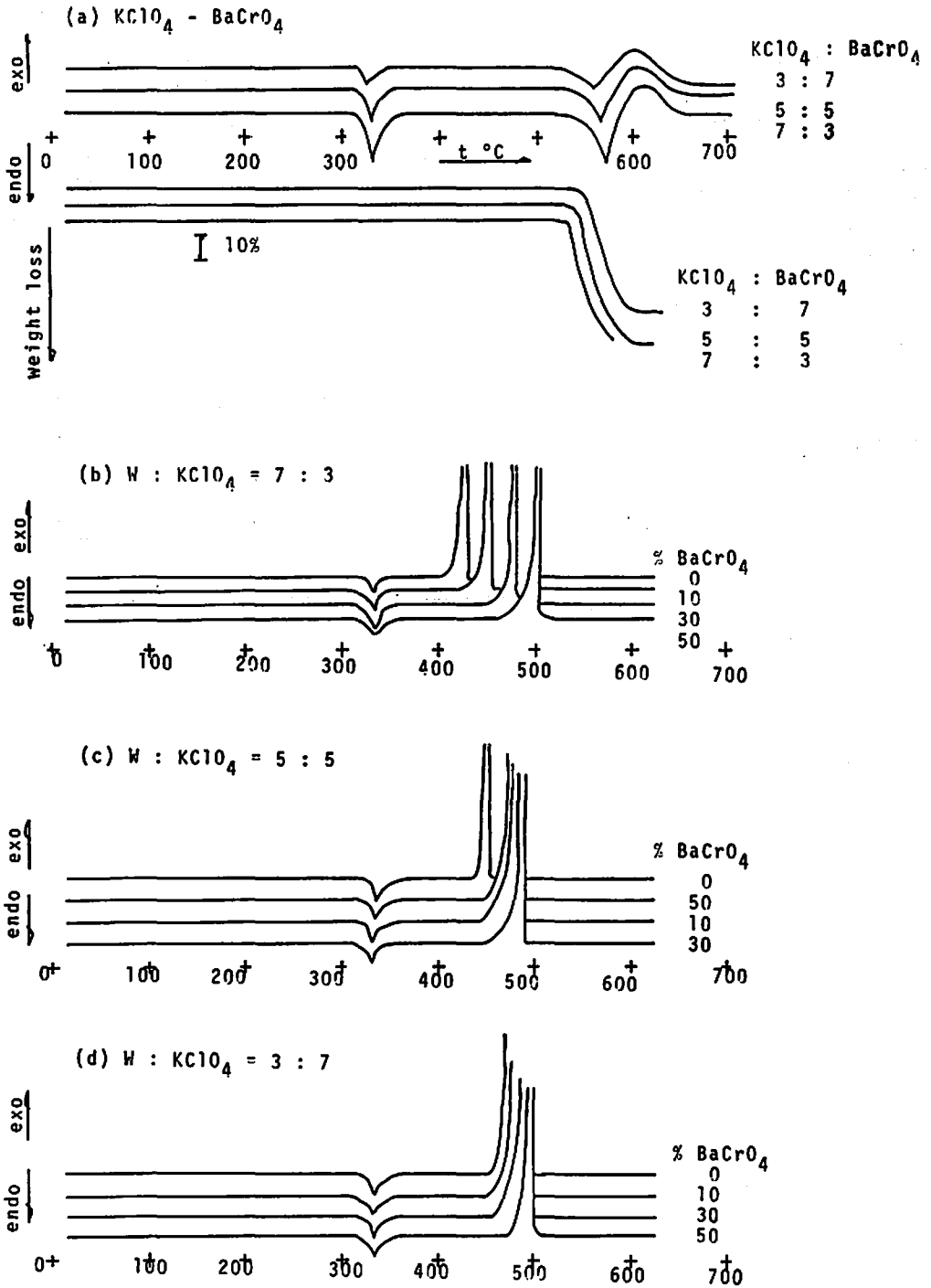


Fig. 4 DTA curves of various mixtures in air (heating rate=10°C/min)

### 3.3 W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の反応

Fig. 4 (b), (c), (d) に DTA の結果を示す。W-KClO<sub>4</sub> に BaCrO<sub>4</sub> を添加していくと発熱ピークは、高温側に移行する傾向にある。また BaCrO<sub>4</sub> の添加率が増すとピークの大きさは小さくなっていく。Table 1 の X 線回折の結果では WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCl, BaWO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> などが生成物として認められた。従って 3 成分系の場合、DTA の発熱ピークの大きさや、ピーク温度および次節でのべる燃焼熱の測定などから判断して、主反応は  $W + KClO_4 = WO_3 + KCl + 1/2O_2$  であると考えられ、これに  $W + 2BaCrO_4 + 1/2O_2 = 2BaWO_4 + Cr_2O_3$  あるいは  $4W + 2BaCrO_4 + 9/2O_2 = WO_3 + 2BaWO_4 + Cr_2WO_6$  の反応が同時に起こっていると推定される。

### 3.4 W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> 系の燃焼熱

Table 2 に測定結果を示す。この結果より BaCrO<sub>4</sub> の添加率が大きくなると、燃焼熱は低くなっており、Fig. 4 の DTA の結果と対応している。

### 3.5 赤外線照射による W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の発火

#### 3.5.1 負荷電圧と Heat Flux の関係

IR ランプにかける電圧をかえると当然赤外線線の強度もちがってくる。単位時間、単位面積あたりに放出されるエネルギー (Heat Flux) は直接フลักスマータで測定できるが本実験では 2.3 の実験の項でのべたように間接的に測定した。Fig. 5 にその一部を示す。Fig. 6 (a) は熱伝導方程式の解に従って、 $T \sim \sqrt{t}$  の関係を求めたものである。ランプの出力が一定に達するまでに少し時間がかかり、スイッチを入れた当初

Table 2 Measurement of heat of combustion (cal/g)

Ratio of W: KClO <sub>4</sub>	Heat of combustion (cal/g)			
	0% BaCrO <sub>4</sub>	10% BaCrO <sub>4</sub>	30% BaCrO <sub>4</sub>	50% BaCrO <sub>4</sub>
3 : 7	245	327.8	253.3	124.1
5 : 5	500.3	411.1	353.2	291.4
7 : 3	607.0	475.5	440.8	409.5

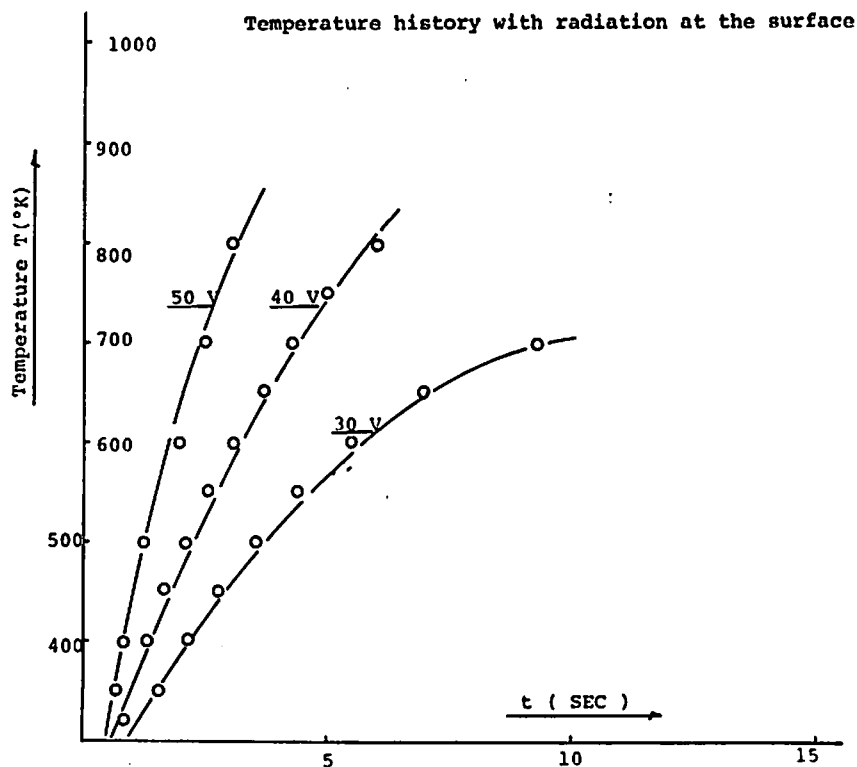


Fig. 5 Temperature history with radiation at the surface of thermocouple

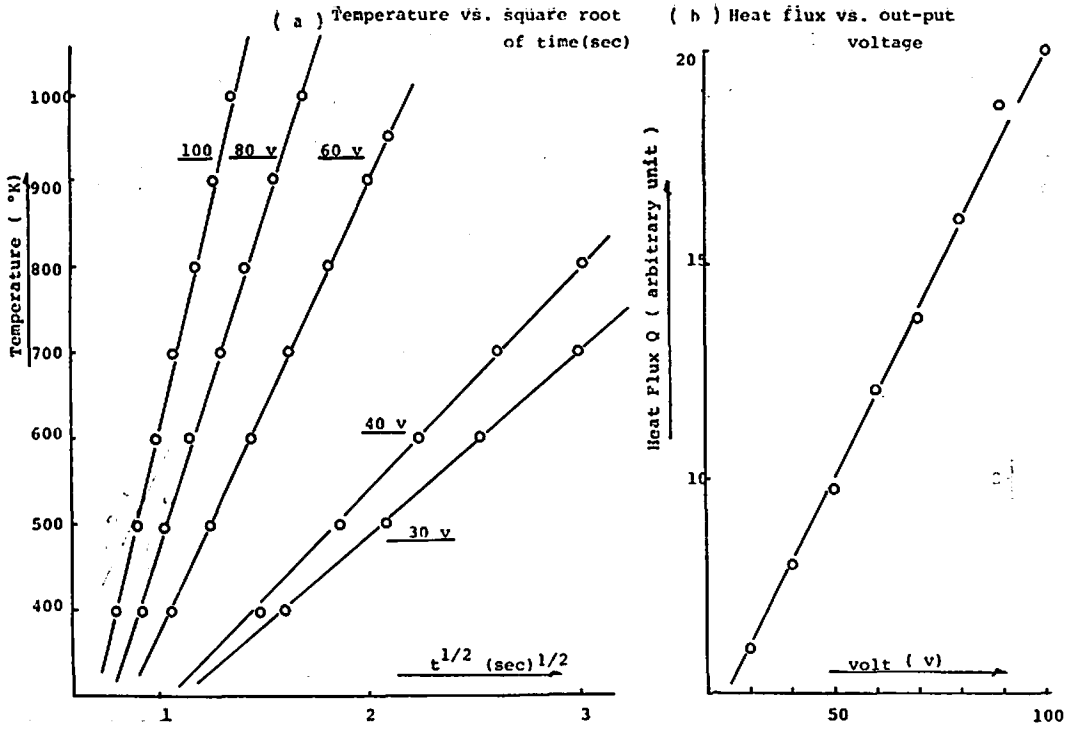


Fig. 6 (a) Temperature vs. square root of time(sec) (b) Heat flux vs. out-put voltage

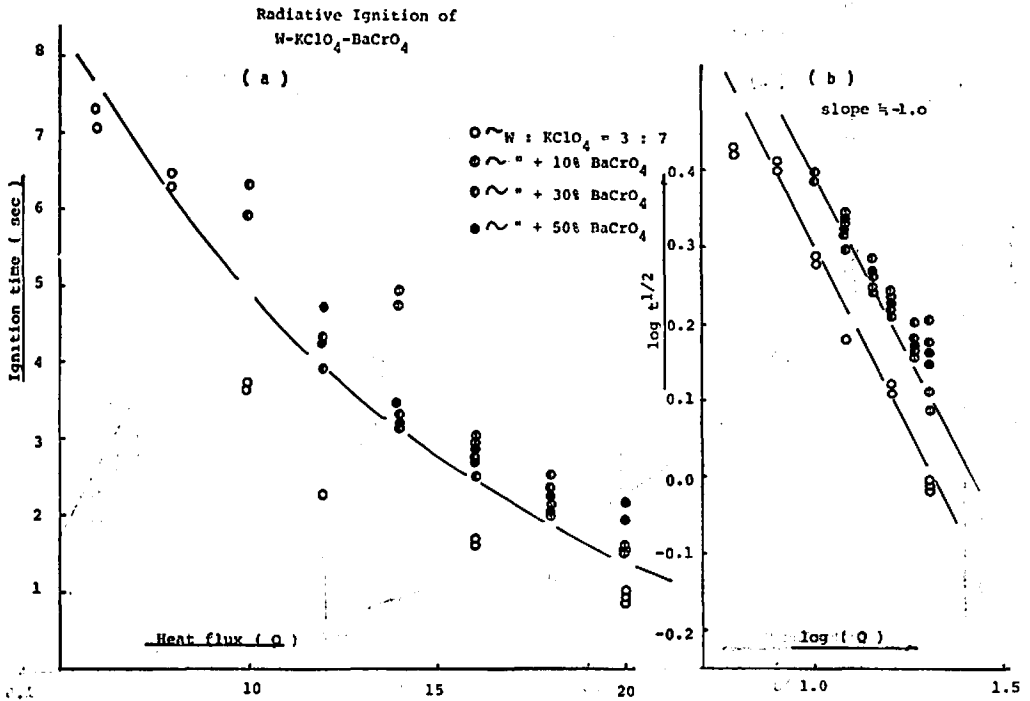


Fig. 7 Radiative ignition of  $W-KClO_4-BaCrO_4$

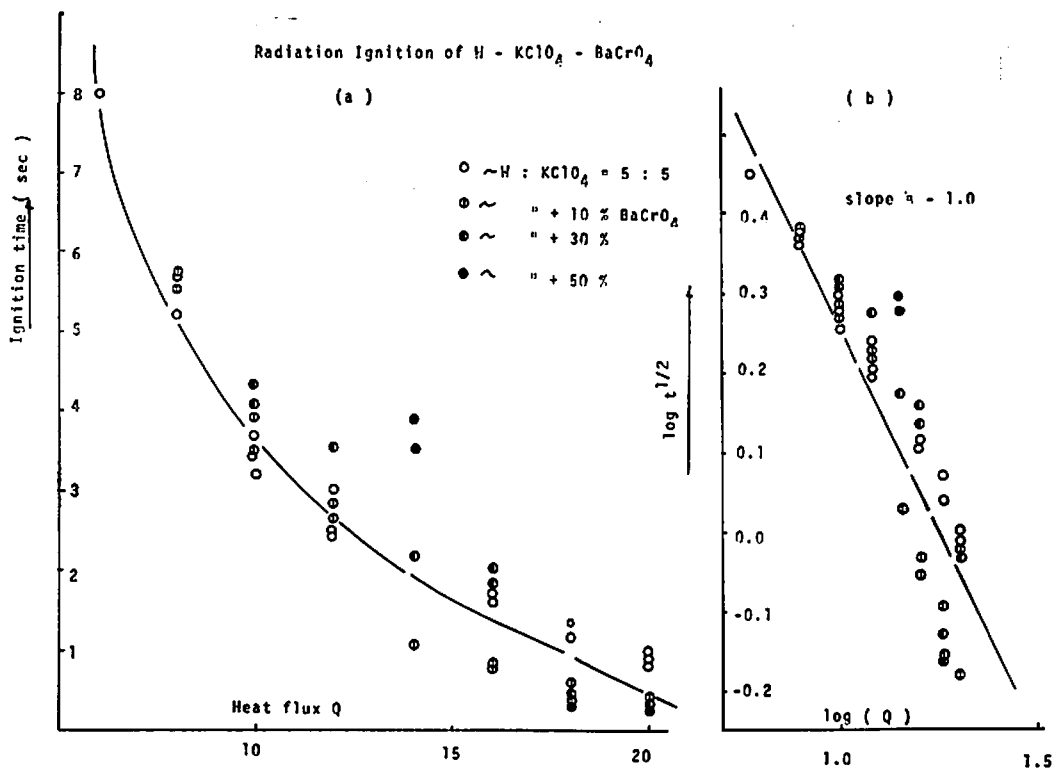


Fig. 8 Radiation ignition of W- $\text{KClO}_4$ - $\text{BaCrO}_4$

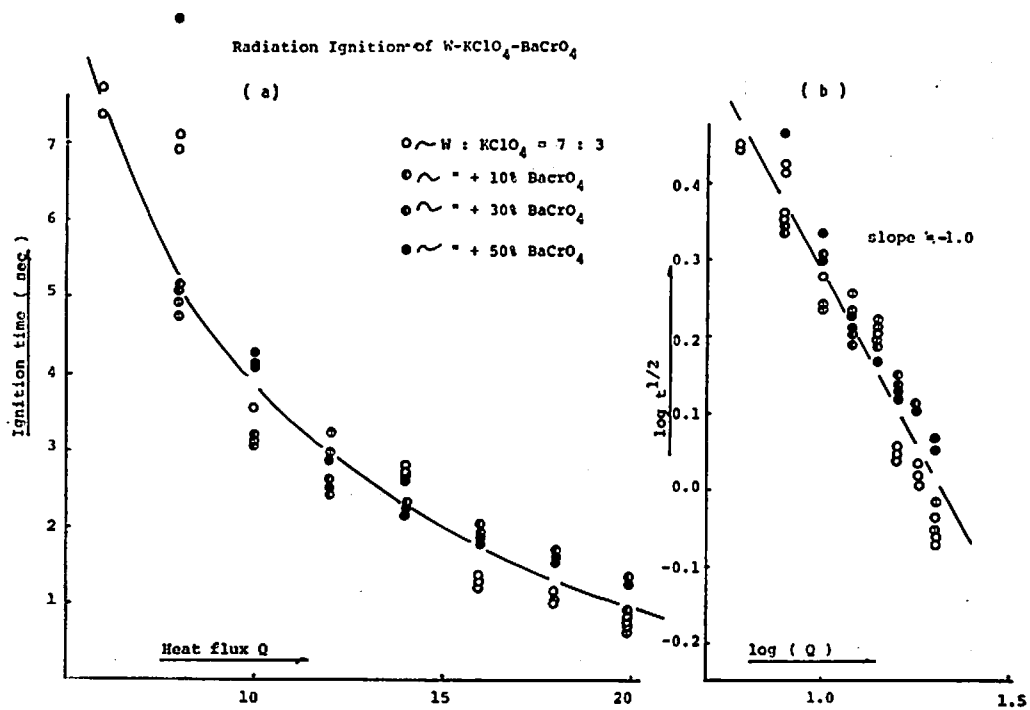


Fig. 9 Radiation ignition of W- $\text{KClO}_4$ - $\text{BaCrO}_4$



は  $t \sim \sqrt{T}$  の直線性は良くなく、同じ原点 ( $T_0 = 300^\circ\text{K}$ ) を通っていないが、それ以後は直線性は良好である。本実験では発火温度はすべて  $200^\circ\text{C}$  以上にあるので初期のズレは余り問題にならない。Fig. 6 (b) は Heat Flux と 負荷電圧  $V$  との関係を示す。図では実験の項でものべたように、 $V=100(\text{volt})$  のときの  $Q$  の値を 20.0 とおいて各電圧の  $Q$  を無次元化している。本実験では  $Q$  と  $V$  は直線関係になったが、これが一般的に成りたつかは明かではない。

### 3.5.2 赤外線照射による W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の発火

発火時間と Heat Flux  $Q$  の関係をそれぞれ Fig. 7 (a), Fig. 8 (a), Fig. 9 (a) に示す。すべての混合物について、Heat Flux  $Q$  が大きくなると発火時間は短くなっている。熱電対によって発火時間を測定しているので、温度も記録しているが、Heat Flux の大小にかかわらず  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  の範囲でバラツキがみられ、傾向性は認められなかった。W : KClO<sub>4</sub> = 3 : 7 の混合物については BaCrO<sub>4</sub> を添加すれば、同じ Heat Flux で比べた場合、発火時間はのびるようである。これは 3 成分系の DTA の結果に対応していると考えられるが、W : KClO<sub>4</sub> = 1 : 1 および 7 : 3 については、認められなかった。Fig. 7 (a) ~ Fig. 9 (a) に共通していえることは BaCrO<sub>4</sub> の添加量が増すにつれて、発火に必要な最少 Heat Flux は増加しているようである。

Rayon らの計算結果によると、表面着火を仮定した場合、 $\log Q$  と  $\log t^{1/2}$  の関係は直線となり傾きと、活性化エネルギーには一定の関係があると報告している。Fig. 7 (b), Fig. 8 (b), Fig. 9 (b) は  $\log Q$  と  $\log t^{1/2}$  のプロットである。傾きは大体 -1 に等しく、試料表面が急激に加熱された場合、着火は加熱表面で起きるようである。

## 4. 考察

### 4.1 W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の熱的挙動

3 成分系の反応として考えられるものについて  $25^\circ\text{C}$  の反応熱を計算してみると (W 1 mol について)、 $\text{KClO}_4 + \text{W} = \text{KCl} + \text{WO}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + (-202.0 \text{ kcal})$   
 $\text{W} + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{WO}_3 + (-201.4 \text{ kcal})$ ,  $\text{KClO}_4(\text{c}) \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2(\text{g}) + (-575 \text{ cal})$ ,  $1/2 \text{BaCrO}_4 + \text{W} + 9/8 \text{O}_2(\text{g}) = 1/4 \text{WO}_3 + 1/2 \text{BaWO}_4 + 1/4(\text{Cr}_2\text{WO}_6) + (-82.1 + 4H_{f298}(\text{Cr}_2\text{WO}_6) \text{ kcal})$ 。反応熱の算定には化学便覧および *Chem. Rev.*, 76, 289 (1976) を参考にした。最後の反応については  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  の生成熱がないので反応熱の正確な値はわからないが、せいぜい  $-200 \text{ kcal}$  ぐらいではなからうか。熱量からみるとどれも同じぐらいの大きさであるが、2 成分系、3 成分系の

DTA の発熱ピークの温度やその大きさなど、それに燃焼熱の測定結果から判断すると、3 成分系では W-KClO<sub>4</sub> の反応が支配的であり、それに KClO<sub>4</sub> の分解反応、W の酸化反応、W-BaCrO<sub>4</sub> の反応が少しづつ寄与していると考えられる。BaCrO<sub>4</sub> は単独の場合、熱的に安定で、半導体的性質を有しており、この性質によって KClO<sub>4</sub> の熱分解に対しては有効に働き (Fig. 4 (a)) また W とは固相反応をおこなっている。しかし 3 成分系については BaCrO<sub>4</sub> は反応を高温側に移行させており、また発熱量の低下をもたらしており、BaCrO<sub>4</sub> の 2 成分系と 3 成分系における働きにちがいが生じている。

これは前にものべたように、3 成分系の反応は W-KClO<sub>4</sub> の固相反応が支配的であることを示しているものと考えられる。すなわち W-BaCrO<sub>4</sub> の反応開始温度や BaCrO<sub>4</sub> 添加の KClO<sub>4</sub> の分解開始温度は W-KClO<sub>4</sub> の反応開始温度より高いので、BaCrO<sub>4</sub> が W や KClO<sub>4</sub> に作用する以前に W-KClO<sub>4</sub> の反応がおこり、この大きな発熱のため、系内は高温になり一部の BaCrO<sub>4</sub> は W や KClO<sub>4</sub> の反応に関与し、また自身が分解 (大きな吸熱反応となり、発熱量の低下をもたらす) するためであろう。また分解した BaCrO<sub>4</sub> は KClO<sub>4</sub> の分解で生じた塩素ガスと反応し、塩素ガスの発生をおさえる可能性も考えられる (表 1 の X 線回折には載せなかったが、発熱量を測定したあとの残渣について X 線回折をしたところ、BaCl<sub>2</sub> を確認した)。

### 4.2 赤外線照射による W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の発火

3.3.2 の結果から (1) 発火温度は Heat Flux  $Q$  の大きさに関係なくバラついている。(2) W と KClO<sub>4</sub> の比率が一定で、BaCrO<sub>4</sub> の添加量を増していっても発火時間はのびるような傾向がみられない。(3) BaCrO<sub>4</sub> の添加量が増すと発火に要する最少の Heat Flux は大きくなる傾向がみられる。(4) Ryon 等の理論に従えば着火は試料表面で起っている。以上 4 点が明らかになった。4.1 の考察からは BaCrO<sub>4</sub> の添加量を増すと発火待ち時間は長くなると考えられるが、予想に反している。これはエネルギーの与え方による差異が生じたとみられる。すなわち、DTA の場合は周囲から温度をゆっくりあげていくので試料全体に均一にエネルギーが供給され、作用が比較的緩慢な BaCrO<sub>4</sub> でもその効果をいく分なりとも示すことになる。一方 IR ランプによる照射の場合、エネルギーが後の計算でも示すように、短時間に、しかも表面にのみ加えられるので、激しい W-KClO<sub>4</sub> の反応だけが起り、BaCrO<sub>4</sub> の影響は比較的あらわれないのであろう。火薬類の燃焼過程として、大まかにいえば発火 (開始段

階)とそれに続く燃焼の伝播の2つの過程からなっていると考えられる。従って W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> の場合、エネルギーを急激に与えたとき、発火は一番起こり易い部分表面からまず始まり、伝播の過程で初めて BaCrO<sub>4</sub> の作用がでてくるのではないだろうか。DTA の場合のようにゆっくりエネルギーを供給する場合は発火の過程から BaCrO<sub>4</sub> の作用がでてくると考えられる。以上の考えは非常に推測的であるので更に実験的な裏付けを積み重ねたい。理論面からの解析は前述したように、もうすでにおこなわれている<sup>13)</sup>。従ってそれを利用すれば良いが W-KClO<sub>4</sub>-BaCrO<sub>4</sub> 系について数値解析に必要な密度、比熱、熱伝導率、反応因子(反応熱、活性化エネルギー、前指数因子)が不明なので実行できない。それで、これらの数値についてなるべく現実に近い値を仮定して、Heat Flux に対する発火時間の依存性などを、いろいろな境界条件下で計算した。モデルとしては①試料全体について反応を考慮したもの、②試料表面にのみ反応がおこるとしたものの2つである。①の場合の方程式は

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + f \cdot Q_V \cdot e^{-E/RT}$$

$$\text{境界条件} \begin{cases} -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} = q + f \cdot Q_V \cdot e^{-E/RT} & (x=0, t>0) \\ T = T_0 & (x=\infty, t>0) \end{cases}$$

$$\text{初期条件} \quad T = T_0 \quad (x>0, t=0)$$

②の場合は

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

境界条件、初期条件は①と同じである。

ここで  $f$ : 前指数因子,  $Q_V$ : 単位重量あたりの発熱量,  $E$ : 活性化エネルギー、反応は零次反応を仮定した。①、②のモデルについて、 $q$  を 5~40(cal/cm<sup>2</sup>/sec) の間でいろいろかえて、差分法によって方程式の数値解を求めた。(計算は九大の大型計算機を利用した)。発火温度としては反応項を全然考えない場合の温度とそれを考慮した場合の温度差が 1° になったところと定義した。結果を Fig.10, 11 に示す。Fig.10 は代表的に  $q=20$  cal/cm<sup>2</sup>/sec の場合を示したもので、計算した Heat Flux についてはすべて同じ傾向であった。これから、表面の温度が非常に高いことがわかる。従って発火は事実上表面でおこると考えても良い。Fig.11 は上記の発火温度の定義から発火温度

Typical temperature rise at the constant heat flux

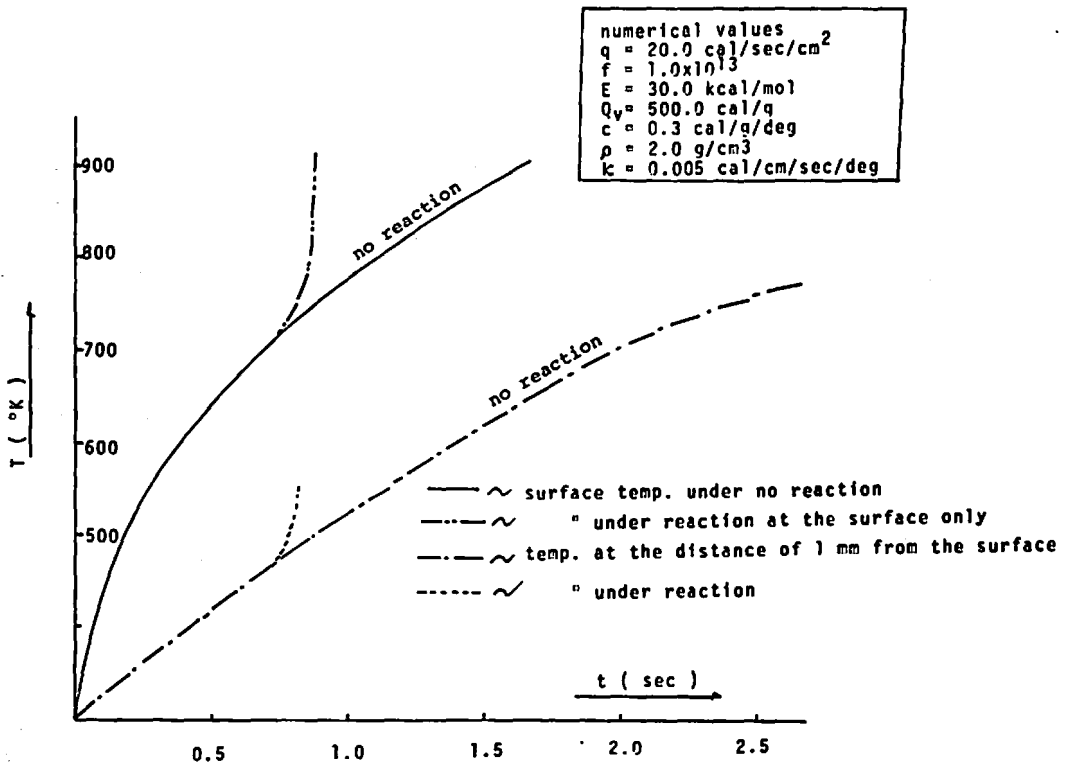


Fig. 10 Typical temperature rise at the constant heat flux

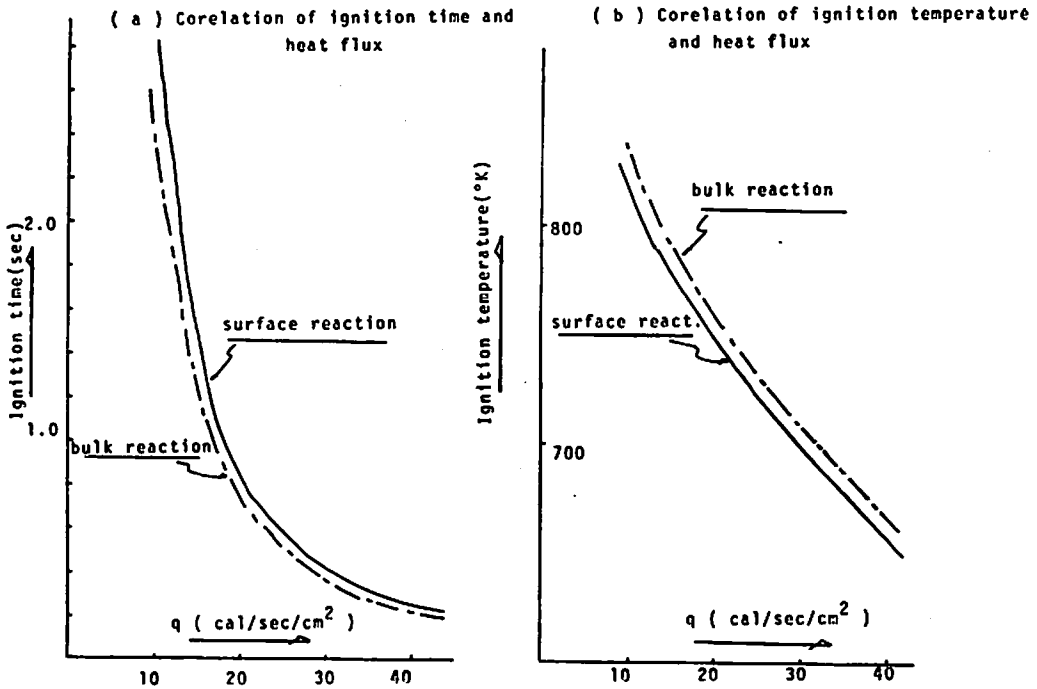


Fig. 11 Radiation ignition under various heat fluxes

を求め、 $q$  に対してプロットしたものである。モデルの①も②も発火時間に大きな差はみられない。これは Fig.10 の図からもわかるように表面の温度が他の部分よりも非常に高いため、反応項の影響は主に表面で起きていることによるのであろう。また表面では発火温度は Heat Flux の大きさとともに高温側に移行している。実験では Heat Flux への依存性が認められなかった。これは実験では前にものべたように発火を試料に密着させた平板状の熱電対で検知しているので、表面の温度とは少し異なると考えられる。密度、比熱、熱伝導率、反応因子等の発火におよぼす影響についての計算は次回に考察予定である。

5. 結論

(1)  $W-KClO_4-BaCrO_4$  の反応は  $W-KClO_4$  の反応が支配的で、それに  $W$  の酸化反応、 $KClO_4$  の分解反応、 $W-BaCrO_4$  の反応が一部加わっていると考えられる。

(2)  $BaCrO_4$  は  $W-KClO_4$  の反応をわずかではあるが高温側に移行させ、また発熱量の低下をもたらす。

(3) IR ランプによる発火待ちの実験結果からエネルギーを急激に与えた場合、発火は試料表面でおこることが明らかになった。

(4) DTA や発熱量の測定結果からみられる  $BaCrO_4$

の影響は IR ランプによる発火待時間の測定結果には認められなかった。これはエネルギーの与え方による差異がでてきたものと考えられる。

終りに御指導を頂いた九州工大の長田教授、原助教、また実験結果や数値計算で有益な助言を頂いた東大の武田、斉藤の各氏に厚くお礼申し上げます。実験の御助力をお願いした日本化学折尾工場の火薬研究所の皆様方と日産自動車川越事業所の宇宙航空部研究課の皆様方にも厚く感謝いたします。本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させて頂きました。関係者の皆様へ感謝の意を表します。

文 献

- 1) B. L. Hicks; J. Chem. Phys., 22, 414 (1954)
- 2) E. W. Price, H. H. Bradley, G. L. Dehority and M. M. Ibricic; AIAA. J., 4, 1153 (1966)
- 3) J. J. Ohlemiller and M. Summerfield; AIAA. J., 6, 878 (1968)
- 4) A. D. Baer and N. N. Ryon; *ibid.*, 3, 884 (1965)
- 5) J. J. Ohlemiller, L. H. Caveny, L. Piliuca and M. Summerfield; 14th Symp. (International) on Combustion, 1297 (1973)
- 6) H. R. Wesson, J. R. Welker and C. M. Sliepcevich; Combustion and Flame 16, 303 (1971)

- 7) J. L. Deming, J. H. Weker and L. C. Jao; *Combustion and Flame*, **14**, 375 (1970)
- 9) T. Boddington; *Lab. for the Physics and Chemistry of Solids* (1963)
- 10) 水島容二郎, 西山敏; *工業火薬協会誌*, **35**, 169 (1974)
- 11) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger; *Conduction of Heat in Solids*. Oxford (1973)
- 12) 長田英世, 原泰毅, 中島紀昭, 中村英嗣; *工業火薬協会誌*, **28**, 479 (1967)
- 13) W. K. Rudloff and E. S. Freewan; *J. Phys. Chem.*, **73**, 1209 (1969)
- 14) F. B. Pollard and J. H. Arnold; *Aerospace Ordnance Handbook*. Prentice-Hallinc (1950)
- 

**Ignition of a mixture of tungsten, potassium perchlorate and barium chromate by radiative heating with infrared lamp**

Toshiyuki Nagaishi, Suguru Okamoto, Takeomi Kaneda, Masaru Matsumoto and Shunichi Yoshinaga

Infrared spot heater was used for evaluating solid state ignition characteristics of a mixture of tungsten, potassium perchlorate and barium chromate. Thermal reaction of the mixture was also studied experimentally by means of DTA, TG, X-ray diffraction and measurement of heat of combustion. The results were obtained as follows:

1) The reaction of tungsten and potassium perchlorate was dominant over all other reactions such as those of oxidation of tungsten, decomposition of potassium perchlorate and solid state reaction of tungsten with barium chromate in the mixture.

2) The surface ignition was observed when the mixture was subjected to infrared radiation. Ignition time was not affected by the existence of barium chromate, which was different from the DTA and TG experiments. The result may be interpreted by the difference of energy supply.

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sanyo University, Matsugadai 2, Higashi-ku, Fukuoka, JAPAN 813)

---