

# ホウ素/硝石系点火薬のレーザ着火機構の近似理論

中山久広\*†, 宮下友則\*, 橋野世紀\*, 吉武直彦\*\*, 織田律生\*\*

\*防衛省技術研究本部航空装備研究所 〒190-8533 東京都立川市栄町 1-2-10

TEL: 042-524-2411 FAX: 042-524-2432

†Corresponding address: hisahiro@cs.trdi.mod.go.jp

\*\*旭化成ケミカルズ株式会社大分工場 〒870-0392 大分県大分市大字里 2620

2009年2月24日受付 2009年12月17日受理

## 要旨

一次元的な入熱条件下において、ホウ素/硝石系点火薬のレーザ着火機構の近似理論について検討を行った。本研究では、ホウ素と硝石の発熱反応がレーザ照射により加熱されたレーザ受光面の極近傍において生じるものと仮定し、この領域における発熱反応がレーザ照射による入熱がなくとも継続可能となったときに着火に至るという条件から、着火時のレーザ受光面温度を理論的に導出した。本手法の妥当性を検証するために点火薬のレーザ着火試験を実施した。着火に至った時のレーザ受光面温度を測定し、この温度は理論的に導出された着火温度とよく一致した。このことから、レーザ受光面温度が着火温度に到達するか否かを着火判定基準として採用した。この際、レーザ受光面温度の履歴は、Friedmanによって提案された解法を用い、固相の熱伝導方程式を二段階に分割して近似的に解くことにより導出した。本手法により予測されるレーザ照射開始から着火に至るまでの時間は、レーザ着火試験により得られた結果とほぼ一致した。

## 1. 緒言

小型半導体レーザ技術の発展に伴い、ロケットモータ用点火装置としてレーザ点火装置が検討されるようになった<sup>1), 2)</sup>。レーザ発振源を発射装置側に設け、光ファイバを用いてレーザビームをロケットモータ内部の点火装置に導光し、レーザビームにより点火薬を着火させる方式とすることにより、点火装置に機械的な安全装置が不要となるため、点火装置の小型化が可能となる。したがって、推進薬量の増加あるいは飛しょう体の誘導制御部が使用可能な容積が増加するため、ロケットモータの性能向上に加えて飛しょう体システムとしての性能向上も期待できる。また、レーザ点火装置では、レーザビームによりブースタ点火薬を直接着火させる方式とすることにより、従来の点火装置のように鋭敏な点火薬を含むイニシエータが不要となるため、ロケットモータのIM (Insensitive Munitions) 化も期待できる。

ホウ素/硝石系点火薬 (以下、B/KNO<sub>3</sub> 点火薬と表記) はMIL-P-4699Bに点火装置用点火薬として仕様が規定されており、発熱量および燃焼特性の観点より従来型点火装置のブースタ点火薬として広く使用されていることから、レーザ点火装置用のブースタ点火薬としても有力な候補になると考えられる。B/KNO<sub>3</sub> 点火薬をブースタ点火薬とするレーザ点火装置を適切に設計するためには、レーザビームの照射状態とB/KNO<sub>3</sub> 点火薬の着火の関係を明らかにしなければならない。レーザ点火装置の設計において、この

関係をレーザ光学系の形態や点火薬形状に応じて全て試験的に確認することは、供試体の種類および試験回数の増加により開発コストおよび期間の増大を招き、非効率的である。そのため、効率的なレーザ点火装置の設計を行うためには、B/KNO<sub>3</sub> 点火薬のレーザ着火現象が簡略的にモデル化されていることが望ましい。

B/KNO<sub>3</sub> 点火薬のレーザ着火モデルについては、これまでに幾つかの提案がなされている。Dingのモデル<sup>3)</sup>は簡略な一次元モデルであるが、着火判定基準が明確ではないことに加え、低いレーザパワー密度における実験結果による検証しか行われていない。一方、同じく一次元モデルであるGillardらのモデル<sup>4)</sup>は実用的な高いレーザパワー密度における実験結果による検証が行われている。しかしながら、三次元性が強く現れるビーム径の小さいレーザビームを用いた実験結果により検証が行われているため、モデルの妥当性は十分とは言えず、実験結果も模擬できていない。このように、現時点ではB/KNO<sub>3</sub> 点火薬の実用的なレーザ着火モデルは未だ構築されていないと考えられる。

本研究では、将来的にB/KNO<sub>3</sub> 点火薬の実用的なレーザ着火モデルを構築するための足掛かりとして、一次元的な入熱条件下においてB/KNO<sub>3</sub> 点火薬のレーザ着火機構の近似理論を検討する。併せて幅広いレーザパワー密度条件下において着火温度およびレーザ照射開始から着火に至るまでの時間を測定し、これらの結果と本近似理論による予測値とを比較することにより、本近似理論の妥当性について

検証する。

## 2. 理論

### 2.1 一次元着火近似理論に基づく点火薬のレーザー着火機構

本研究で提案するB/KNO<sub>3</sub>点火薬のレーザー着火機構の近似理論について、その基本概念をFig. 1に示す。レーザー受光面温度がある温度以上になると、レーザー受光面においてB/KNO<sub>3</sub>点火薬の発熱反応が活発化するため、発熱反応がレーザー受光面温度の上昇において支配的になると考えられる。この状態に移行するレーザー受光面温度を移行開始温度 $T_{tr}$ 、レーザー受光面温度が $T_{tr}$ に到達する時間を移行開始時間 $t_{tr}$ と定義し、 $T_{tr}$ を境にして固相内および凝縮相内における温度上昇過程を二段階に分割する。レーザー照射開始からレーザー受光面温度が $T_{tr}$ に到達する $t_{tr}$ までを第一段階と定義する。第一段階では発熱反応は活発ではないため、発熱反応を無視し、レーザー照射による入熱のみによって固相内および凝縮相内の温度が上昇するものとする。一方、レーザー受光面温度が $T_{tr}$ に到達した $t_{tr}$ 以降を第二段階と定義する。第二段階では発熱反応が活発になっているため、レーザー照射による入熱や熱伝導による熱拡散を無視し、レーザー受光面の極近傍における発熱反応によって生じる熱によりレーザー受光面温度が上昇すると考え、着火温度 $T_{ig}$ に到達した際に着火に至るものとする。レーザー照射開始からレーザー受光面温度が $T_{ig}$ に到達するまでの時間を着火遅れ時間 $t_{ig}$ と定義する。

B/KNO<sub>3</sub>点火薬のレーザー着火機構の基本方程式を導出するため、以下の仮定を設ける。

- (1) 固相および凝縮相はホウ素 (B)、硝石 (KNO<sub>3</sub>) およびバインダを成分とする不均質混合物であり、BとKNO<sub>3</sub>の粒子径は十分に小さい。
- (2) 相変化による吸熱が固相内および凝縮相内のエネルギー

ギーバランスに及ぼす影響は小さい。

- (3) 固相内および凝縮相内の発熱はB, KNO<sub>3</sub> およびバインダの発熱反応のみに起因する。
- (4) B, KNO<sub>3</sub> およびバインダの発熱反応はArrhenius型の反応である。
- (5) 固相および凝縮相の物理的性質の特性値と化学反応の特性値は変化しない。
- (6) レーザービームはレーザー受光面で吸収され、固相および凝縮相への透過はない。
- (7) レーザービームの吸収率は変化しない。
- (8) レーザー受光面から気相への熱損失は小さい。
- (9) 熱伝導方向の厚さは無限である。

このとき、B/KNO<sub>3</sub>点火薬内部のエネルギーバランスは(1)式のように表され、境界条件を(2)式および(3)式として解くことにより、B/KNO<sub>3</sub>点火薬の内部の温度を求めることができる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_s Z_p}{c} \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (1)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha Q_{laser} \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=\infty} = 0 \quad (3)$$

ここで、 $T$ は温度、 $t$ は時間、 $\lambda$ は熱伝導率、 $\rho$ は密度、 $c$ は比熱、 $x$ はレーザー受光面からの距離、 $Q_s$ は単位質量当たりの発熱量、 $Z_p$ は頻度因子、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $R_u$ は普遍ガス定数、 $\alpha$ はレーザー受光面のレーザービームの吸収率、 $Q_{laser}$ はレーザーパワー密度である。

(1)式は非線形であり、厳密解を得ることはできない。そこで、Fig. 1に示したように固相内および凝縮相内における温度上昇過程を便宜的に二段階に分割し、Friedmanによって提案された解法<sup>5)</sup>を採用して近似的に(1)式の解を得る。本手法を採用すると、(1)式は第一段階 ( $0 \leq t \leq t_{tr}$ ) において(4)式のように簡略化される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

一方、第二段階 ( $t_{tr} \leq t \leq t_{ig}$ ) においては(5)式のように簡略化される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q_s Z_p}{c} \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (5)$$

第一段階と第二段階のレーザー受光面の温度履歴は、Fig. 2に示すように $t_{tr}$ において接していなければ、レーザー受光面温度は初期温度から $T_{ig}$ まで連続的に変化することができなくなる。したがって、(4)式および(5)式の解をそれぞれ $T_I(x, t)$  および $T_{II}(t, C)$  とすると、レーザー受光面 ( $x=0$ ) では(6)式および(7)式が成立しなければならない。

$$T_I(0, t_{tr}) = T_{II}(t_{tr}, C) \quad (6)$$

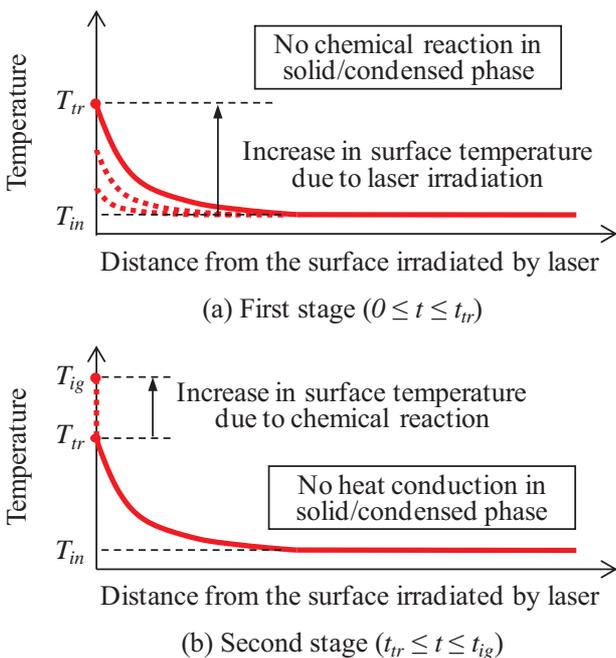


Fig. 1 Basic concept of the approximate theory of laser-induced ignition.

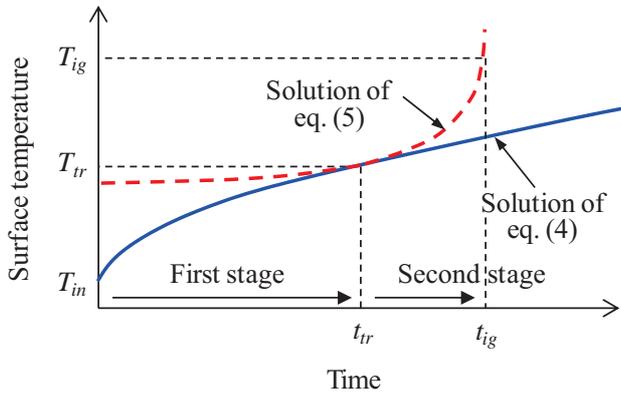


Fig. 2 Geometrical interpretation of the solution method.

$$\frac{\partial T_I(0, t_{tr})}{\partial t} = \frac{\partial T_{II}(t_{tr}, C)}{\partial t} \quad (7)$$

ここで、 $C$ は積分定数である。

$T_I$ は、単純に(4)式を積分して(8)式となる。

$$T_I = T_{in} + \frac{2\alpha Q_{laser} (\lambda t)^{\frac{1}{2}}}{\lambda (\rho c)^{\frac{1}{2}}} \left[ \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\rho c x^2}{4\lambda t}\right) - \frac{(\rho c)^{\frac{1}{2}} x}{2(\lambda t)^{\frac{1}{2}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{(\rho c)^{\frac{1}{2}} x}{2(\lambda t)^{\frac{1}{2}}}\right) \right] \quad (8)$$

ここで、 $T_{in}$ は固相の初期温度、 $\operatorname{erfc}$ は(9)式として定義される関数であり、 $\operatorname{erf}$ はガウスの誤差関数である。

$$\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-z^2) dz \quad (9)$$

$$= 1 - \operatorname{erf}(y)$$

ゆえに、(7)式の条件より、(8)式に $x=0$ を代入して $t$ で微分し、(5)式と連立すると、(10)式が得られる。

$$t_{tr}^{\frac{1}{2}} = \frac{c}{Q_s Z_p} (\pi \rho c \lambda)^{-\frac{1}{2}} \alpha Q_{laser} \exp\left(\frac{E_a}{R_u T_{tr}}\right) \quad (10)$$

(10)式を(8)式に代入して整理すると、レーザー受光面( $x=0$ )では(11)式が成り立つ。

$$(\alpha Q_{laser})^2 = \pi \lambda \frac{T_{tr} - T_{in}}{2} \Omega_{tr} \quad (11)$$

ここで、 $\Omega_{tr}$ は(12)式である。

$$\Omega_{tr} = \rho Q_s Z_p \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T_{tr}}\right) \quad (12)$$

$R_u T/E_a \ll 1$ ならば、(5)式の解は近似的に(13)式で与えられる<sup>5)</sup>。

$$t' - t'' \cong \left[ -\frac{c R_u T^2}{Q_s Z_p E_a} \exp\left(\frac{E_a}{R_u T}\right) \right]_{T'}^{T''} \quad (13)$$

したがって、 $T_{ig}$ が決定されれば、(13)式より $t_{ig}$ と $t_{tr}$ の間には(14)式の関係が成り立つ。

$$t_{ig} - t_{tr} \cong \frac{c R_u T_{tr}^2}{Q_s Z_p E_a} \exp\left(\frac{E_a}{R_u T_{tr}}\right) - \frac{c R_u T_{ig}^2}{Q_s Z_p E_a} \exp\left(\frac{E_a}{R_u T_{ig}}\right)$$

$$\cong \frac{\rho c R_u}{E_a} \left( \frac{T_{tr}^2}{\Omega_{tr}} - \frac{T_{ig}^2}{\Omega_{ig}} \right) \quad (14)$$

ここで、 $\Omega_{ig}$ は(15)式である。

$$\Omega_{ig} = \rho Q_s Z_p \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T_{ig}}\right) \quad (15)$$

(8)式に $x=0$ 、 $T=T_{tr}$ および $t=t_{tr}$ を代入して整理すると(16)式となる。

$$(\alpha Q_{laser})^2 = \frac{\pi}{4} \rho c \lambda \frac{(T_{tr} - T_{in})^2}{t_{tr}} \quad (16)$$

(16)式と(11)式から $\alpha$ と $Q_{laser}$ を消去して整理すると(17)式となる。

$$t_{tr} = \frac{\rho c}{2} \frac{T_{tr} - T_{in}}{\Omega_{tr}} \quad (17)$$

したがって、(17)式を(14)式に代入して整理すると(18)式が得られる。

$$t_{ig} \cong \rho c \left\{ \frac{T_{tr} - T_{in}}{2\Omega_{tr}} + \frac{R_u}{E_a} \left( \frac{T_{tr}^2}{\Omega_{tr}} - \frac{T_{ig}^2}{\Omega_{ig}} \right) \right\} \quad (18)$$

$Q_{laser}$ が与えられれば(11)式より $T_{tr}$ が求められ、(12)式より $\Omega_{tr}$ が求められる。また、 $T_{ig}$ が決定されれば(15)式より $\Omega_{ig}$ が求められる。 $T_{tr}$ 、 $T_{ig}$ 、 $\Omega_{tr}$ 、および $\Omega_{ig}$ を(18)式に代入することにより $t_{ig}$ を求めることができる。すなわち、 $T_{ig}$ が決定されれば、最終的に(18)式より $Q_{laser}$ と $t_{ig}$ の関係を得ることができる。

## 2.2 着火判定基準

Bと $\text{KNO}_3$ の混合物を加熱すると融解した $\text{KNO}_3$ によってBは酸化され、その過程で高い発熱を伴うことがYanoの研究<sup>6)</sup>において明らかにされており、主にこの発熱反応によりB/ $\text{KNO}_3$ 点火薬のレーザー着火が引き起こされると考えられる。したがって、本研究ではB/ $\text{KNO}_3$ 点火薬の発熱反応に着目し、この発熱反応がレーザー照射による入熱がなくても継続可能となったときのレーザー受光面温度を $T_{ig}$ と定義し、レーザー受光面温度が $T_{ig}$ に到達した際に自発的に発熱反応が進行して着火に至ると考える。

着火時のレーザー受光面において単位面積・単位時間当たりに発熱反応により発生する熱量を熱発生率 $Q_{er,ig}$ 、レーザー受光面から固相内部への熱伝導の熱流束を熱損失率 $Q_{loss,ig}$ とそれぞれ定義する。発熱反応がレーザー照射による入熱がなくても継続可能になるためには、レーザー受光面の極近傍において(19)式の関係が成立しなければならない。

$$Q_{er,ig} > Q_{loss,ig} \quad (19)$$

単位体積・単位時間当たりに発熱反応により発生する熱量を体積発熱率 $q_{er}$ と定義すると、 $q_{er}$ は(20)式で与えられる。

$$q_{er} = \rho Q_s Z_p \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (20)$$

したがって、発熱反応がレーザ受光面の近傍の極めて薄い層のみにおいて生じていると仮定すれば、 $Q_{er,ig}$ は近似的に(21)式で表すことができる。

$$\begin{aligned} Q_{er,ig} &\cong \delta \times q_{er,ig} \quad (21) \\ &\cong \delta \rho Q_s Z_p \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T_{ig}}\right) \end{aligned}$$

ここで、 $\delta$  は着火時の発熱反応層厚さである。

固相内および凝縮相内においてレーザビームにより温度上昇した領域の厚さを温度浸透厚さ  $\Delta$  と定義する。発熱反応の温度依存性を勘案すると、 $t_{tr}$ から $t_{ig}$ の間ではほぼレーザ受光面の極近傍のみにおいて温度が急激に上昇し、着火に至ると考えられる。すなわち、 $t_{ig}$ のうち $t_{tr}$ の占める割合が大きくなり、 $t_{ig}$ と $t_{tr}$ のそれぞれの時点における  $\Delta$  はほぼ等しいと考えられる。したがって、本研究では(11)式および(17)式より既知となる $T_{tr}$ および $t_{tr}$ を(8)式に代入し、流れにおける境界層の厚さと同じ概念で、初期温度との温度差が初期温度と $T_{tr}$ の温度差の1%となる深さを着火時の  $\Delta$  として採用する。発熱反応がレーザ受光面の近傍の極めて薄い層のみにおいて生じるものと仮定していることから、 $\delta$  は着火時の  $\Delta$  よりも十分に小さくなければならない。そこで、本研究では便宜的に  $\delta$  を着火時の  $\Delta$  の1%とする。

着火の瞬間におけるレーザ受光面の近傍では、フーリエの法則に従い(22)式の関係が成り立つ。

$$\alpha Q_{laser} = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{\substack{x=0 \\ t=t_{ig}}} \quad (22)$$

したがって、 $\delta$  が十分に小さいならば、着火の瞬間におけるレーザ受光面の近傍では近似的に(23)式の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} Q_{loss,ig} &\cong -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{\substack{x=\delta \\ t=t_{ig}}} \\ &\cong -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{\substack{x=0 \\ t=t_{ig}}} \quad (23) \\ &\cong \alpha Q_{laser} \end{aligned}$$

(19)式の条件より着火の直前では $Q_{er,ig}$ と $Q_{loss,ig}$ が平衡することから、(21)式と(23)式より(24)式の関係が近似的に成り立つ。

$$\delta \rho Q_s Z_p \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T_{ig}}\right) \cong \alpha Q_{laser} \quad (24)$$

したがって、(24)式を $T_{ig}$ について解くと(25)式となり、 $Q_{laser}$ に対応する $T_{ig}$ を求めることができる。

$$T_{ig} \cong \frac{E_a}{R_u \{\ln(\delta \rho Q_s Z_p) - \ln(\alpha Q_{laser})\}} \quad (25)$$

着火時に $Q_{er,ig}$ と $Q_{loss,ig}$ が平衡するという条件より(25)式を導出して着火判定基準とすることから、本研究で検討するレーザ着火機構の近似理論を以降では熱平衡着火理論と称する。

### 3. 実験

#### 3.1 試料

本研究で提案する熱平衡着火理論の妥当性を実験的に検証するため、B/KNO<sub>3</sub> 点火薬試料（以下、試料と表記）を製造してレーザ着火試験を実施した。使用した試料は、BとKNO<sub>3</sub>の粉末を打錠により成形した直径が10mm、厚さが4mmの円柱形であり、バインダとして若干量のポリエステルを含んでいる。各成分の重量割合はMIL-P-4699Bに準拠し、Bが23.7%、KNO<sub>3</sub>が70.7%、ポリエステルが5.6%であり、密度は最密充填時の93% (1890kg・m<sup>-3</sup>)である。BとKNO<sub>3</sub>の粒子径はそれぞれ約0.7μmと約9μmである。

#### 3.2 熱反応性試験

B/KNO<sub>3</sub> 点火薬の発熱反応の $Z_p$ および $E_a$ を得るため、示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー：DSC 6220）によるB/KNO<sub>3</sub> 点火薬の示差走査熱量測定を行った。B粒子が着火するためには、B粒子表面の酸化被膜が破壊あるいは除去されなければならない、B粒子が着火に至るまでの一連の反応をこの現象が律速する<sup>7)~9)</sup>。したがって、レーザ着火現象をモデル化するためには、この律速段階の $Z_p$ および $E_a$ が必要である。本研究では、示差走査熱量測定により得られる発熱ピークの立ち上がり温度付近において、B粒子表面の酸化被膜の破壊あるいは除去が開始していると考え、発熱ピークの立ち上がり温度を基準としてKissingerプロット<sup>10)</sup>を行い、 $Z_p$ および $E_a$ を算出した。KNO<sub>3</sub>には窒素が含まれるため、測定は窒素ガス (N<sub>2</sub>) よりもヘリウムガス (He) のような希ガスの雰囲気下で行うことが望ましい。しかしながら、予備的に実施したN<sub>2</sub> 雰囲気下におけるB単体の熱重量測定結果より、BとN<sub>2</sub>の反応のオンセット温度が約1000Kであることが確認され、B/KNO<sub>3</sub> 点火薬の発熱ピークの立ち上がり温度はこの温度より十分に低いことから、N<sub>2</sub> 雰囲気下において測定を行った。測定には約3mgのB/KNO<sub>3</sub> 点火薬を使用した。

B/KNO<sub>3</sub> 点火薬の発熱反応の $Q_s$ を測定するため、密閉型断熱熱量計（吉田製作所：1013-J）による発熱量測定を行った。B/KNO<sub>3</sub> 点火薬の燃焼速度および燃焼温度は高く、飛散した高温のB粒子が周囲のガスと混合して反応する可能性があることから、測定容器に充填するガスとして希ガスであるHeを用いた。測定には約300mgのB/KNO<sub>3</sub> 点火薬を使用し、密閉容器内の初期圧力は1atmとした。

#### 3.3 レーザ着火試験

レーザ着火試験に使用したセットアップの系統図をFig. 3に示す。

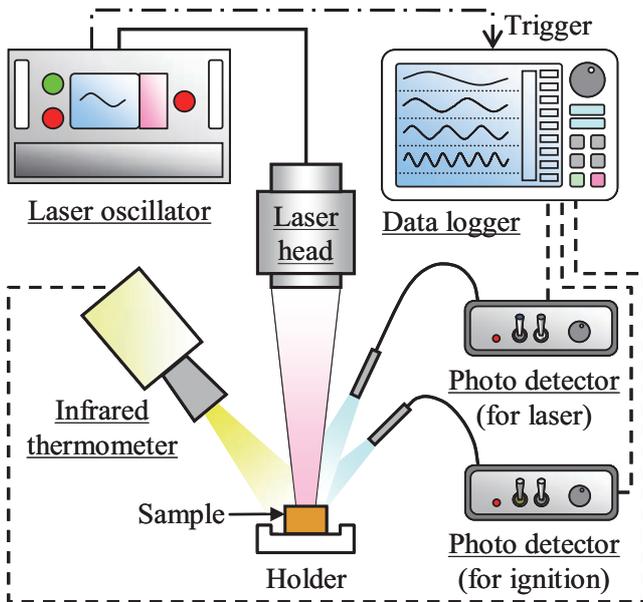


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup.

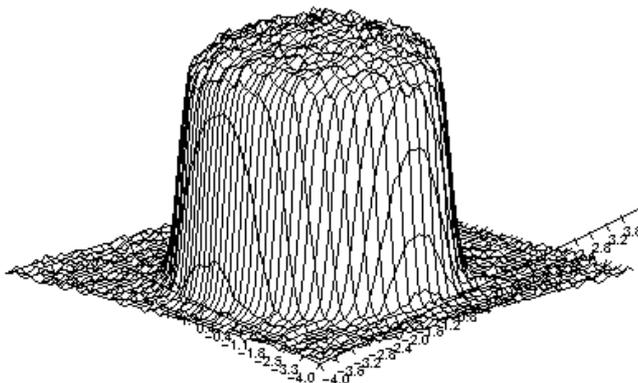


Fig. 4 Distribution of laser power density at the focal point.

レーザー発振装置には最大 1 kW の出力が可能な半導体レーザー (NUVONYX: ISL1000M) を使用した。発振されるレーザーの波長は 808 nm である。発振されたレーザーは光ファイバを経由してレーザーヘッドへ送られ、レーザーヘッドの真下に置かれた試料の上端面に垂直に照射される。レーザーヘッドと試料の間の距離は、試料の上端面がレーザービームの焦点位置になるように設定されている。レーザー受光面への入熱条件が一次元的と見なすことができるよう、Fig. 4 に示すように焦点位置におけるレーザービーム形状はレーザーパワー密度分布がほぼ一様となるトップハット型とし、焦点位置において 8 mm のビーム径を確保した。

レーザー受光面温度は放射温度計 (ジャパンセンサー: TMZ7N2-4) により測定した。この放射温度計では、半導体素子を液体窒素で冷却することにより 273~1273 K の温度領域の測定が可能である。試験に先立ち、放射温度計の出力はプレート状の K 型熱電対の出力との比較により検定した。

二台の光検知器 (浜松ホトニクス: C9329) を用い、それぞれの出力電圧の立ち上がり開始時間の差から着火遅れ時間を決定した。一方の光検知器はバンドパスフィルタにより 808 nm 付近の波長の光のみに応答し、試料の表面からのレーザー反射光を捉えてレーザー照射開始を検知する。も

う一方の光検知器は短波長カットフィルタにより 900 nm 以上の波長の光のみに応答し、試料の表面からの赤外放射を捉えて着火を検知する。

本研究で使用した試料では  $\text{KNO}_3$  の重量割合が 70% 以上であるため、着火に至るまでの過程でレーザー受光面において B は融解した  $\text{KNO}_3$  に覆われ<sup>11)</sup>、周囲のガスとの接触は殆どないと考えられる。すなわち、試料の周囲のガスが B/ $\text{KNO}_3$  点火薬の着火特性に及ぼす影響は小さいと考えられる。また、Kazumiらの研究<sup>12)</sup>により雰囲気圧力が B/ $\text{KNO}_3$  点火薬の着火特性に及ぼす影響も小さいことが明らかになっている。したがって、本研究では試料の周囲環境を特定の条件に設定せずに、通常の周囲環境である 1 atm の空気雰囲気下においてレーザー着火試験を実施した。レーザーパワー密度の範囲は  $0.82 \sim 9.88 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$  とし、各レーザーパワー密度における試験回数は 4 とした。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 B/ $\text{KNO}_3$ 点火薬の熱反応性

示差走査熱量測定の結果の一例を Fig. 5 に示す。測定に使用した B/ $\text{KNO}_3$  点火薬の質量は 3.2 mg であり、昇温速度は  $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  である。 $\text{KNO}_3$  の融解後、約 640 K 付近から発熱反応が開始している。この発熱反応の立ち上がり温度を  $T_r$  と定義し、 $T_r$  を基準とした Kissinger プロットの結果を Fig. 6 に示す。図中の縦軸における  $\phi$  は昇温速度である。Kissinger プロットは直線性を示しており、この結果から  $Z_p$  および  $E_a$  についてそれぞれ  $3.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、 $187300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  を得た。 $Q_s$  については密閉型断熱熱量計による測定結果から  $6.3 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  を得た。

##### 4.2 レーザ着火試験結果と熱平衡着火理論との比較

レーザーパワー密度と着火温度の関係を Fig. 7 に、レーザーパワー密度と着火遅れ時間の関係を Fig. 8 に示す。図の縦軸および横軸はともに対数表示である。図中のプロットは着火温度および着火遅れ時間の実験値を示しており、実線は理論値を示している。着火温度および着火遅れ時間の理論値はそれぞれ最終的に (25) 式および (18) 式から算出したものである。理論値の算出に用いた各種パラメータの値は Table 1 に示すとおりである。 $\lambda$ 、 $\rho$  および  $c$  は、B/ $\text{KNO}_3$

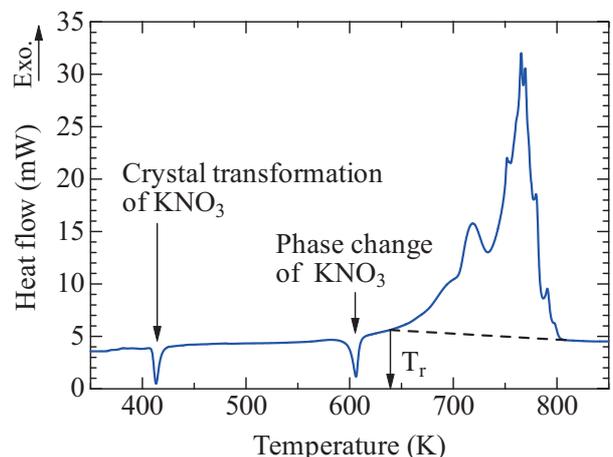


Fig. 5 DSC curve of the B/ $\text{KNO}_3$  pyrotechnic.

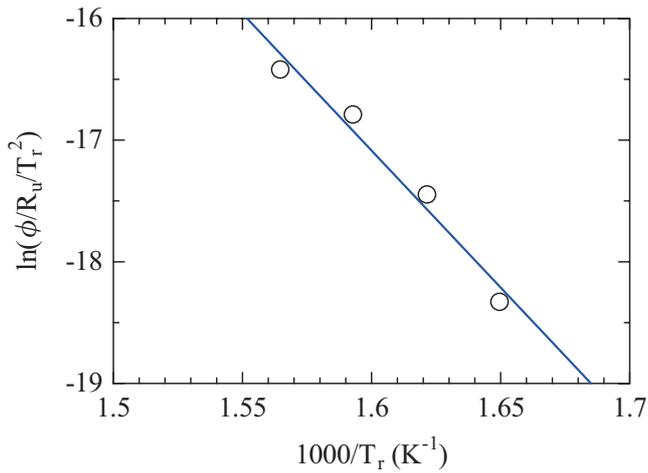


Fig. 6 Kissinger plot for the B/KNO<sub>3</sub> pyrotechnic.

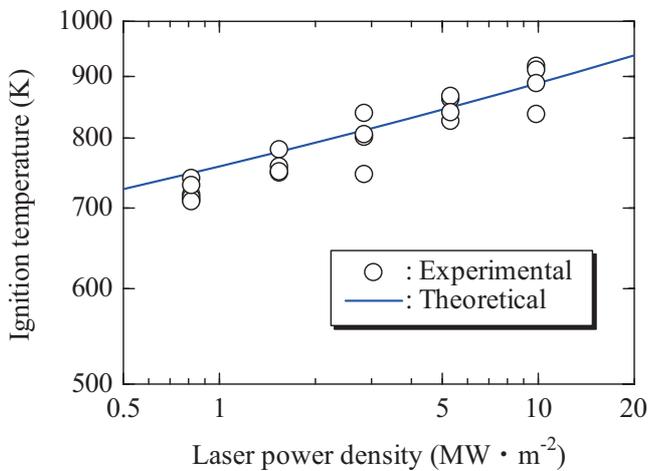


Fig. 7 Relationship between laser power density and ignition temperature.

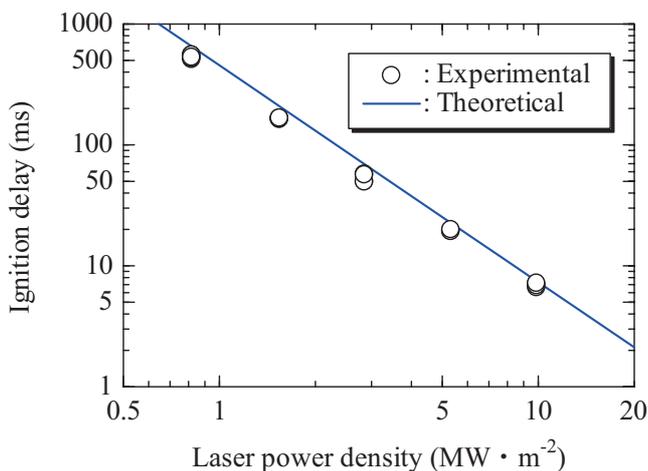


Fig. 8 Relationship between laser power density and ignition delay.

点火薬をB, KNO<sub>3</sub>, ポリエステルおよび空気の内成分から成る不均質混合物と想定して293Kにおける値を理論的に算出したものであり<sup>13), 14)</sup>,  $Z_p$ ,  $E_a$ および $Q_s$ は熱反応性試験により取得したものである。 $\alpha$ は分光光度計(島津製作所製: UV-3600)による293Kにおける測定値である。

着火温度の実験値は、着火検知用の光検知器の出力電圧が立ち上がりを開始した時点、すなわち着火が確認された

時点におけるレーザー受光面温度である。着火温度の実験値には多少のばらつきがあるが、レーザーパワー密度の増加とともに着火温度が単調に上昇する傾向を確認することができる。これに対して着火温度の理論値も同様の傾向を示しており、実験値と良く一致している。すなわち、(25)式によりB/KNO<sub>3</sub>点火薬の着火温度を予測することが可能であり、(25)式から算出される着火温度を着火判定基準として使用可能であると考えられる。

着火遅れ時間の実験値は着火温度のそれとは異なり、レーザーパワー密度の増加とともに単調に減少する。本試験のレーザーパワー密度の範囲において、着火遅れ時間の理論値は実験値よりも若干長めに予測される傾向があるが、両者はほぼ一致している。また、レーザーパワー密度の増加に対する着火遅れ時間の理論値の減少率は実験値のそれとほぼ一致している。すなわち、(18)式によりB/KNO<sub>3</sub>点火薬の着火遅れ時間を予測可能であると考えられる。

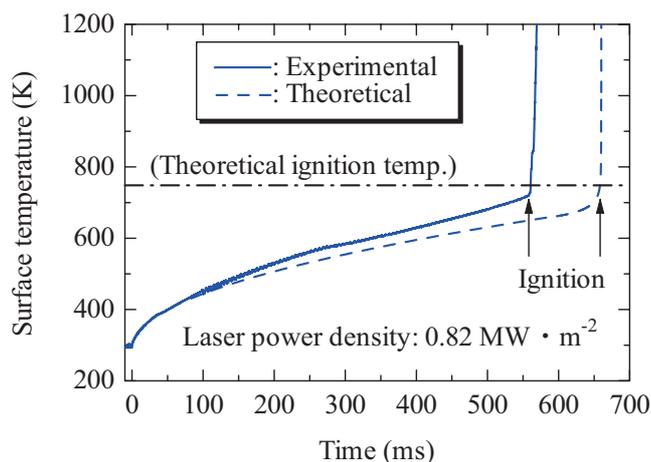
(18)式によりB/KNO<sub>3</sub>点火薬の着火遅れ時間が若干長めに予測されることについて考察する。レーザー受光面温度の履歴の一例をFig. 9に示す。レーザーパワー密度は0.82 MW · m<sup>-2</sup>である。図中の実線はレーザー受光面温度の実験値、破線は(4)式および(5)式から得られるレーザー受光面温度の理論値、一点鎖線は(25)式から得られる着火温度の理論値を示している。この温度付近においてレーザー受光面温度の実験値と理論値はともに急激に上昇を開始して着火に至っていることから、熱平衡着火理論は着火を決定するB/KNO<sub>3</sub>点火薬の発熱反応特性を良く模擬できている。一方、着火に至るまでの両者の温度履歴を比較すると、100 ms付近(450K付近)までは両者は一致するが、その後は時間の経過とともに理論値の方が低くなり、レーザー受光面温度が着火温度に到達するまでの時間が長くなっている。これは、温度上昇に伴ってB/KNO<sub>3</sub>点火薬の $\lambda$ ,  $\rho$ および $c$ の温度に対する変化が顕著となり、加えてKNO<sub>3</sub>の相変化が生じたことにより、B/KNO<sub>3</sub>点火薬の熱伝導特性が変化したためと考えられる。すなわち、熱平衡着火理論はB/KNO<sub>3</sub>点火薬内部のエネルギーバランスを考える上で、 $\lambda$ ,  $\rho$ および $c$ の温度依存性やKNO<sub>3</sub>の相変化の影響を無視しているため、固相内および凝縮相内における熱伝導を忠実に模擬できていない。その結果、レーザー受光面温度が着火温度に到達までの時間が長めに予測され、着火遅れ時間の計算値は実験値に比べて長くなったと考えられる。言い換えれば、B/KNO<sub>3</sub>点火薬の $\lambda$ ,  $\rho$ および $c$ の温度依存性やKNO<sub>3</sub>の相変化の影響を考慮することにより、熱平衡着火理論による着火遅れ時間の予測精度は向上すると考えられる。

## 5. 結論

一次元的な入熱条件下において、B/KNO<sub>3</sub>点火薬のレーザー着火機構の近似理論について検討を行った。本研究では、B/KNO<sub>3</sub>点火薬の発熱反応がレーザー照射により加熱されたレーザー受光面の極近傍において生じるものと仮定し、この発熱反応がレーザー照射による入熱がなくとも継続可能となったときに着火に至るという条件から、着火時のレーザー受光面温度を理論的に導出した。本手法の妥当性を検証す

**Table 1** Parameters used for the theoretical calculation.

Parameter	Value	Remarks
Heat conductivity, $\lambda$ [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	1.56	Obtained by the formulae in Ref. 13)
Density, $\rho$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	1890	Obtained by the formula in Ref. 14)
Heat capacity, $c$ [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	1000	Obtained by the formula in Ref. 14)
Heat of reaction, $Q_s$ [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	$6.3 \times 10^6$	Measured by bomb calorimeter
Pre-exponential factor, $Z_p$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$3.2 \times 10^{13}$	Obtained by Kissinger's method
Activation energy, $E_a$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	187300	Obtained by Kissinger's method
Universal gas constant, $R_u$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]	8.314	
Absorptivity, $\alpha$ [-]	0.89	Measured by spectrophotometer
Initial temperature of solid phase, $T_{in}$ [K]	293	

**Fig. 9** Temperature histories on the surface irradiated by laser.

るために点火薬のレーザ着火試験を実施し、着火に至った時のレーザ受光面温度を測定した。この温度は理論的に導出された着火温度とよく一致したことから、レーザ受光面温度が着火温度に到達するか否かを着火判定基準として採用した。レーザ受光面温度の履歴は、Friedmanによって提案された解法を用い、固相の熱伝導方程式を二段階に分割して近似的に解くことにより導出した。本手法により予測される着火遅れ時間は、レーザ着火試験により得られた結果とほぼ一致した。今後の研究として、B/KNO<sub>3</sub> 点火薬の密度、比熱および熱伝導率の温度依存性やKNO<sub>3</sub> の相変化の影響を考慮してB/KNO<sub>3</sub> 点火薬内部のエネルギーバランスを考える必要があり、これにより着火遅れ時間の予測精度を更に向上させることが可能と考えられる。

## 謝辞

(株)日鐵テクノロジーの城戸氏には、レーザヘッドの製造、半導体レーザの操作方法の指導および試験実施の際のレーザ照射条件設定等において、本研究に多大なるご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) C. F. Chenault and J. E. McCrae Jr., AIAA Paper 92-1328 (1992).
- 2) S. Waughtal, AIAA Paper 89-2870 (1989).
- 3) D. Ding, Sci. Tech. Energetic Materials, 67, pp.23-27 (2006).
- 4) P. Gillard and F. Opdebeck, Combust. Sci. and Tech., 179,

pp.1667-1699 (2007).

- 5) M. H. Friedman, Combust. Flame, 11, pp.239-246 (1967).
- 6) Y. Yano, Prop., Explos., Pyrotech., 14, pp.187-189 (1989).
- 7) A. Ulas and K. K. Kuo, Combust. Flame, 127, pp.1935-1957 (2001).
- 8) W. Zhou, R.A. Yetter, F.L. Dryer, H. Rabitz, R.C. Brown, and C. E. Kolb, Combust. Flame, 112, pp.507-521 (1998).
- 9) A. Gany and Y.M. Timnat, Acta Astronautica, 29, pp.181-187 (1993).
- 10) H. E. Kissinger, Analyt. Chem., 29, 1702 (1957).
- 11) H. Nakayama, T. Miyashita, and S. Hashino, Technical Report No.7009, Technical Research and Development Institute, Ministry of Defense (2008).
- 12) T. Kazumi, D. Ding, K. Fukase, and T. Saito, Annual Spring Meeting, pp.41-42 (1998), Japan Explosives Society, Tokyo.
- 13) M. Kobayashi, H. Maekawa, H. Nakamura, and Y. Kondou, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B, 57, pp.1795-1801 (1991).
- 14) L. De Luca, E. W. Price, and M. Summerfield, "Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellant", Progress in Astronautics and Aeronautics, 143, pp.145-196 (1992).

# An approximate theory of laser–induced ignition of boron / potassium nitrate pyrotechnic

Hisahiro Nakayama<sup>\*†</sup>, Tomonori Miyashita<sup>\*</sup>, Seiki Hashino<sup>\*</sup>, Naohiko Yoshitake<sup>\*\*</sup>,  
and Ritsuo Orita<sup>\*\*</sup>

An approximate theory of the laser–induced ignition of boron / potassium nitrate pyrotechnic under the condition of one–dimensional heat input was discussed. The surface temperature, at which the exothermic chemical reaction could be sustained without the heat input by laser irradiation, was theoretically derived. In the process of the derivation, the exothermic chemical reaction of boron and potassium nitrate was assumed to occur in the immediate vicinity of the surface heated up by laser irradiation. The surface temperature profile was obtained by solving the heat conduction equation in which an Arrhenius type chemical reaction source was incorporated. The equation was approximately solved by adopting the solution method proposed by Friedman. Since the derived surface temperature well agreed with the surface temperature measured at the onset of ignition in the laser ignition test, it was found that the derived surface temperature could be used as the laser ignition criterion. The ignition delay derived from this technique was in good agreement with the test result in the range of the laser power density utilized in the test.

**Keywords** : Boron, potassium nitrate, laser–induced ignition, ignition temperature, one–dimensional ignition model

\* Air Systems Research Center, Technical Research and Development Institute, Ministry of Defense, 1–2–10, Sakae, Tachikawa, Tokyo 190–8533, JAPAN

† Corresponding address : hisahiro@cs.trdi.mod.go.jp

\*\* Oita Plant, Asahi Kasei Chemicals Corporation, 2620, Oazasato, Oita, Oita 870–0932, JAPAN