

晶癖変化している過塩素酸アンモニウム(第2報)

—それらを用いた推進薬の製造性ならびに燃焼特性—

萩原 豊*, 甲賀 誠*, 鈴木正大*, 寺田秀一*

約273 Kに冷却されているブタノールに、約333 Kの飽和過塩素酸アンモニウム(過安)水溶液を注ぎ、この混合液を約274 Kまで冷却して、晶癖変化した過安を晶出させた。その際、ブタノールと約333 Kの過安飽和溶液の混合容積比を9:1と3:2とし、前者の混合比で調製された過安を(B-1)過安、後者のそれを(B-2)過安とした。比較のために、市販の1級過安を再結晶し、それを約10分間振動ミルで粉碎したのもを用いた(粉碎過安)。これらの過安を用いて推進薬を製造し、それらの製造性並びに燃焼特性を調べた。それらの結果は、次のように総括される。

- 1) (B-1)過安、(B-2)過安と粉碎過安を用いた推進薬の最大過安含有率は73.5wt%、76.0wt%と86.5wt%であった。(B-1)過安と(B-2)過安を用いた推進薬の最大過安含有率が小さかったのは、(B-1)過安と(B-2)過安が樹枝状結晶であるためと考えられる。
- 2) 5分間粉碎した(B-1)過安、3分間粉碎した(B-2)過安および粉碎過安の粒子径と比表面積はほぼ同じであった。これらの過安を用いて過安含有率80wt%の推進薬を製造し、燃焼速度を測定した。その結果、5分間粉碎された(B-1)過安を用いた推進薬の燃焼速度が最も大きく、次は3分間粉碎された(B-2)過安を用いたそれであった。このことは、晶癖変化は燃焼速度に対する増加効果を持つことを示すものである。
- 3) 5~30分間粉碎した(B-1)過安を用いて製造された推進薬の燃焼速度は、いずれもほぼ同じであった。このことは、粉碎操作は、燃焼速度に対して、2つの相反する効果を持つことを示すものである。すなわち、粉碎時間とともに(B-1)過安の粒子径は減少し、燃焼速度の増加に寄与する。これとは逆に、粉碎時間とともに、晶癖変化は小さくなり、晶癖変化による燃焼速度に対する増加効果は減少する。この相反する2つの効果によって、それぞれの効果が打ち消されるためと考えられる。

1. まえがき

前報¹⁾で報告したように、約273 Kに冷却されているブタノールに、約333 Kの飽和過塩素酸アンモニウム(以下、過安と記す)水溶液を注ぎ、この混合液を約274 Kまで冷却して、過安を晶出させた。晶出した過安は晶癖変化していた(以下、晶癖過安と記す)。前報²⁾において、この晶癖過安の粒子ならびに熱分解特性について報告した。それによれば、この晶癖過安は(011)面のみが成長した樹枝状で、ほとんど歪みもなく、不整部分の少ない結晶であった。市販の過安を再結晶

し、これを粉碎したもの(以下、粉碎過安と記す)と比較して、晶癖過安は、その粒子径が大きいにもかかわらず、低温度で発火し、落つい感度は鋭感であった。このことから、晶癖過安を酸化剤として用いたコンボジット推進薬の燃焼速度は、粉碎過安を用いたそれよりも大きいことが期待できる。酸化剤として晶癖過安を用いて推進薬を製造し、その製造性ならびに燃焼特性を調べたところ、興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 過安の調製

本実験で用いられた晶癖過安は前報²⁾と同様の方法で調製された。本実験においても、ブタノールと約333 Kの飽和過安水溶液の混合容積比を9:1と3:2の2種類について過安の調製を行い、前者の混合比で調

1999年2月16日受理

*防衛大学校化学教室

〒239-8686 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 内線2421

FAX 0468-44-5901

Table 1 Propellants compositions tested in this study (parts by weight)

Prop. No.	AP									(B-2) AP ground for 3 min	HTPB
	(B-1) AP	(B-2) AP	Ground AP	Ground (B-1) AP							
				Grinding time (min)							
				5	10	20	30	40	60		
A	73.5										26.5
B		76.0									24.0
C			80.0								20.0
D	24.0		56.0								20.0
E	8.0		72.0								20.0
F				80.0							20.0
G										80.0	20.0
H					80.0						20.0
I						80.0					20.0
J							80.0				20.0
K								80.0			20.0
L									80.0		20.0

製された過安を(B-1)過安、後者のそれを(B-2)過安と呼ぶこととする。いずれも、ブタノールと過安飽和水溶液の総量は $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ であった。比較のために、市販の1級過安を3回再結晶し、それを約10分間振動ミルで粉碎したもの(以下、粉碎過安と記す)も用いられた。BET法で測定された(B-1)過安と(B-2)過安の比表面積は前報¹⁾のそれとほぼ同じで、1140と $860 \text{m}^2/\text{kg}$ であった。なお、粉碎過安のそれは $60 \text{m}^2/\text{kg}$ であった。

2.2 推進薬組成

本実験に用いられた推進薬の組成をTable 1に示す。バインダーには末端水酸基ポリブタジエン(以下、HTPBと記す)が、硬化剤にはイソホロンジイソシヤネート(以下、IPDIと記す)が用いられた。IPDIはHTPBに対し8wt%添加された。本実験での過安含有率はIPDIを除き、過安とHTPBの質量から計算されている。

2.3 燃焼速度の測定

推進薬の燃焼速度は密閉型燃焼器を用いて、ヒューズワイヤー法で測定された。測定は推進薬初期温度 $288 \pm 1.5 \text{K}$ 、 $0.4 \sim 8 \text{MPa}$ (絶対圧)の範囲で行われた。なお、加圧には窒素ガスが用いられた。

2.4 タッピング充填試験

タッピング充填試験は内径 $1.2 \times 10^{-2} \text{m}$ 、長さ $20.0 \times 10^{-2} \text{m}$ の末端を封じたガラス管に、試験粉体 $10.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ を入れ、高さ $1.0 \times 10^{-2} \text{m}$ から垂直にかん

上げされたラワン材($10.0 \times 10.0 \times 1.0 \times 10^{-2} \text{m}$)の木面上に毎秒1回の割合で、ガラス管を落下させて、行われた。

2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

用いた装置は日本電子(株)製JSM-25S II型である。観察は加速電圧範囲 $2.5 \sim 15.5 \text{kv}$ で行われた。なお、試料はサンキュー電子(株)Quick Coater SC-701型で金コーティングされた。過安の粒子径はSEM写真に基づき、約1000個の粒子の粒子径を測定し、その平均値として求めた。

2.6 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電気(株)製ガイガーフレックスRad III Aである。使用したX線はCuK α ($\lambda = 1.5418 \text{Å}$)で、 $2\theta = 36 \sim 14^\circ$ の範囲で回折強度を自動記録した。測定条件は、管電圧 25kv 、管電流 10mv 、時定数4、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、記録速度 $1 \times 10^{-2} \text{m}/\text{min}$ であった。

3. 実験結果と考察

3.1 晶癖過安を用いた推進薬の製造性

(B-1)過安のかさ容積は粉碎過安のその約2倍であった。これは、(B-1)過安が樹枝状の結晶であるためと考えられる。(B-1)過安のかさ容積から考えて、(B-1)過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造することが危惧される。(B-1)過安を一定量取り、それを鑄込み可能な粘度に達するまでバインダー(IPDIを添加したHTPB)を順次加えた。なお、操作温度は約 333K

であった。鑄込み限界と見られたときの(B-1)過安の含有率はわずか73.5wt%であった。(B-2)過安と粉碎過安について、同様の実験を行ったところ、過安含有率は76.0wt%と86.5wt%であった。なお、粉碎過安の平均粒子径は約32 μ mである。粉碎過安と比較して、樹枝状である(B-1)過安と(B-2)過安を用いて推進薬を製造する場合、製造性が悪いと言える。

3.2 晶癖過安を用いた推進薬の燃焼特性

前項で調べたように、未硬化状の推進薬の鑄込み限界における(B-1)過安の含有率は73.5wt%、(B-2)過安のそれは76.0wt%であった。(B-1)過安の含有率が73.5wt%の推進薬A、(B-2)過安のそれが76.0wt%の推進薬Bと粉碎過安のそれが80.0wt%の推進薬Cを製造し、それらの燃焼速度を測定した。この結果をFig. 1に示す。過安系推進薬の燃焼速度は用いた過安の含有率が大きくなるほど、また、同一含有率においては、平均粒子径が小さくなる程、大きくなる³⁾。前報¹⁾で示したSEM写真に基づき判断すると、(B-1)過安と(B-2)過安の粒子径は粉碎過安より大きいと見なせる。Fig. 1によれば、(B-1)過安の含有率が73.5wt%である推進薬Aと(B-2)過安の含有率が76.0wt%の推進薬Bの燃焼速度は粉碎過安の含有率が80wt%である推進薬Cのそれとほとんど同じであることがわかる。このことは、(B-1)過安と(B-2)過安は粉碎過安より、(B-1)過安は(B-2)過安より燃焼速度の高速化に有効であると考えられる。以上の結果、(B-1)過安の含有率を大きくできれば、燃焼速度の大きい推進薬が製造できることが期待できる。なお、粉碎過安と比較して、(B-1)過安と(B-2)過安が燃焼速度の高速化に有効であったのは、それらの比表面積が大きいことによるのか、あるいは晶癖変化していることによるのか、本項の実験では判断できなかった。これについては、3.4.1項で考察する。

3.3 粉碎過安と混合した晶癖過安を用いた推進薬の製造性並びに燃焼特性

未硬化状の過安系推進薬の流動性とその推進薬に用いられた過安のみのタッピング充填の間に相関関係があり、タッピング充填において、最終充填高さ(あるタッピング回数以上では、充填高さに変化しなくなる。以下、この充填高さを最終充填高さと呼ぶ)が低い過安を用いるほど、未硬化状の推進薬の流動性はよいと言われている⁴⁾。当研究室の経験によれば、本実験で用いたタッピング装置で10.0 $\times 10^{-3}$ kgの過安をタッピング充填したとき、最終充填高さが8.0 $\times 10^{-2}$ m以下の過安については、過安含有率80wt%の推進薬は容易に製造することができた。最終充填高さが9.0 $\times 10^{-2}$ m以上の過安については、過安含有率80wt%の推進薬を

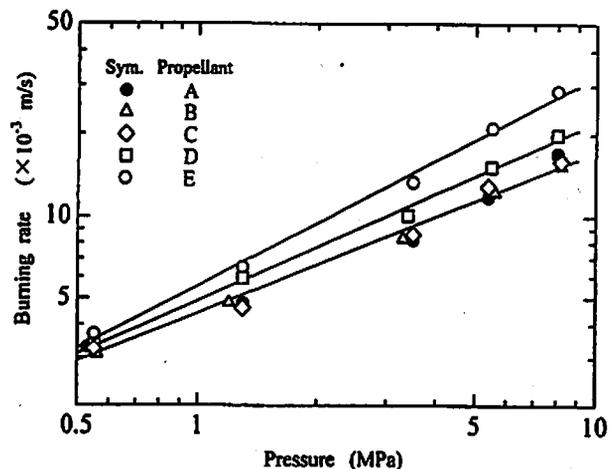


Fig. 1 Burning rate characteristics of propellant A, B, C, D and E

製造するとき、その未硬化状の推進薬の粘度は高く、推進薬を製造することが困難であった。タッピングの最終充填高さが8.0~9.0 $\times 10^{-2}$ mの範囲内に、過安含有率80wt%の推進薬が製造できるか否かの限界が存在した。(B-1)過安のタッピング充填における最終充填高さは14.0 $\times 10^{-2}$ mであり、3.1項で述べたように、(B-1)過安を用いた場合、過安含有率80wt%の推進薬は製造できなかった。(B-1)過安を用いて推進薬を製造する場合、その製造性を向上させ、過安含有率80wt%の推進薬を製造する方法の一つとして、粉碎過安との混合を考えた。最初に、(B-1)過安と粉碎過安の混合過安を用いて、タッピング充填を行い、混合過安中の(B-1)過安の質量割合と最終充填高さの関係を求めた。その結果によれば、最終充填高さがほぼ8.0 $\times 10^{-2}$ mになるのは、混合過安中の(B-1)過安の質量割合が20wt%、9.0 $\times 10^{-2}$ mになるのは30wt%であった。このことから、(B-1)過安と粉碎過安を混合して用いる場合、(B-1)過安の質量割合が20~30wt%の範囲内に過安含有率80wt%の推進薬の製造限界が存在すると考えられる。

上述の知見に基づき、(B-1)過安の質量割合が20、25、30と35wt%である(B-1)過安と粉碎過安の混合過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造した。その結果、(B-1)過安の質量割合30wt%が製造限界であった。(B-1)過安を用いて過安含有率80wt%の推進薬を製造するには、粉碎過安と混合しなければならず、本実験で用いた粉碎過安では、(B-1)過安を30wt%まで含有することがわかった。(B-1)過安：粉碎過安=1：9と3：7の質量割合で混合した過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造し、それらの燃焼速度を測定した。なお、前者の推進薬を推進薬D、後者の

それを推進薬Eと呼ぶ。この結果をFig. 1に併せ示す。同図によれば、(B-1)過安の質量割合が増加すると、燃焼速度は大きくなり、7MPaにおける推進薬Eの燃焼速度は、当研究室で調製した直径約 $3\mu\text{m}$ の針状の微粒過安を80wt%含有している推進薬のそれとほぼ同じ³⁾、高燃焼速度であった。粉碎過安と(B-1)過安を混合することで、推進薬の製造性を向上させ、高燃焼速度の推進薬を製造できることが判った。なお、圧力指数はわずかに大きくなった。

3.4 粉碎した晶癖過安を用いた推進薬の製造性並びに燃焼特性

前項で述べたように、(B-1)過安のみを用いた場合、過安含有率80wt%の推進薬を製造することができなかった。その原因は、(B-1)過安が樹枝状の結晶であるためと考えられる。(B-1)過安を粉碎することによって、粒子形状を変化させ、すなわち、樹枝状から球状に近づけることによって、充填性を向上させようと試みた。(B-1)過安を30秒から60分間の適当な時間粉碎し、それらの粒子のタッピング充填を行い、最終充填高さを求めた。この結果、最終高さが $9.0 \times 10^{-2}\text{m}$ 以下となるのは5分以上粉碎した場合であった。5分以上粉碎した(B-1)過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬の製造は可能であった。

3.4.1 晶癖変化が燃焼速度に及ぼす影響

Fig. 1に示したように、粉碎過安と比較して、晶癖変化している過安(B-1)過安と(B-2)過安は、燃焼速度の高速化に対して有効であることがわかった。本項では、晶癖変化の燃焼速度に対する増加効果への有効性をより明確にするために、次のような実験を行った。本実験で用いられた粉碎過安の平均粒子径と比表面積は約 $32\mu\text{m}$ と $60\text{m}^2/\text{kg}$ 、5分間粉碎した(B-1)過安のそれらは約 $33\mu\text{m}$ と $70\text{m}^2/\text{kg}$ 、3分間粉碎した(B-2)過安のそれらは約 $32\mu\text{m}$ と $60\text{m}^2/\text{kg}$ であった。(B-1)過安を5分間、(B-2)過安を3分間粉碎した粒子と粉碎過安をSEM写真で観察したところ、いずれの晶癖過安も樹枝状の粒子ではなく、粉碎過安の形状とほぼ同じであった。平均粒子径と比表面積がほぼ等しいこれらの粒子を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造し、これらの燃焼速度を測定した。5分間粉碎した(B-1)過安を用いた推進薬を推進薬F、3分間粉碎した(B-2)過安を用いたそれをGと呼ぶ。その結果をFig. 2に示す。同図によれば、推進薬Fの燃焼速度が最も大きく、粉碎過安を用いた推進薬Cの約2.5倍で、当研究室において、市販の過安をボールミルで粉碎したものをを用いた推進薬では、達成できない値である。次に燃焼速度が速いのは推進薬Gであった。一方、前報²⁾で報告したように、(B-1)過安は(B-2)過安より晶癖変化

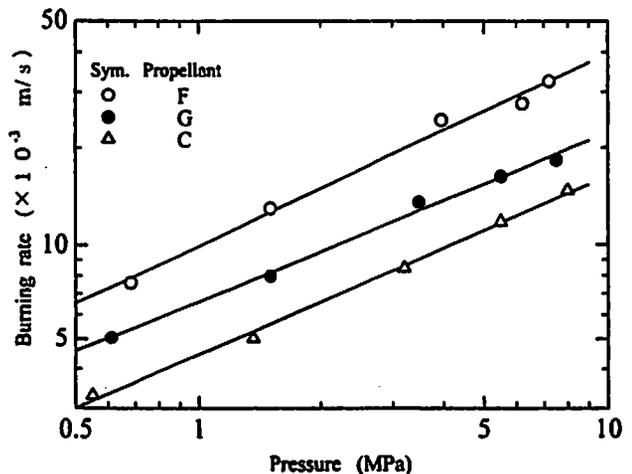


Fig. 2 Effects of modification degree of crystal habits on burning rate

が著しい結晶である。同一過安含有率で、平均粒子径と比表面積がほぼ等しい過安を用いた推進薬F、GとCの燃焼速度が異なったのは、用いた過安の晶癖変化によるもので、晶癖変化の著しい過安を用いた推進薬ほど、その燃焼速度が大きいことが判った。

3.4.2 粉碎の影響

前項で述べたように、5分以上粉碎した(B-1)過安を用いる場合、過安含有率80wt%の推進薬を製造することができた。5分以上粉碎した(B-1)過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬F~Lを作り、それらの燃焼速度を測定した。その結果をFig. 3に示す。なお、比較のため、推進薬Cを併せ示す。同図によれば、5~30分間粉碎された(B-1)過安を用いた場合、燃焼速度

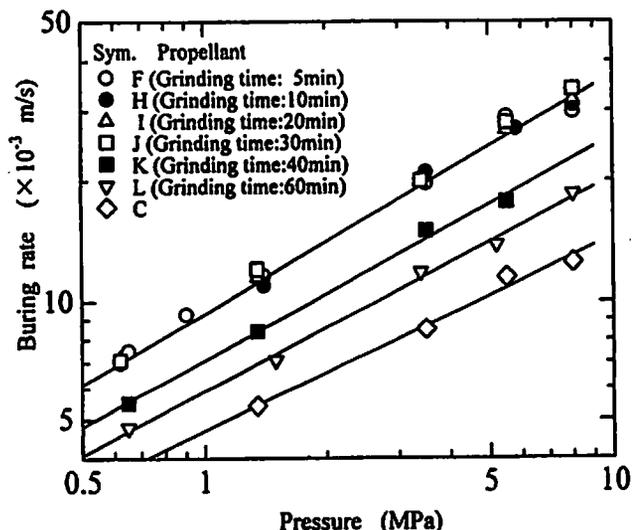


Fig. 3 Burning rate characteristics of propellant using (B-1) AP ground for various time

はほぼ同じであるが、40分以上粉碎された(B-1)過安を用いた場合、燃焼速度が減少していることがわかる。一方、粉碎時間による(B-1)過安の平均粒子径の変化を調べた。その結果をFig. 4に示す。同図によれば、粉碎時間が30分までは、粉碎時間と共に、(B-1)過安

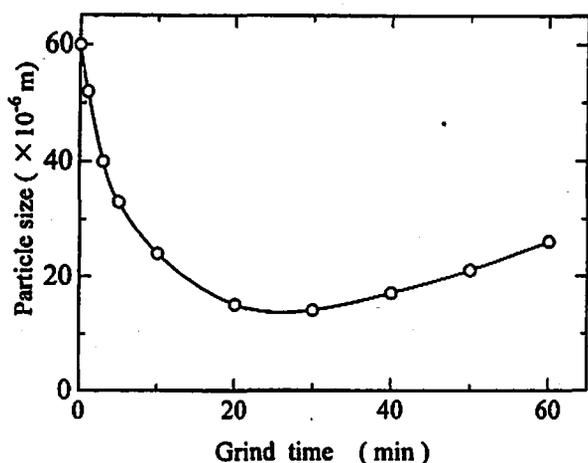


Fig. 4 Change of particle size of (B-1) AP with grinding time

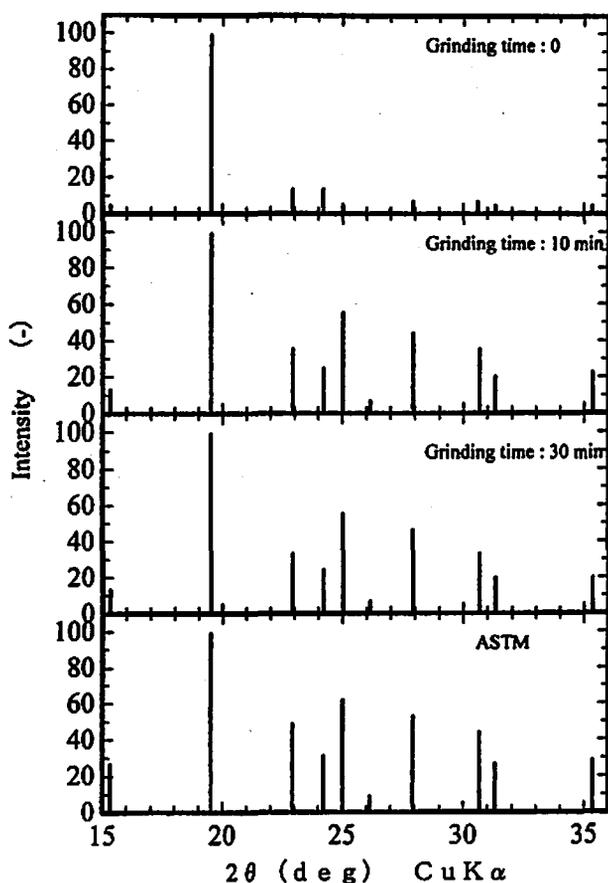


Fig. 5 Change of X-ray diffraction pattern with grinding time

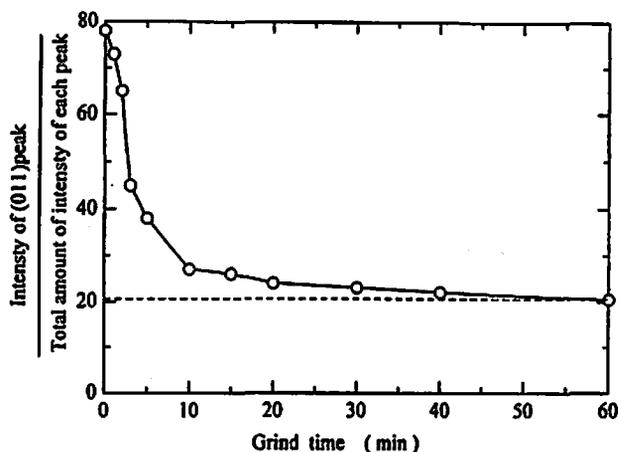


Fig. 6 Change of ratio of intensity of (011) peak to total amount of intensity of each peak in X-ray diffraction patterns with grinding time

の平均粒子径は減少するが、40分以上においては、平均粒子径は増加している。これは、(B-1)過安に対して、本実験で用いた粉碎機の粉碎限界が約30分で、それ以上の粉碎時間では、つき固めが生じ、平均粒子径が増加したと考えられる。また、(B-1)過安の粉末X線回折図が粉碎時間によってどのように変化するかを調べた(Fig. 5)。(B-1)過安は粉碎されるほど、その粉末X線回折図はASTMのそれに近づき、晶癖変化は取り除かれことが判った。試みに、 $2\theta = 14 \sim 36^\circ$ の範囲において、主要な10個の面における回折強度の和を求め、この和に対する最大回折強度を持つ(011)面の強度の比を求め、この比の粉碎時間による変化を求めた。この結果をFig. 6に示す。なお、ASTMカードから求めた比の値を点線で示す。粉碎時間が増加するにしたがい比は急激に減少し、約30分以上では比はほぼ一定となり、点線とほぼ一致することが判った。このことは、30分以上粉碎すると、(B-1)過安の晶癖変化がなくなることを示している。

Fig. 2で観察したように、晶癖変化が著しい過安を用いた推進薬ほど、その燃焼速度は大きかった。Figs. 2と5に基づき考察すると、粉碎時間の増加とともに晶癖変化は減少し、晶癖変化による燃焼速度に対する増加の効果は小さくなり、粉碎時間が30分以上では、その効果はなくなると考えられる。一方、辻角ら³⁾によれば、同一の過安含有率、同一の圧力下では、過安の粒子径が小さいほど、燃焼速度は大きくなると報告している。辻角らの報告³⁾とFig. 4に基づき考察すると、粉碎時間の増加とともに燃焼速度は大きくなるが、粉碎時間が40分を超えると、燃焼速度は減少すると考えられる。(B-1)過安を粉碎することは、上述のよ

うな相反する効果を持つことが考えられる。粉碎時間が30分以内では、燃焼速度に対するこれらの2つの相反する効果によって、それぞれの効果が打ち消され、粉碎時間に関係なく、燃焼速度がほぼ同じになったと推定される。粉碎時間が40分以上になると、(B-1)過安の晶癖変化はほとんど認められなくなり、一方、粉碎による粒子径の減少は限界となり、それ以上の微粒化がおこらず、逆に、つき固めによって粒子径は大きくなっている。そのために、粉碎時間が30分以内の(B-1)過安を用いた推進薬F~Jの燃焼速度と比較して、40分以上粉碎された(B-1)過安を用いた推進薬KとLの燃焼速度が減少したと考えられる。

4. 結 論

約273Kに冷却されているブタノールに約333Kの過塩素酸アンモニウム(過安)飽和溶液を加え、約274Kに冷却して、晶癖変化している過安を調製した。ブタノールと過安飽和水溶液の混合容積比を9:1を(B-1)過安、3:2を(B-2)過安と呼ぶ。比較のため、市販の1級過安を粉碎した過安(粉碎過安)を用いた。これらの過安を用いて推進薬を製造し、それらの製造性並びに燃焼特性について調べた。それらの結果は次のように総括される。

(1) (B-1)過安を約5分間、(B-2)過安を約3分間振動ミルで粉碎した過安の平均粒子径(32~33 μ m)と比較表面積(50~60m²/kg)は粉碎過安のそれとほぼ同じであった。これらの過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造し、これらの燃焼速度を測定した。その結果、(B-1)過安を用いた場合、燃焼速度は最も大きく、粉碎過安を用いた場合の約2.5

倍であった。次は(B-2)過安であった。前報¹⁾によれば、(B-2)過安と比較して、(B-1)過安は晶癖変化の著しい結晶であった。晶癖変化の著しい過安を用いた推進薬ほど、その燃焼速度が大きいことが判った。

(2) (B-1)過安は樹枝状のため、過安含有率73.5wt%の推進薬しか製造できなかった。(B-1)過安を5分以上粉碎すると、過安含有率80wt%の推進薬が製造できた。5分以上粉碎した(B-1)過安を用いて、過安含有率80wt%の推進薬を製造し、その燃焼速度を測定した。その結果、5~30分間粉碎した(B-1)過安を用いた推進薬の燃焼速度はほぼ同じであった。これは、粉碎によって、(B-1)過安が微粒化され、そのために燃焼速度は増加されるが、一方、(B-1)過安の晶癖変化は小さくなり、晶癖変化による燃焼速度に対する増加効果が減少する。粉碎による相反する2つの効果によって、それぞれの効果が打ち消されるためと考えられる。

文 献

- 1) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 48 (No.3), 158 (1984)
- 2) 萩原 豊, 甲賀 誠, 鈴木正大, 都築寛達, 荒川洋一, 火薬学会誌, 58 (No.6), 237 (1997)
- 3) 辻角信男, 大弓義夫, 大村 績, 原田信晶, 安星道宏, 工業火薬, 41 (No.5), 287 (1980)
- 4) 伊東 威, 萩原 豊, 池本宏一, 工業火薬, 28 (No.5), 391 (1967)
- 5) 甲賀 誠, 萩原 豊, 工業火薬, 54 (No.2), 64 (1993)

Crystal habit modified ammonium perchlorate (II)
—Processabilities and burning characteristics of propellants used
these ammonium perchlorate—

Yutaka HAGIHARA*, Makoto KOUGA*, Masao SUZUKI* and
Syuichi TERADA*

The saturated solution of ammonium perchlorate (AP) at 333K was poured into butanol cooled to 273~275K. In a cool mixture of AP saturated solution and butanol, crystal habits of AP was modified by crystallization. In this study, crystallization of AP was carried out from two mixtures. One is a mixture of butanol and saturated solution (9 : 1 by volume), and the other is a 3 : 2 mixture in volume ratio. AP crystallized in the former was named as (B-1) AP, and AP crystallized in the latter was named as (B-2) AP. AP obtained by crystallization from distilled water was ground for 10 minutes in a vibration ball mill and was being used as reference AP. AP obtained the above methods was used as an oxidizer of propellant, and their processability and burning characteristic as an oxidizer of propellant were investigated. The results are as follows :

- (1) Maximum AP contents of propellants using (B-1) AP, (B-2) AP and reference AP are 63.5wt%, 76.0wt% and 86.5wt%, respectively. Maximum AP contents of propellants using (B-1) AP and (B-2) AP are considerably small, because (B-1) AP and (B-2) AP are dendrite.
- (2) (B-1) AP was ground for 5~30 minutes in vibration ball mill. (B-1) AP ground for 5 minutes, (B-2) AP ground for 3 minutes and the reference AP have approximately the same particles size and specific surface area. Propellants containing 80 wt% AP were prepared using these AP, and their burning rate were measured. As the result, it was found out that the propellant using (B-1) AP ground for 5 minutes have the greatest burning rate. Propellant using (B-2) AP ground for 2 minutes have next larger burning rate. In previous paper, it was proved that modification degree of crystal habit of (B-1) AP is larger than that of (B-2) AP. Those facts suggest that crystal habit have the effect on increase in burning rate.
- (3) Propellants with AP content of 80wt% were prepared using the ground (B-1) AP, and burning rate of their propellants were measured. Propellants prepared with (B-1) AP ground for 5~30 minutes have approximately the same burning rate. This fact suggests that grinding operation have two contrary effects on burning rate, and two effects compensate each other. One is a reduction in particle size of (B-1) AP with increase in grinding time. The reductions of particle size contribute to an increase in burning rate. The other is a decrease in modification degree of crystal habits of (B-1) AP with increase in grinding time. The decrease in modification degree of crystal habits prevents an effect of crystal habits on increase in burning rate.

(*Department of Chemistry, The national Defense Academy, Hashirimizu 1-10-20,
Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan)