

晶癖変化している過塩素酸アンモニウム(第1報)

— 粒子ならびに熱分解特性について —

萩原 豊*, 甲賀 誠*, 鈴木正大*

都筑寛達*, 荒川洋一*

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276K以下に冷却させて、過安を晶出させた。晶出した過安の粒子ならびに熱分解特性を調べた。その結果は次のようにまとめられる。

晶出した過安は樹枝状で、(011)面のみが成長した、晶癖変化している過安であった。この晶癖変化している過安のDTA曲線は結晶不整部分が関与すると言われている低温分解のピークは小さく、高温分解のピークのみが現れた。このDTA曲線は結晶不整部分をほとんど持たない再結晶過安のそれとよく一致した。粉末X線回折の結果も、晶癖変化している過安は再結晶過安と同様、結晶内部に歪をほとんど持たないことがわかった。

発火点試験と落つい試験の結果、再結晶過安やそれを粉碎した過安と比較して、晶癖変化している過安の加熱による発火や衝撃に対する反応性が大きいことがわかった。このことは、本実験で調製された晶癖変化している過安が高燃焼速度推進薬の酸化剤として期待できることを示すものである。

1. はじめに

伊藤ら¹⁾は過塩素酸アンモニウム(以下、過安と略す)水溶液から過安を晶出させるとき、界面活性剤を添加すると、晶癖変化している過安が得られ、これらの過安の線分解速度は、晶癖変化していない過安と比較して、大きいと報告している。一方、著者ら²⁾は、273Kに冷却されている有機溶剤中(以下、冷却バスと呼ぶ)に、約333Kの過安飽和水溶液を加えて、約276K以下まで冷却させて過安を晶出させると、晶癖変化している過安が調製できることを報告した。伊藤ら¹⁾の報告から、晶癖変化している過安は、晶癖変化していない過安と比較して、熱分解特性が異なり、そのため、これらを酸化剤として用いた推進薬の燃焼特性も変化することが期待できる。

本実験においては、晶癖変化している過安として、冷却バスにブタノールを用いて調製された過安を用いることとした。この過安は(011)面のみが成長した、樹枝状の結晶で、前報²⁾で調製された晶癖変化してい

る過安の中で、最も特徴のある過安であると考え、本実験において取り上げることにした。本報においては、冷却バスにブタノールを用いて調製した晶癖変化している過安(以下、晶癖過安と記す)の粒子ならびに熱分解特性について、第2報においては、この晶癖過安を酸化剤として用いたコンポジット推進薬の製造ならびに燃焼特性について、第3報においては、他の晶癖過安について報告する。

2. 実験方法

2.1 晶癖過安の調製法

ブタノール(試薬特級)を入れた $3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のビーカーを約273Kの恒温槽に浸し、ブタノールを約274K以下になるまで冷却する。本実験においては、これを冷却バスと呼ぶ。一方、過安(試薬特級)を蒸留水に溶かし、約333Kの過安飽和水溶液を作った。この上澄み液をくみ取り、これを約343Kに再加熱して用いる。再加熱したのは、操作中に過安水溶液中に過安が晶出するのを防ぐためであり、本実験においては、操作中に過安の晶出は認められなかった。直径 $4 \times 10^{-2} \text{ m}$ の3枚羽根を持つ攪拌器を用いて毎分約400回転で攪拌されている冷却バス中に、約333Kの過安飽和水溶液を注ぎ、約278K以下になるまで冷却し、過安を晶出させ

1997年1月28日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 内線2421

FAX 0468-44-5910

た。過安水溶液をブタノールに加える際、過安水溶液とブタノールの容積割合を1:9と2:3の2種について、過安を調製した。いずれの場合も、過安水溶液とブタノールの総量は $2.0 \times 10^3 \text{ m}^3$ であった。前者の混合割合で晶出させた過安を(B-1)過安、後者のそれを(B-2)過安と呼ぶこととする。晶出した過安は吸引濾過された後、真空乾燥器(13.3~6.7Pa)で、約72時間室温で乾燥された後、デシケータ内で保存された。

比較のため、蒸留水を用いて3回再結晶して調製された過安(以下、再結晶過安と呼ぶ)と、これを振動ミルで約10分間粉碎した過安(以下、粉碎過安と呼ぶ)も用いられた。

2.2 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-25SII型である。観察は加速電圧範囲2.5~15.5kVで行なわれた。なお、試料はサンヨー電子(株)製Quick Coater SC-701型で金コーティングされた。

2.3 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電機(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 線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)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10mA、時定数4、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、記録速度 $1 \times 10^{-2} \text{ m/min}$ であった。

2.4 示差熱分析

用いた装置は理学電機(株)製TAS100である。測定は窒素雰囲気下で、昇温速度 20 K/min 、室温から813Kまで昇温して、行なわれた。なお、試料量は約 $5 \times 10^{-6} \text{ kg}$ であった。

2.5 BET法による比表面積測定

用いた装置は日機装(株)製のベータソープ自動表面積計MODEL 4200である。なお、本装置はガスクロマトグラフィ方式のもので、窒素の沸点77.3Kにおいて、試料表面に吸着した窒素量から、試料の比表面積を求めるものである。正確に秤量された試料を容器に入れて、423Kで約30分間窒素とヘリウムの混合ガス(He=30.7vol%)を通しながら、脱ガスする。測定は混合ガスを約3 ml/minで流しながら行なわれた。

2.6 落つい感度試験

測定はJIS4810および火薬学会規格ES-21(1)に従って行なわれた。

2.7 発火点試験

本実験では、Krupp法が用いられた。測定は、火薬学会規格(II)ES-11に基づき、873~673Kの温度範囲で行なわれた。

2.8 表面自由エネルギーの測定

一般に、粉体の表面自由エネルギー等の表面物性評

価は溶解熱や湿潤熱などの測定により行なわれる。しかし、本実験では次のような簡便な方法、すなわち過安粉体層に対する溶媒の浸透速度から接触角を求め、この値から表面自由エネルギーの算出を試みた。

試料粉体層に対する溶媒の浸透高さ h と時間 t の関係は式(1)で表される³⁾。

$$\frac{h^2}{t} = \frac{\gamma_L}{\eta_L} \cdot \frac{R \cos \theta}{2} \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 γ_L は溶媒表面張力、 η_L は溶媒の粘度、 R は粉体粒子相互の間隔を毛細管とみなしたときの平均毛細管半径、 θ は接触角である。 h と浸透重量 W_L の関係は次のように表される。

$$h = \frac{W_L}{S \cdot \epsilon \cdot \rho_L} \quad (2)$$

ここで、 S は測定管断面積、 ρ_L は溶媒密度、 ϵ は粉体層の空隙率である。なお、本実験では、各過安の空隙率は400回タッピング充填後の粒子の見かけの体積 V_0 と粒子の真の体積 V について、 $\epsilon = (V_0 - V)/V_0$ として与えられる。以上のことから、式(1)は式(3)のように書き換えられる。

$$\frac{W_L^2}{t} = (S \cdot \epsilon \cdot \rho_L)^2 \frac{R \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2 \eta_L} \quad (3)$$

本実験では、 W_L^2/t の測定は細川ミクロン社(株)製のペネトアナライザを用いて行われた。なお、低級アルコールを用いた場合、固体との接触角 θ はほぼ0と見なせる⁴⁾。メタノールやエタノールは過安の溶解度がやや大きいため、溶解度が小さいブタノールを用いた。本実験では、過安を飽和させたブタノールの上澄み液を用いた。ブタノールを用いた場合も、 $\cos \theta = 1$ と仮定し、 R を算出した。

無極性の液体を用いて得られた θ から、固体の表面自由エネルギーの無極性成分 γ_{sw} は次式により求められる⁴⁾。

$$\gamma_{sw} = \frac{\gamma_L}{4} (1 + \cos \theta)^2 \quad (4)$$

なお、測定は $295 \pm 1.0 \text{ K}$ で行われた。

2.9 IRスペクトルの測定

各過安をそれぞれKBrの粉末に混入、加圧し、ペレットにしたものを試料とした。用いた装置は日本分光社(株)製のJASCO FT/IR-230である。なお、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数50回で、試料室内は水蒸気の影響を避けるために、測定は、常に、窒素ガスを流しながら行なわれた。

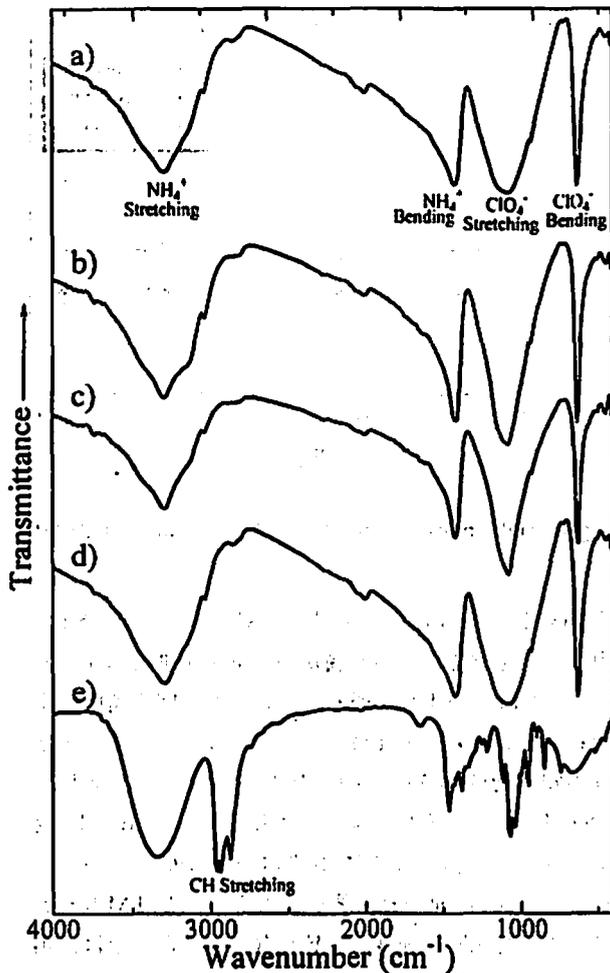


Fig. 1 FT-IR spectra of ammonium perchlorate (AP)

- a) AP recrystallized in distilled water.
- b) Ground AP
- c) (B-1) AP recrystallized in mixture of 9 parts of butanol and a part of saturated solution of AP (at 333K)
- d) (B-2) AP recrystallized in mixture of 2 parts of butanol and 3 parts of saturated solution of AP (at 333K)
- e) butanol

3. 実験結果と考察

3.1 晶癖過安の粒子特性

3.1.1 各過安試料の純度

本実験で調製された各過安のIRスペクトルを測定した。それらの結果をFig. 1に示す。なお、比較のために、ブタノールのIRスペクトルも併せ示す。同図によれば、いずれの過安のIRスペクトルも再結晶過安のそれとほぼ一致していることがわかる。過安に残留することが懸念されるブタノールのピークは観察されなかった。一方、3.2.1項で述べるが、いずれの過安のDTA及びTG曲線(Fig. 5)も、再結晶過安のそれとほぼ一致した。DTA及びTG曲線では、アンモニアやブタノールの蒸発に起因する吸熱ピークや重量減少は観

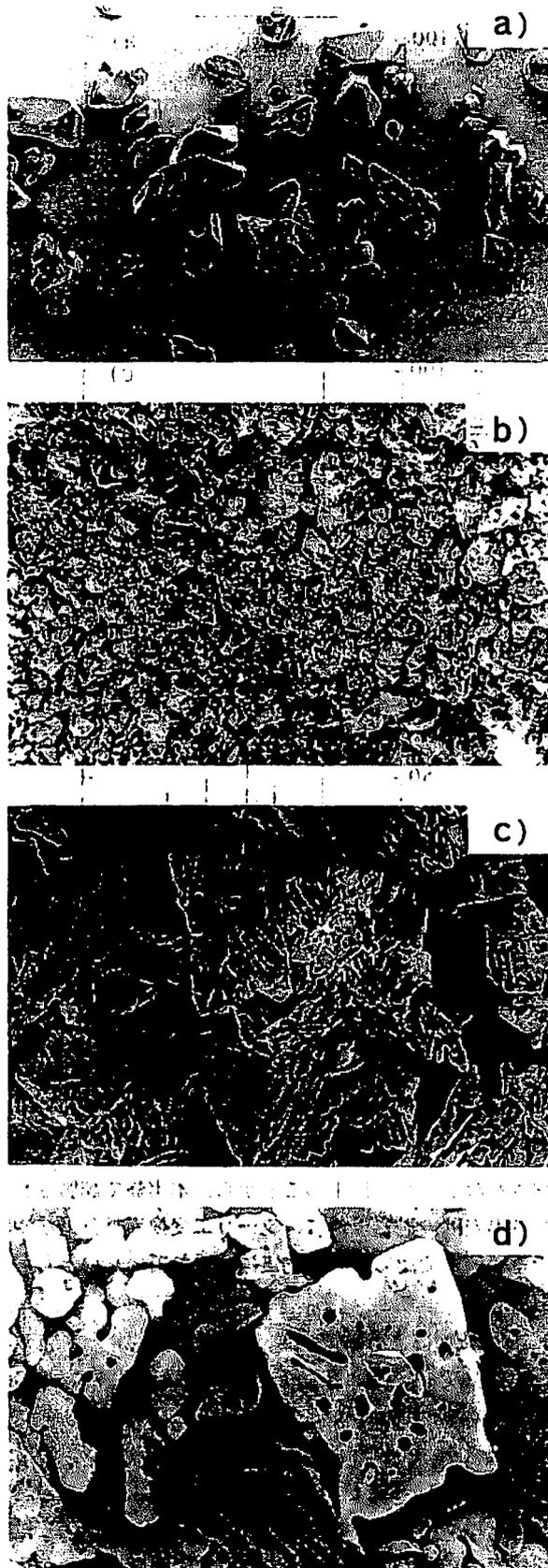


Fig. 2 Scanning electron micrographs of ammonium perchlorate (AP)

- a) AP recrystallized in distilled water.
- b) Ground AP
- c) (B-1) AP
- d) (B-2) AP

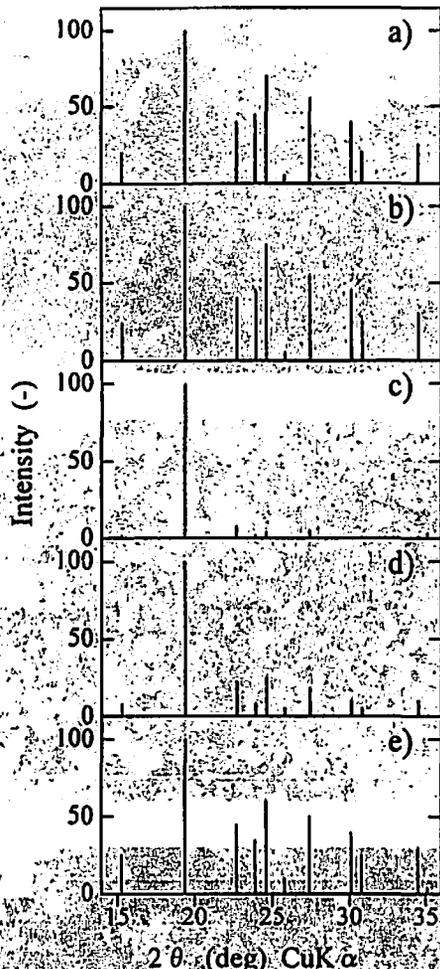


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of AP
 a) AP recrystallized in distilled water.
 b) Ground AP
 c) (B-1) AP
 d) (B-2) AP
 e) ASTM Card. (Card number: 8-451)

察されなかった。以上のことから、本実験で調製された各過安は、過安以外に、フーリエ変換赤外分光法や示差熱分析で認められる物質は含まれていないと考えられる。

3.1.2 SEMによる観察

本実験で調製された過安をSEMで観察した。そのSEM写真の一例をFig. 2に示す。同図において、a)は再結晶過安、b)は粉碎過安、c)は(B-1)過安、d)は(B-2)過安のSEM写真である。同図によれば、再結晶過安はやや細長い多面体であるが、(B-1)過安は樹枝状の結晶であり、(B-2)過安は両者の結晶が入り混じったような形状であることがわかる。粉碎過安はかなり球状に近く、粉碎前の再結晶過安とは異なった形状であることがわかった。

3.1.3 粉末X線回折

再結晶過安、粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安

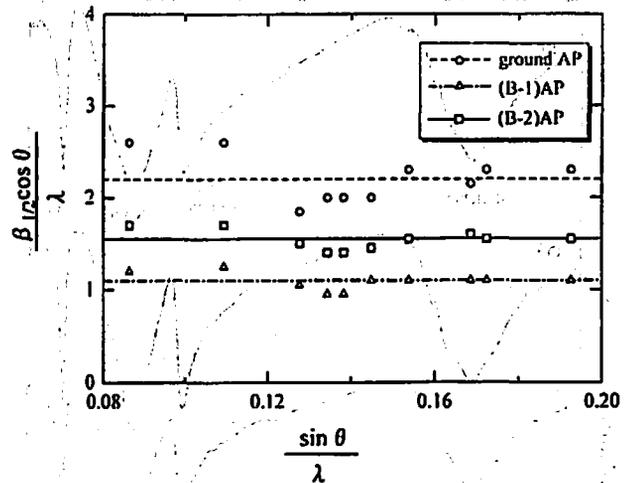


Fig. 4 Hall's plots of ground AP, (B-1) AP and (B-2) AP

のX線回折図をFig. 3に示す。比較のために、ASTMカードに記載されている過安の回折図を併せ示す。同図によれば、いずれの過安についても、回折角度、すなわち、面間隔はASTMカードと一致している。再結晶過安と粉碎過安の比回折強度はほぼ同じであり、ASTMカードのそれとよく一致している。(B-1)過安と(B-2)過安の比回折強度は $2\theta = 19.4^\circ$ の面、すなわち、(011)面のみが著しく大きく、ASTMカードに示された比回折強度と一致しない。このことは、再結晶過安や粉碎過安と比較して、(B-1)過安と(B-2)過安は結晶を構成している面の組合せは変わらないが、面の成長の程度が異なることを示す。すなわち、(B-1)過安と(B-2)過安は晶癖変化をしていると言える。また、(B-2)過安は(B-1)過安と粉碎過安の中間的な比回折強度を示している。このことは、(B-1)過安は(B-2)過安よりも晶癖変化が著しいことを示す。Fig. 3に基づき、次に示されるHallの式⁵⁾を用いて、これらの過安の結晶内の歪について調べた。

$$\frac{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\eta} + \frac{2\sigma}{E_{hkl}} \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (5)$$

ここで、 θ は回折角、 $\beta_{1/2}$ はピークの半値幅、 λ は特性x線の波長($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)、 η は有効結晶粒度、 E_{hkl} は[hkl]方向のヤング率、 σ は歪の係数である。 $\beta_{1/2} \cdot \cos \theta / \lambda$ と $\sin \theta / \lambda$ の関係をプロットすれば、その直線の傾き($2\sigma / E_{hkl}$)から、 σ が求められ、結晶内の歪を推定できる。粉碎過安、(B-1)過安と(B-1)過安のHallプロットをFig. 4に示す。同図によれば、いずれの過安についても、直線はX軸にほぼ平行であるから、結晶内の歪はほとんどないと考えられる。

3.1.3 BET法による比表面積の測定

BET法、すなわち、窒素の沸点である77.3Kにおい

Table 1 Specific surface area of AP recrystallized in distilled water, ground AP, (B-1) AP and (B-2) AP

Sample	Specific surface area (m ² /kg)
AP recrystallized in distilled water	40
Ground AP	60
(B-1) AP	1200
(B-2) AP	860

て、試料表面に吸着した窒素量から求められた再結晶過安、粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安の比表面積の値をTable 1に示す。同表によれば、(B-1)過安の比表面積は再結晶過安や粉碎過安のそれよりも大きく、(B-2)過安は両者の中間の値を示す。SEMの観察によれば(Fig. 1)、(B-1)過安は多孔質であり、(B-2)過安は多孔質である(B-1)過安をかなりの割合で含んでいる。そのために、(B-1)過安と(B-2)過安の比表面積は粉碎過安より、(B-1)過安は(B-2)過安より大きくなったものと考えられる。比表面積の値から、球相当径を求めたところ、(B-1)過安は約3 μm、(B-2)過安は約4 μmであった。言い替えば、(B-1)過安は粒子径が約3 μmの、(B-2)過安は約4 μmの球状粒子とほぼ同じ比表面積を持つことがわかった。

3.1.4 表面自由エネルギー

山田⁶⁾、水溶液から結晶を晶出するとき、通常の結晶はその全表面自由エネルギーが最も小さくなるような形状を持つが、溶液中に不純物(本実験ではブタノール)が存在するとき、結晶のある面(本実験では(011)面)以外の成長が阻害されるために、結晶全体としての全表面自由エネルギーが最も小さい結晶形状とは別の形状を取ると述べている。本項では、本実験で調製された各過安の表面自由エネルギーを測定することとした。なお、各過安の表面自由エネルギーを直接測定できる2.8項で述べた比較的簡便な方法、すなわち、過安粉体層に対する溶媒の浸透速度を求め、この値から各過安の表面エネルギーを算出した。

本実験で求められた表面自由エネルギーは表面自由エネルギーの無極性成分のみである。表面自由エネルギーの極性成分は無極性成分と比較して、十分小さく、無視できると考えられる⁴⁾。以上のことから、本項において得られた値は、各過安の厳密な表面自由エネルギーとは言えないが、一応、表面自由エネルギーを代表する値であると考えて、以下のような考察をした。2.8項で述べた方法で求めた(B-1)過安、(B-

Table 2 Surface free energy of AP recrystallized in distilled water, ground AP, (B-1) AP and (B-2) AP

Sample	Surface free energy (N/m)
AP recrystallized in distilled water	20×10 ⁻³
Ground AP	21×10 ⁻³
(B-1) AP	25×10 ⁻³
(B-2) AP	23×10 ⁻³

2)過安、粉碎過安と再結晶過安の無極性成分の表面自由エネルギーの値をTable 2に示す。測定は5回行われ、その平均値を取った。いずれの過安についても、測定値は平均値の±5%以内に存在したが、この測定精度を考えると、各過安の表面自由エネルギーの値に対して、有意差は認められず、本実験の測定に限って言えば、各過安の表面自由エネルギーはほぼ同じと考えられる。

3.2 晶癖過安の熱分解特性

3.2.1 示差熱分析

再結晶過安、粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安のDTAおよびTG曲線をFig. 5に示す。同図によれば、いずれの過安も580~630K付近において、わずかな発熱ピークを、700~770Kに主な発熱ピークを示すことがわかる。過安の熱分解は580~630K付近における低温分解と620~720K付近における高温分解の2段で分解する⁷⁾。低温分解は結晶不整部分による分解であるといわれている⁸⁾。Fig. 5によれば、いずれの過安も低温分解はわずかである。このことは、いずれの過安も結晶不整部分の少ない結晶であることを示しており、前項のX線回折の結果を支持するものである。同図の再結晶過安、粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安のDTA曲線について、ほとんど差異は認められなかった。また、粉碎過安と(B-1)過安の燃焼熱を熱量計(離合社(株)製改良燃研式熱量計RO-1)を用いて測定した。その結果、粉碎過安の燃焼熱は8.6(kJ/mol)、(B-1)過安と(B-2)過安のそれらは8.8(kJ/mol)と8.6(kJ/mol)で、熱量計の測定誤差を考えると、両者の燃焼熱はほぼ同じであると考えられる。以上のことから、示差熱分析や燃焼熱の測定では、再結晶過安、粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安の熱分解特性の差異は見られなかった。

伊藤ら¹⁾が調製した晶癖変化している過安は、DTA曲線において、低温分解の大きな晶癖過安であり、一方、本実験で調製された晶癖変化している過安は低温分解のほとんどない晶癖過安で、両者の熱分解特性は

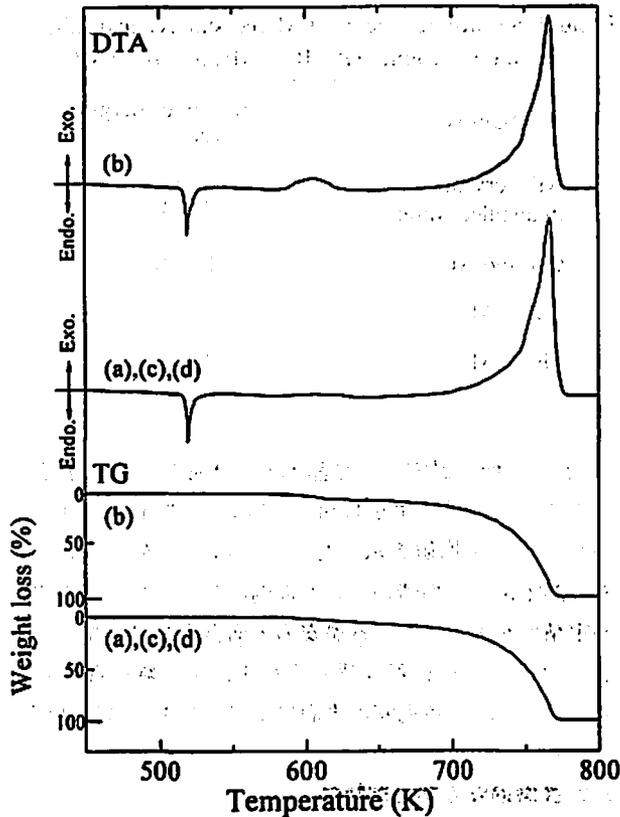


Fig. 5 DTA and TG curves of AP
 a) AP recrystallized in distilled water
 b) Ground AP
 c) (B-1) AP
 d) (B-2) AP

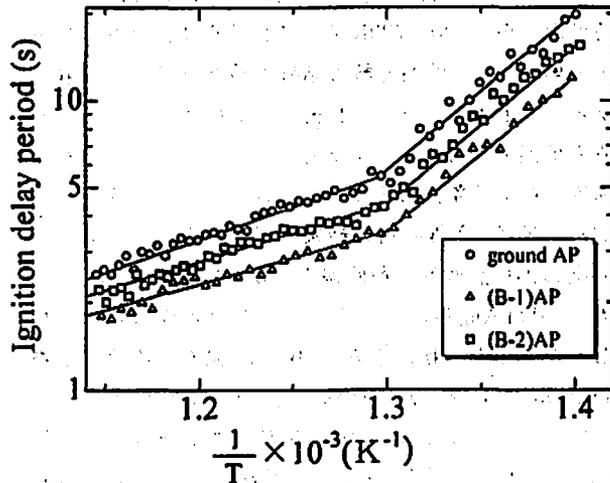


Fig. 6 Relations between logarithms of waiting time (t) vs. reciprocal of ignition temperature (T)

異なることがわかった。

3.2.2 発火点試験

粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安の発火点試験を行なった。結果をFig. 6に示す。同図の横軸は絶対温度の逆数(K^{-1})、縦軸は発火待ち時間(s)の対数で示されている。同図に基づき、各過安の発火のための見

Table 3. Activation energy for ignition and ignition temperature when waiting time to ignition is 4 second measured by ignition temperature test method

Sample	Activation energy		Temperature when waiting time to ignition is 4 s (K)
	low temp. decomposition (kJ/mol)	high temp. decomposition (kJ/mol)	
Ground AP	90	207	814
(B-1) AP	88	205	749
(B-2) AP	88	205	788

Table 4 Sensitivity class of drop hammer test

Sample	Drop height (m)	Experiment results	Drop hammer sensitivity class
Ground AP	0.40	× × ○ × ⊙ ×	6
	0.35	× × × × × ×	
(B-1) AP	0.25	× × ○ × ○ ×	5
	0.20	× × × × × ×	
(B-2) AP	0.30	○ × × × ○ ○	6
	0.35	× × × × × ×	

かけの活性化エネルギーおよび4秒発火点を求めた。その結果をTable 3に示す。同表によれば、4秒発火点は、粉碎過安と比較して、(B-1)過安と(B-2)過安は低く、低温並びに高温分解における発火のための見かけの活性化エネルギーはいずれの過安もほぼ同じであることがわかった。長田⁸⁾は、過安の粒子径が小さくなるほど、低い温度で発火するが、低温ならびに高温分解における直線の傾き、すなわち、発火のための見かけの活性化エネルギーは、粒子径に関係なくそれぞれほぼ同じであると報告している。3.1.3項で述べたように、(B-1)過安と(B-2)過安の比表面積は大きく、それぞれ約 $3 \mu m$ と約 $4 \mu m$ の球状粒子とほぼ同じ比表面積を持つために、(B-1)過安と(B-2)過安の4秒発火点が低くなったと考えられる。

3.2.3 落つい感度試験

粉碎過安、(B-1)過安と(B-2)過安の落つい感度試験を行なった。結果をTable 4に示す。同表によれば、(B-1)過安の感度は、その限界落高が $25 \times 10^{-2} m$ で、粉碎過安の $40 \times 10^{-2} m$ より、かなり感度が高く

なっていることがわかる。一般に、落つい感度は粒子径が小さくなるほど、高くなる⁹⁾。(B-1)過安の感度は、当研究室で調製した平均粒径が約3 μm の微粒過安の限界落高が $25 \times 10^{-2} \text{m}$ で¹⁰⁾、それとほぼ同じであった。(B-2)過安の感度は粉碎過安と(B-1)過安の中間の値を取った。前項で述べたように、粉碎過安と比較して、(B-1)過安と(B-2)過安の落つい感度が粉碎過安よりも高いのは、(B-1)過安と(B-2)過安の比表面積の大きく、それぞれ約3 μm と約4 μm の球状粒子とほぼ同じ表面積を持つために、それらの落つい感度が鋭感になったと考えられる。

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)飽和水溶液を加え、約276K以下に冷却させて、過安を晶出させた。本実験では、過安飽和水溶液とブタノールの容積割合は1:9((B-1)過安)と2:3((B-2)過安)の2種類について、両者の総量を $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ で、過安を調製した。また、蒸留水で3回再結晶させた過安(再結晶過安)およびこれを振動ミルで約10分粉碎したものを(粉碎過安)を調製した。本実験で調製されたこれらの過安の粒子ならびに熱分解特性は次のように総括される。

- (1) (B-1)過安は樹枝状で、再結晶過安はやや細長い多面体で、(B-2)過安は両者の結晶が混り合ったものであった。
- (2) 粉末X線回折を行なった結果、いずれの過安についても、回折角はASTMカードのそれと一致したが、回折強度は異なった。(B-1)過安と(B-2)過安の回折強度は $2\theta = 19.4^\circ$ の面、すなわち(011)面の比回折強度が著しく大きかった。(B-1)過安と(B-2)過安は晶癖変化しており、(B-1)過安は

(B-2)より晶癖変化は著しいことがわかった。
(3) (B-1)過安、(B-2)過安と粉碎過安のDTA曲線はほぼ同じで、いずれも結晶不整部分の熱分解によるといわれている低温熱分解のピークはほとんど表れなかった。

(4) 本実験で調製された晶癖過安、特に(B-1)過安は、粉碎過安と比較して、4秒発火点は低く、落つい感度が大きかった。これは、(B-1)過安の比表面積が大きく、約3 μm の粒状粒子とほぼ同じ比表面積を持つためと考えられる。

以上の結果、本実験で調製された晶癖変化している過安は高燃焼速度推進薬の酸化剤として期待が持てる。

謝 辞

本実験は火薬工業技術奨励会の援助によりおこなわれた。同会に対して深く感謝いたします。

文 献

- 1) 伊藤功一, 疋田強, 工業火薬, 26, 124(1965)
- 2) 萩原豊, 伊東威, 工業火薬, 48, 158(1987)
- 3) 小石真純, 彼谷憲美, 横山豊和, 北井宏美, 粉体, 31, 11(1987)
- 4) 日本化学会, "新実験化学講座", 18, 104(丸善)(1977)
- 5) W. H. Hall, Proc. Phys. Soc., A62, 741(1945)
- 6) 山田保, 化学工学, 26, 1277(1962)
- 7) L. L. Bircumshaw, B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., A227, 228(1954)
- 8) 長田英世, 坂本栄治, 工業火薬, 24, 236(1963)
- 9) 萩原豊, 工業火薬, 50, 431(1989)
- 10) 甲賀誠, 鈴木正大, 萩原豊, 工業火薬, 53, 295(1992)

Crystal habit modified ammonium perchlorate (1)

— Surface properties and thermal decomposition characteristics —

by Yutaka HAGIHARA*, Makoto KOHGA*, Masao SUZUKI*
Hirotatsu TSUZUKI* and Youichi ARAKAWA*

The saturated solution of ammonium perchlorate (AP) at 333K was poured into butanol cooled to 273 ~ 275K in ice-water. In a cool mixture of AP saturated solution and butanol, AP was crystallized rapidly. In this study, crystallization of AP was carried out from two mixtures. One is a mixture of butanol and saturated solution in volume ratio of 1:9, and the other is mixture in volume ratio of 2:3. AP crystallized in the former mixture was named as (B-1) AP, and AP crystallized in the latter mixture was named as (B-2) AP. AP crystallized in distilled water was being used as reference AP was named pure AP. Surface properties and thermal decomposition characteristics of the AP crystals were investigated by means of scanning electron micrograph, X-ray diffractometry, differential thermal analysis, ignition test and drop hammer test. The results are as follows:

- 1) The appearance of (B-1) AP is the typical dendritic crystal. The appearance of (B-2) AP is resembled to the mixture of (B-1) AP crystal and pure AP crystal.
- 2) 2θ values of XRD for (B-1) AP and (B-2) AP crystals coincided exactly with pure AP crystal, though the intensity of diffraction differed on account of preferred orientation. It is shown that the change in appearance of (B-1) AP and (B-2) AP has no relation to inner structure of the crystals, but to the crystal habit.
- 3) There is no table difference in differential thermal analysis of (B-1) AP, (B-2) AP and pure AP.
- 4) Temperature when waiting time to ignition is 4 second and sensitivity of drop hammer test of (B-1) AP and (B-2) AP were different from pure AP.

These facts suggest that (B-1) AP and (B-2) AP have a possibility to the burning rate of composite propellant.

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy, Hashirimizu 1-10-20,
Yokosuka 239, JAPAN)