

球磨铝/聚四氟乙烯的热性能和失效研究

周航¹, 甄建伟¹, 杜仕国¹, 李晨²

(1. 陆军工程大学石家庄校区, 石家庄 050003; 2. 军事科学院防化研究院, 湖北 枝江 443200)

摘要: **目的** 研究高活性铝/聚四氟乙烯 (Al/PTFE) 含能材料在常温条件下的存贮能力。**方法** 采用高能球磨法, 制备 Al/PTFE 复合物, 对其进行温度加速老化试验。采用差热分析方法, 研究该材料在不同老化时间段的放热性能, 并对其失效时间进行评估。**结果** 球磨制备的样品组分间的反应模式为气固相反应。干法球磨制备得到的样品具有较高的放热量和较长的贮存寿命, 放热量为 1.82 kJ/g, 在老化时间 4 a 以内的放热性能损失不超过 20%。湿法球磨制备得到的样品具有很高的反应活性, 放热量达到 2.86 kJ/g, 但是老化 1 a 后就发生明显失效。**结论** 以干法球磨的样品放热能力较低, 但其能够在更长的时间内保持反应活性, 更加适合于长期贮存。

关键词: 高能球磨; 铝粉; 聚四氟乙烯; 放热性能; 加速老化试验; 失效

中图分类号: TG156; TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)02-0039-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.02.007

Research on Thermal Properties and Failure of Ball Milled Aluminum/ Polytetrafluoroethylene

ZHOU Hang¹, ZHEN Jian-wei¹, DU Shi-guo¹, LI Chen²

(1. Shijiazhuang Campus, Army Engineering University of PLA, Shijiazhuang 050003, China; 2. Institute of Chemical Defense, Academy of Military Science, Zhijiang 443200, China)

ABSTRACT: In order to study the storage capacity of high activity Aluminum/Polytetrafluoroethylene (Al/PTFE) energetic materials at room temperature, Al/PTFE composites were prepared by the method of high-energy ball milling. The accelerated temperature aging test of the prepared Al/PTFE composites was carried out. The exothermic properties of the materials in different aging periods were studied by the differential thermal analysis method, and its failure time was evaluated. The study results suggest that the reaction mode between the samples prepared by ball milling is a gas-solid reaction. The sample prepared by dry ball-milling has high heat release as well as long storage life, and its heat release is 1.82 kJ/g, and the heat release performance loss of the reaction is less than 20% within 4 years of aging. The sample prepared by wet ball-milling has exceptionally high reactivity and a heat release of 2.86 kJ/g, but its obvious failure occurs after one year of aging. The results of samples analysis show that the sample obtained by dry ball-milling has a low exothermic capacity. But it can keep the reactivity at a longer period. The method of dry ball-milling is more suitable for long-term storage.

收稿日期: 2022-01-15; 修订日期: 2022-01-26

Received: 2022-01-15; Revised: 2022-01-26

作者简介: 周航 (1997—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为烟火剂制备技术及热分析。

Biography: ZHOU Hang (1997—), Male, Doctoral candidate, Research focus: pyrotechnics preparation technology and heat analyzing.

通讯作者: 甄建伟 (1981—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为烟火剂制备技术与仿真。

Corresponding author: ZHEN Jian-wei (1981—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: pyrotechnics preparation technology and simulation.

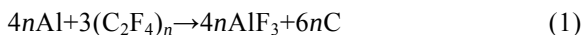
引文格式: 周航, 甄建伟, 杜仕国, 等. 球磨铝/聚四氟乙烯的热性能和失效研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 039-044.

ZHOU Hang, ZHEN Jian-wei, DU Shi-guo, et al. Research on Thermal Properties and Failure of Ball Milled Aluminum/Polytetrafluoroethylene[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 039-044.

KEY WORDS: high-energy ball milling; aluminum powder; polytetrafluoroethylene; exothermic property; accelerated aging test; failure

铝粉具有高的热值和反应活性,常作为含能材料中的高能添加剂。含高热值铝粉的含能材料被广泛应用于目标毁伤、电火工品、推进剂以及其他烟火药剂领域^[1-7]。含能材料中,铝粉的反应活性会受到贮存条件的影响,随着贮存时间的延长,铝粉表面会逐渐被空气中的氧气或成分中的氧化剂氧化,使得含能材料的反应活性和能量密度特性会逐渐降低,甚至失效^[8-11]。铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)含能材料是最常用的高能烟火药剂,它的贮存寿命一直受到关注。目前针对制备方法对寿命影响的研究还不够深入,因此研究铝/聚四氟乙烯制备方法与老化性能的关系,确定适合的制备方法对延长其贮存寿命具有重要的意义。

由铝(Al)和聚四氟乙烯(PTFE)组成的复合含能材料是一种典型并且被广泛研究和应用的含能材料,其化学反应方程式为:



在式(1)的化学计量配比下,Al/PTFE理论放热量最大达到8.53 kJ/g,超过了许多单质炸药的爆热^[12-13],但是由于各组分反应的不完全,导致实际反应放热量远低于理论放热量^[14]。高能球磨法能提升材料组分间混合的均匀性和接触面积,进而使得反应更完全^[15-19]。大量研究和仿真计算得出,球形纳米铝颗粒表面氧化层在增厚至3~5 nm之后,基本保持稳定,不再增加,因此纳米铝粉需要表面钝化处理^[20-23]。由于微米铝颗粒的制备工艺因素,含有的杂质比纳米铝颗粒多,氧化层可能会持续增厚^[24]。PTFE具有优异的化学稳定性和耐高温特性,能在325℃以上的温度下进行烧结,其在活性材料中既作氧化剂,也作粘结剂^[1,25-26]。因此,以PTFE对活性Al颗粒进行包覆后,外层PTFE保护层可以防止内部铝核受到外界环境的氧化,有效保存铝颗粒的活性和延长该含能材料的寿命。

本研究采用高能球磨的方法,制备具有较高活性的Al/PTFE材料,用于某烟火药剂的含能添加剂。材料的放热能力是反应其性能的主要参数,拟采用同步热分析方法和微观形貌分析方法,分析Al/PTFE样品的放热性能和组织形貌特征,并且通过比较反应活性随温度和时间变化,评估样品的寿命,对铝颗粒氧化机理进行分析,提出增加稳定性的方法。

1 试验

1.1 样品的制备

本试验所用球形铝粉的平均粒径为1 μm,纯度

>99%,PTFE(Dupont MP1400f)的平均粒径为10 μm。试验使用米淇牌行星球磨机(YXQM-1L),在250 mL合金球磨罐中加入Al/PTFE化学计量比为26.5:73.5的预混样品。分别以湿法和干法高能球磨制备了鳞片状的Al/PTFE复合含能材料,其中湿法球磨采用了无水乙醇为作过程控制剂,而干法球磨不添加助剂。球料质量比(BPR)为50:1,物料体积不超过罐容积的1/3,行星盘公转速度设置为500 r/min,行星盘上对称放置球磨罐,球磨时间为12 h,每球磨1 h对罐体进行冷却15 min,防止罐内温度过高影响物料的细化。

1.2 材料的性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)对球磨样品的微观形貌进行分析,其中仪器型号为ZEISS MERLIN Compact,加速电压为10 kV。

为评估高能球磨Al/PTFE材料的贮存性能,将高能球磨制备的Al/PTFE材料参照GJB 736.8—1990《火工品实验方法 加速寿命试验》进行加速老化试验。该方法适合于已知加速系数的情况,通过加速老化试验获得贮存寿命^[27]。试验采用恒温恒湿箱,设置温度为(71±1)℃,相对湿度恒定为80%,样品装入防爆器中。根据加速老化试验方法,标准规定反应速度温度系数为2.7,计算出71℃高温下的老化时间为20.35 d,分别对应常温21℃下老化8 a。试验期间,每间隔加速老化试验预估的1 a,取出定量样品进行热分析,以确定老化后的放热量。

实验中使用MET-TLER TOLEDO型同步热分析仪(TG-DSC)对样品的放热性能进行表征。为覆盖整个反应温度范围,设定程序升温范围为30~780℃,程序升温过程中以50 mL/min的氩气作保护气体,升温速率为10 K/min。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

铝粉和PTFE原料的微观形貌如图1所示。从图1a可以看出,铝粉颗粒之间并未发生团聚,而是单独分散开,静电力对其干扰较小。这种特点有利于铝颗粒在球磨过程中更均匀地混合。图1b为PTFE的扫描电镜图,PTFE呈不规则形状,粒径分布在1~10 μm。

球磨前后Al/PTFE样品的电镜图见图2。未球磨的原始样品组织结构如图2a所示,简单混合未球磨样品组分间的接触面少,颗粒之间空隙较多,铝颗粒

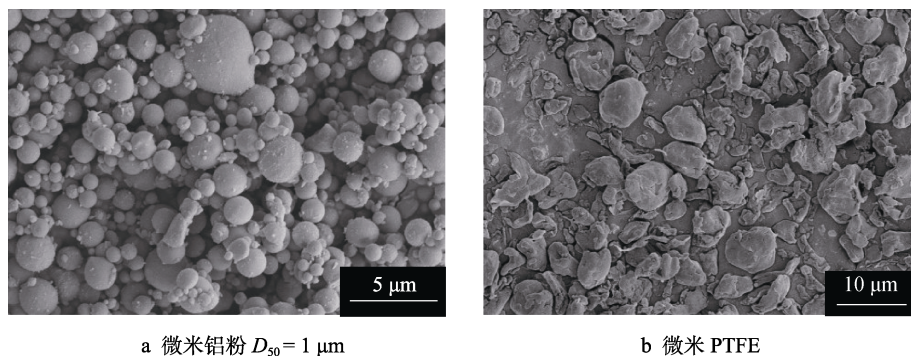


图 1 原材料微观形貌

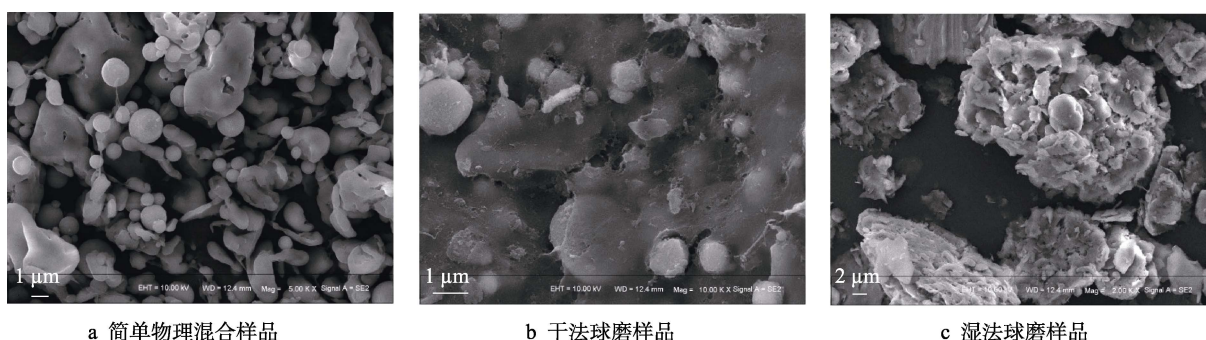
Fig.1 The micro-morphology of raw materials: a) micro-Al powder $D_{50}=1\ \mu\text{m}$; b) micro-PTFE

图 2 球磨前后 Al/PTFE 样品的微观结构

Fig.2 Microstructures of Al/PTFE samples before and after ball-milling: a) simply physical mixed samples; b) dry ball-milled samples; c) wet ball-milled samples

裸露在环境中。图 2b 为干法球磨样品组织结构, 经过干法球磨后, 铝颗粒球形外观并未受到破坏, 而是颗粒整体进入到了 PTFE 深层组织中, 表面被一层惰性的树脂包覆。这是由于 PTFE 具有良好的润滑性, 在磨球高速撞击下表现出的塑性, 使得铝颗粒受到的能量冲击被 PTFE 基体耗散掉, 这样铝颗粒就不会发生细化。同时, 可以看到, 经高能球磨后, PTFE 由分散的碎块连成了致密的整体, 呈大块的鳞片状, 说明在球磨过程中表现出了 PTFE 的流变性。因此, 可以认为, 在干法球磨中, 由于磨球冲击能量不能传递到铝颗粒上, 主要是对 PTFE 基体进行了重塑。图 2c 为湿法球磨样品形貌, 铝颗粒和 PTFE 都受到了强烈的冲击, 被细化成了大小不同的碎块, 并且碎块之间又发生自组装, 形成了较大的团聚体。由于湿法球磨中加入了乙醇作为过程控制剂, 因此能够增加球磨物料的黏性。在球磨过程中, 这种特性将磨球的冲击力转化成了强大的剪切力, 使得 PTFE 的缓冲作用失效, 进而能量能够传递到铝颗粒上, 将铝颗粒细化。湿法球磨样品的铝颗粒表面有许多缺陷, 极易与氧化剂发生反应, 这不利于样品的长期储存。物料被细化后, 重新发生的团聚可能是由于物料发生了“冷焊”。

2.2 样品的热分析

湿法和干法球磨样品未老化时的同步热分析曲

线如图 3 所示, 以表明这种样品的初始性能, 其中图中未给出简单物理混合的样品热分析曲线, 因为简单物理混合样品中, PTFE 热分解产物带走了大量热量, 导致反应整体上表现为吸热。从图 3 中分析得出, 主反应峰对应温度在铝熔融温度以下。球磨制备的材料中, 固态铝颗粒和 PTFE 气相热分解产物之间发生反应, 湿法球磨制备的样品在主反应阶段的放热量 ($2.86\ \text{kJ/g}$) 明显高于干法球磨制备得到的样品 ($1.82\ \text{kJ/g}$)。这是由于湿法球磨使得样品颗粒发生了细化, 铝颗粒产生了许多缺陷和尖锐部位, 比表面积更大, 在程序升温条件下, PTFE 热分解产物能够充分和铝颗粒发生反应。当铝颗粒较为完整时, 比表面积相对较低, 对氧化剂的热分解中间产物不敏感, 使得 PTFE 热分解后逸散出反应体系, 带走了大量热量, 因此表现出较低的放热量。

由 TG 曲线可知, 样品在 $459\ ^\circ\text{C}$ 时, 质量开始下降。在 $515\sim 573\ ^\circ\text{C}$ 内, 质量大幅度下降。对应 DSC 曲线可知, 在 $459\sim 573\ ^\circ\text{C}$ 内出现了 PTFE 的显著热分解, 产生了许多气相小分子, 并且与在 $515\ ^\circ\text{C}$ 开始热解, 分子和铝颗粒反应, 剧烈放热。在 $573\ ^\circ\text{C}$ 以后, 样品出现了小幅度的质量上升, 该阶段是未反应完全的铝被氩气中 0.01% 杂质空气氧化, 质量增加所致。

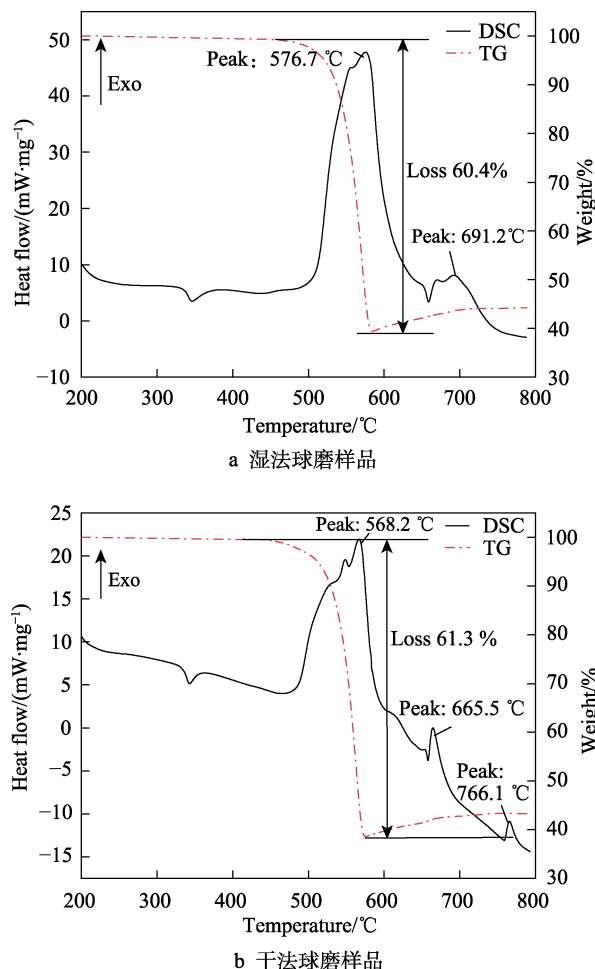


图3 高能球磨 Al/PTFE 样品 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of Al/PTFE samples by high-energy ball milling: a) wet ball-milled samples; b) dry ball-milled samples

2.3 老化测试

对定期采样的样品进行老化测试,分析不同老化时间样品在程序控温条件下的放热量变化,结果如图4所示。球磨 Al/PTFE 样品在本研究中作为烟火药的高能添加剂,因此反应放热能力为主要参数。根据样品在烟火药剂中起到的效果,认为 Al/PTFE 样品放热能力在老化过程中与初始样品相比,放热量损失超过20%时即判定材料发生了失效。由此可以得出,湿法球磨样品常温贮存下的失效年限为1 a,干法球磨样品在常温贮存下的失效年限为4 a。两种球磨制备的样品在短时间内均发生快速老化,但是湿法球磨样品性能下降得更快。

样品老化不同时间的 DSC 曲线及其对应起始反应温度如图5所示。图5中对比了样品在未老化和老化2、4 a的 DSC 曲线,并给出了对应的起始反应温度。结果表明,随老化时间的延长,曲线放热峰逐渐平缓,峰面积变小,峰值后移,并且起始反应温度逐渐升高,说明球磨制备的 Al/PTFE 反应活性在明显下

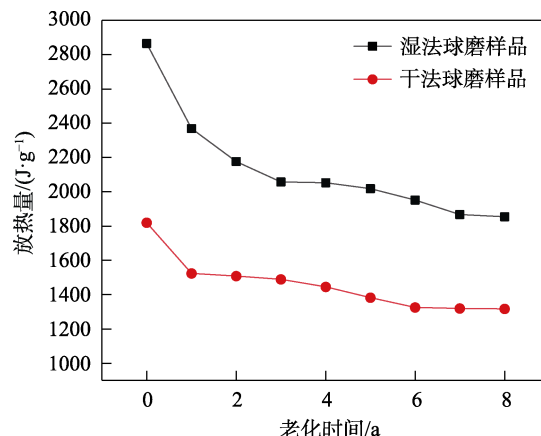


图4 不同老化时间段样品放热量的数值曲线

Fig.4 Heat release numerical curves of samples with different aging time

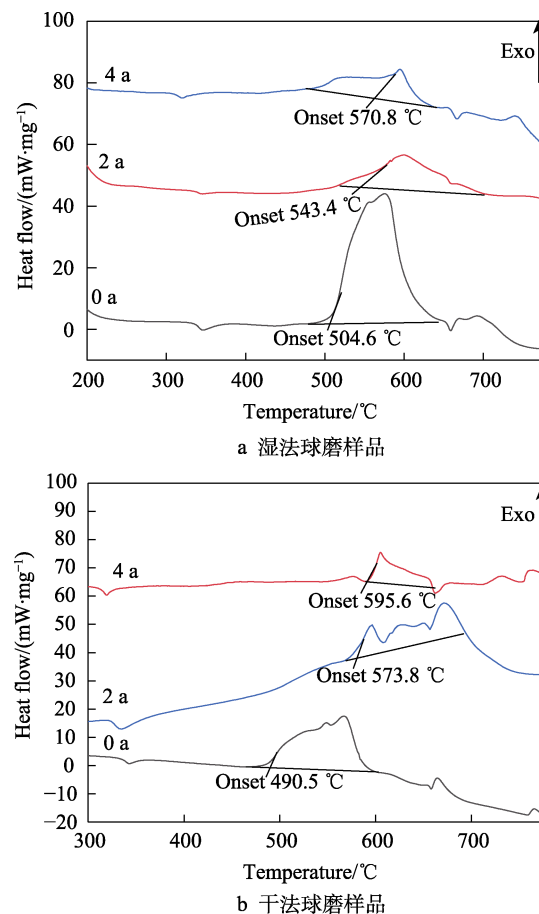


图5 老化后 Al/PTFE 的 DSC 曲线变化

Fig.5 The DSC curves changes of aged Al/PTFE: a) wet ball-milled samples; b) dry ball-milled samples

降。老化后,相较于干法球磨样品,湿法球磨样品峰面积的变化更大,但是反应起始温度的变化更小。这说明球磨对 Al 形成的 PTFE 包覆保存了 Al 的有效含量,使得在 DSC 高温部分能放出更多热量。起始反应温度与 Al 颗粒的粒度有关,Al 颗粒越小,与氧化剂的接触面越多,Al₂O₃ 氧化层与 PTFE 热分解产物之间的弱放热反应越明显,使得在较低温度下就能出

现 DSC 放热峰。

2.4 失效机理分析

样品老化过程直至发生失效的反应机理如图 6 所示。两种样品在老化开始发生了较明显的放热性能下降,这是由于有部分铝颗粒没有被 PTFE 完全包覆,表面的氧化层生长变厚,导致铝颗粒活性下降。干法球磨制备的样品虽然放热能力不如湿法球磨样品,但

是在长期储存条件下表现出了非常好的化学稳定性,反应放热性能下降非常缓慢,说明外界氧分子无法渗透进铝核内部,PTFE 基体致密的包覆层起到了保护作用。湿法球磨样品中,铝颗粒氧化层的缺陷较多,而微米铝颗粒在制备过程中不可避免地含有一些杂质,使得铝颗粒表面氧化层钝化失效,外界 PTFE 基体也未形成致密保护层,导致铝颗粒被持续氧化,因此样品反应放热性能持续下降,在短时间内发生失效。

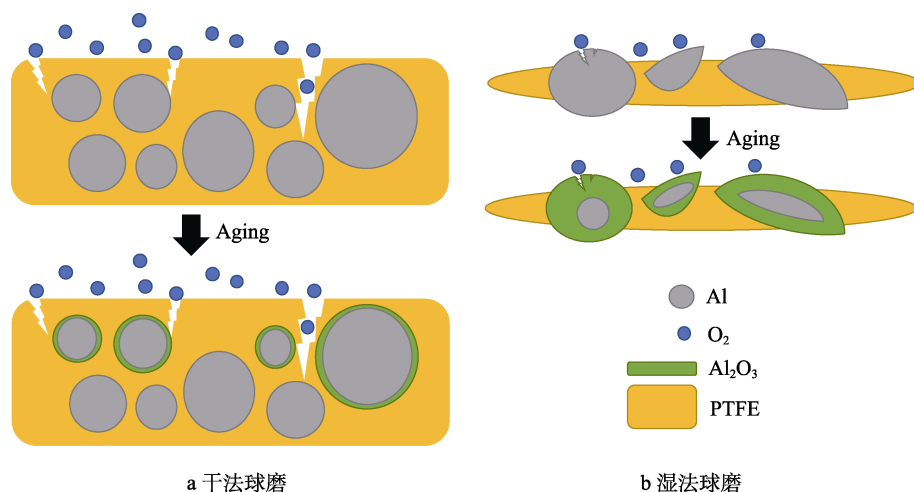


图 6 球磨样品老化 and 失效机理

Fig.6 Schematic of the aging and failure mechanism of ball-milled samples: a) dry ball-milled; b) wet ball-milled

4 结论

1) 球磨法制备的 Al/PTFE 含能材料,在铝熔融温度以前发生明显放热,并且具有更强的耐老化性能。以干法高能球磨制备的具有鳞片状形貌的 Al/PTFE 材料中,Al 颗粒被 PTFE 基体包覆,在常温条件下贮存 4 a,放热性能损失不超过 20%,具有更长的贮存寿命。

2) 球磨 Al/PTFE 材料的老化是由于组分中铝颗粒发生了氧化所致,铝颗粒受到外界影响,表面氧化层增厚,降低了其反应活性,铝以固态参与反应。表面氧化层厚度是影响其反应放热性能的主要因素,铝颗粒与氧化剂接触面积是影响其起始反应温度的主要因素。

参考文献:

- [1] WANG Hai-fu, GENG Bao-qun, GUO Huan-guo, et al. The Effect of Sintering and Cooling Process on Geometry Distortion and Mechanical Properties Transition of PTFE/Al Reactive Materials[J]. Defence Technology, 2020, 16(3): 720-730.
- [2] XIAO Jian-guang, NIE Zheng-yuan, WANG Zhao, et al. Energy Release Behavior of Al/PTFE Reactive Materials Powder in a Closed Chamber[J]. Journal of Applied

Physics, 2020, 127(16): 165106.

- [3] WANG Jun, JIANG Xiao-jun, ZHANG Long, et al. Design and Fabrication of Energetic Superlattice Like-PTFE/Al with Superior Performance and Application in Functional Micro-Initiator[J]. Nano Energy, 2015, 12: 597-605.
- [4] NIE Hong-qi, CHAN H Y, PISHARATH S, et al. Combustion Characteristic and Aging Behavior of Bimetal Thermite Powders[J]. Defence Technology, 2021, 17(3): 755-762.
- [5] HUANG Chuan, JIAN Guo-qiang, DELISIO J B, et al. Electrospray Deposition of Energetic Polymer Nanocomposites with High Mass Particle Loadings: A Prelude to 3D Printing of Rocket Motors[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(1): 95-101.
- [6] NICOLLET A, LAHINER G, BELISARIO A, et al. Investigation of Al/CuO Multilayered Thermite Ignition[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(3): 034503.
- [7] 史安然, 鲍立荣, 张伟, 等. 纳米 Al/CuO 含能复合薄膜的反应性研究进展[J/OL]. 含能材料: 1-15 [2022-01-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1489.TK.20220111.1337.004.html>.
SHI An-ran, BAO Li-rong, ZHANG Wei, et al. Review on Reactivity of Nano Al/CuO Energetic Composite Films [J/OL]. Chinese Journal of Energetic Materials: 1-15 [2022-01-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1489.TK.20220111.1337.004.html>.

- [8] WANG Cheng-ai, XU Jian-bing, SHEN Yun, et al. Thermodynamics and Performance of Al/CuO Nanothermite with Different Storage Time[J]. Defence Technology, 2021, 17(3): 741-747.
- [9] 黄凡泰, 张琳, 朱顺官. 纳米 Al/Bi₂O₃ 制备和性能及长储研究[J]. 兵工学报, 2015, 36(8): 1430-1436.
HUANG Fan-tai, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan. Preparation, Performance and Long-Term Storage of Nano Al/Bi₂O₃[J]. Acta Armamentarii, 2015, 36(8): 1430-1436.
- [10] 宋佳星, 方向, 郭涛, 等. 同步热分析法研究超级铝热剂 Al/MnO₂ 的热安定性[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(2): 64-69.
SONG Jia-xing, FANG Xiang, GUO Tao, et al. Study on Thermal Stability of Superthermite Al/MnO₂ by Simultaneous Thermal Analysis[J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(2): 64-69.
- [11] DREIZIN E L. Metal-Based Reactive Nanomaterials[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2): 141-167.
- [12] 杭思羽, 徐闻婷, 韩志伟, 等. 铝-氟聚物含能亚稳态复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 410-414.
HANG Si-yu, XU Wen-ting, HAN Zhi-wei, et al. Research Progress on Reaction Mechanism of Aluminum-Fluoropolymer Energetic Metastable Intermixed Composites[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 410-414.
- [13] 邹美帅, 杜旭杰, 李晓东, 等. 反应抑制球磨法制备超级铝热剂的研究进展[J]. 兵工学报, 2013, 34(6): 783-791.
ZOU Mei-shuai, DU Xu-jie, LI Xiao-dong, et al. Research Progress in Super Thermite Prepared by Arrested Reactive Milling[J]. Acta Armamentarii, 2013, 34(6): 783-791.
- [14] WANG Jun, ZHANG Long, MAO Yao-feng, et al. An Effective Way to Enhance Energy Output and Combustion Characteristics of Al/PTFE[J]. Combustion and Flame, 2020, 214: 419-425.
- [15] STRELETSKII A N, KOLBANEV I V, VOROBIEVA G A, et al. Kinetics of Mechanical Activation of Al/CuO Thermite[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(19): 13550-13559.
- [16] HASTINGS D, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Zirconium-Boron Reactive Composite Powders Prepared by Arrested Reactive Milling[J]. Journal of Energetic Materials, 2020, 38(2): 142-161.
- [17] MURSALAT M, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Custom Particle Morphology in Energetic Nanocomposites Prepared by Arrested Reactive Milling in Immiscible Liquids[J]. Powder Technology, 2020, 359: 238-246.
- [18] WOODRUFF C, WAINWRIGHT E R, BHATTACHAR-
IA S, et al. Thermite Reactivity with Ball Milled Aluminum-Zirconium Fuel Particles[J]. Combustion and Flame, 2020, 211: 195-201.
- [19] WAINWRIGHT E R, WEIHS T P. Microstructure and Ignition Mechanisms of Reactive Aluminum-Zirconium Ballmilled Composite Metal Powders as a Function of Particle Size[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(29): 14243-14263.
- [20] 高坤, 李国平, 于宪峰, 等. 制备方法对 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂储存性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 653-657.
GAO Kun, LI Guo-ping, YU Xian-feng, et al. Effect of Synthesis Technology on Storage Properties of Al/Fe₂O₃ Nano-Thermite[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(5): 653-657.
- [21] HILL K J, PANTOYA M L, WASHBURN E, et al. Single Particle Combustion of Pre-Stressed Aluminum[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(11): 1737.
- [22] RAI A, PARK K, ZHOU L, et al. Understanding the Mechanism of Aluminium Nanoparticle Oxidation[J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, 10(5): 843-859.
- [23] 李猛, 赵凤起, 罗阳, 等. 纳米铝粉与微米铝粉对复合推进剂能量特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12): 3060-3064.
LI Meng, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Effect of Aluminum Nanopowders and Aluminum Micropowders on Energetic Characteristics of HTPB Propellant[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12): 3060-3064.
- [24] OSBORNE D T, PANTOYA M L. Effect of Al Particle Size on the Thermal Degradation of Al/Teflon Mixtures[J]. Combustion Science and Technology, 2007, 179(8): 1467-1480.
- [25] 徐闻婷, 杭思羽, 李亚宁, 等. PTFE 含量和烧结温度对 Al/PTFE 复合粒子形貌与燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1061-1067.
XU Wen-ting, HANG Si-yu, LI Ya-ning, et al. Effects of PTFE Content and Sintering Temperature on the Morphology and Combustion Performances of Al/PTFE Composites[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(11): 1061-1067.
- [26] CHEN Chuang, TANG En-ling, ZHU Wen-jun, et al. Modified Model of Al/PTFE Projectile Impact Reaction Energy Release Considering Energy Loss[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2020, 116: 110132.
- [27] GJB 736.8—1990, 火工品试验方法 71 °C 试验法[S].
GJB 736.8—1990, Initiating Explosive Device Method of the Test at 71 °C[S].