硼及硼复合粉热值测定方法

编制说明

（送审讨论稿）

《硼及硼复合粉热值测定方法》**标准编制说明**

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发“2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知”（工信厅科函〔2022〕94号）的文件精神，行业标准《硼及硼复合粉热值测定方法》由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，项目计划编号：2022-0236T-YS，由矿冶科技集团有限公司牵头起草，该标准计划完成年限2024年。

1.2 本标准所涉及的产品简况

热值是指单位质量（体积）的某种固体（气体）燃料完全燃烧放出的热量，是评价燃料能量水平高低的关键指标。硼粉作为高能燃料具有高热值特点，其理论质量热值约58.83KJ/g，是普通镁铝金属燃料的2~3倍，在高能固体推进燃料、火炸药、燃烧稳定剂及各类点火药等领域广泛应用，年需求量已超过10吨，且后期需求量逐年增加。目前，根据应用领域和性能需求不同，市场已形成不同纯度的无定形硼粉及硼复合粉等系列硼燃料产品，而不同硼粉所能释放的能量水平高低一般通过测定其热值作为判定依据。

近年来，国内硼及硼复合粉生产和应用企业广泛重视硼燃料热值对产品性能的影响，如矿冶科技集团有限公司、内蒙合成化工研究所等长期专业从事含能材料的研究及性能检测评价工作，在硼及硼复合粉热值测试方面积累了丰富经验，并形成了各自的检测方法。目前尚未检索到硼及硼复合粉热值测试的国际标准，国内也无直接测定硼及硼复合粉热值的国家和行业标准，仅有针对于石油、煤、天然气等易燃产品热值的测定标准，如GB/T 384-1988 《石油产品热值测定法》、GB/T 213-2008《煤的发热量测定方法》、GB/T 12206-2006《城镇燃气热值和相对密度测定方法》等。但由于硼燃料自身存在持续燃烧困难的问题，应用上述标准对其热值进行测定，会出现燃烧不完全、燃烧残渣多的现象，测试结果不能真实反映硼及硼复合粉能量释放水平，因此，以上测试标准并不适用于硼及硼复合粉热值的准确测定。目前，对于硼及硼复合粉热值的测定，国内生产和使用单位均以企业内部方法为准，未形成统一测试标准，给供需双方在生产控制和质量检验中带来许多不便。因此，为了指导粉末材料及其关键产品的生产，提高产品质量的控制，规范供需双方贸易过程，亟需制定硼及硼复合粉热值测试方法的行业标准。

本标准的制定可对硼及硼复合粉热值的测定方法进行规范，为军工和民用领域供货提供热值检测依据，为不同行业产品的质量控制提供技术保障。因此，本标准的制定符合我国经济和国防多个领域的建设急需性要求，项目的设立具有重要意义。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：矿冶科技集团有限公司、四川弘博新材料科技股份有限公司、深圳市注成科技股份有限公司、北矿新材科技有限公司、北京理工大学。

矿冶科技集团有限公司负责统一样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、实验报告和编制说明的撰写。四川弘博新材料科技股份有限公司为一验单位，负责对实验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见。深圳市注成科技股份有限公司、北矿新材科技有限公司、北京理工大学，负责提供精密度实验数据，并对标准文本提出修改意见。

矿冶科技集团有限公司是隶属于国务院国资委管理的中央企业，属国家首批创新型企业，是我国以金属矿产资源综合开发利用为核心主业的规模最大的综合性研究与设计机构，在有色金属采矿、选矿、冶炼和金属粉体材料等研究领域可代表国家水平，在国内外同行中有较大的影响。

本文件主要起草人有：阴荫，张思源，王彦军，殷柳，刘梦梦，张越，朱艳丽

1.4 主要工作过程

矿冶科技集团有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.4.1 起草阶段

（1）任务落实：

全国有色金属标准化技术委员会于2022年7月20日~21日在江西赣州组织召开了《硼及硼复合粉热值测定方法》行业标准任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。矿冶科技集团有限公司承担《硼及硼复合粉热值测定方法》起草任务，北矿新材科技有限公司、四川弘博新材料科技股份有限公司、深圳市注成科技股份有限公司等单位协助起草，会议确定了采用氧弹量热法测定硼及硼复合粉热值，同时确定了样品种类、制订计划、时间节点等事项。具体分工见表1。

表1 起草单位、起草人及其所作工作

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 起草单位 | 主要联络人 | 所作工作 |
| 1 | 矿冶科技集团有限公司 | 阴荫 | 主起草单位 |
| 2 | 四川弘博新材料科技股份有限公司 | 殷柳 | 共同起草单位、一验 |
| 3 | 深圳市注成科技股份有限公司 | 张越 | 共同起草单位、一验 |
| 4 | 北矿新材科技有限公司 | 张思源 | 共同起草单位、二验 |
| 5 | 北京理工大学 | 朱艳丽  | 共同起草单位、二验 |

（2）样品收集试验研究及标准讨论稿编制：

矿冶科技集团有限公司接到《硼及硼复合粉热值测定方法》编写任务后，组织矿冶科技集团有限公司、北矿新材科技有限公司、四川弘博新材料科技股份有限公司、深圳市注成科技股份有限公司、北京理工大学等相关的技术人员，成立了标准编制小组。2022年8月~9月编制组在经过调研和讨论沟通，确定样品种类；

2022年10月~2023年6月，矿冶科技集团有限公司开展了大量试验研究工作，并同编组成员对目前分析测试方法的具体内容进行了充分的沟通和协商，于2023年6月形成了有色行业标准《硼及硼复合粉热值测定方法》标准讨论稿和编制说明，并形成了实验报告。

（3）实验验证

2023年8月~10月编制组将修改后标准讨论稿、实验报告连同统一样品寄给5家验证单位，开展验证实验。2023年10月编制组陆续收到5家验证单位发来的验证报告和反馈意见，随即进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿、实验报告和编制说明。

1.4.2 征求意见阶段

（1）编制组在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《硼及硼复合粉热值测定方法》标准征求意见稿进行意见征询。

（2）标准讨论会：2023年6月26日~27日全国有色金属标准化技术委员会在辽宁省沈阳市组织召开了行业标准《硼及硼复合粉热值测定方法》讨论会。来自国标（北京）检验认证有限公司、沈阳有色金属研究所有限公司、北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心等单位的20余位专家对《硼及硼复合粉热值测定方法》的标准讨论稿、实验报告进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。

二、标准编制原则

2.1 符合性

本文件严格按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性

本标准适用于硼粉及硼复合粉燃烧热值检测。

2.3先进性

通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法（氧弹量热法），能很好地满足行业对硼及硼复合粉热值的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了硼及硼复合粉相关生产和应用企业内部形成的热值测定方法的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

本标准适用于硼及硼复合粉热值的测定。

3.2 测定方法的确定

通过充分调研，对于硼及硼复合粉热值的测定，国内生产和使用单位均所采用的企业内部方法均为氧弹量热法。氧弹量热法具有操作简便、灵敏度高、精密度和准确好的优点，是在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对硼及硼复合粉热值的分析测试需求。因此，本标准选择氧弹量热法作为硼及硼复合粉测量热值的方法。

3.3 分析方法概述

本文件所使用的氧弹量热法包含两种测试方法，直接测量法和助剂促燃法，直接测量法测定硼粉及硼复合粉直接燃烧的热值，助剂促燃法是通过添加助燃剂测定硼粉完全燃烧的热值。该两种方法具体如下：

a)直接测量法

称取一定质量的硼粉或硼复合粉，装入不锈钢氧弹内的燃烧皿中，使试样在压缩氧气的氛围内燃烧，通过燃烧过程产生的温升，计算其燃烧热值。

b)助剂促燃法

称取一定质量比例的硼粉和助燃剂（聚四氟乙烯微粉和石蜡），混合均匀，随后从混合试样中称取适量样品装入不锈钢氧弹内的燃烧皿，使试样在压缩氧气内燃烧，通过燃烧过程产生的温升，计算其燃烧时所产生的热量，根据混合比例，扣除助燃剂反应产生的热量，计算可得硼燃料热值。

3.4 充氧气压的选择

充氧气压决定了硼粉及硼复合粉在燃烧过程中氧气的浓度，极大影响其燃烧效率，开展充氧气压对硼粉及硼复合粉燃烧热值的影响实验，实验结果见表2。

表2 充氧气压实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品名称 | 充氧气压/MPa | 燃烧热值/（J·g-1） |
| 硼粉 | 1.0 | 26038 |
| 2.0 | 18644 |
| 3.0 | 15623 |
| 硼镁复合粉 | 1.0 | 19031 |
| 2.0 | 17488 |
| 3.0 | 15340 |
| LiF复合硼粉 | 1.0 | 24533 |
| 2.0 | 17683 |
| 3.0 | 15989 |

由表2 可知，充氧气压为1.0 MPa时，硼粉和硼复合粉颗的燃烧热值最高，随着充氧气压增大，其燃烧热值逐渐减小，结合实际用户检测条件要求，充氧气压范围取1 MPa ~2 MPa。

经过一验单位四川弘博新材料科技股份有限公司、深圳市注成科技股份有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.5 称样量的说明

试料的称样量影响燃烧热值的测量结果，开展充称样量压对硼粉及硼复合粉燃烧热值的影响实验，实验结果见表3。

表3 称样量实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样质量/g | 硼燃烧热值/（J·g-1） |
| 硼粉 | 0.3 | 25816 |
| 0.4 | 25833 |
| 0.5 | 25809 |
| 硼镁复合粉 | 0.3 | 19015 |
| 0.4 | 18974 |
| 0.5 | 18965 |
| LiF复合硼粉 | 0.3 | 24379 |
| 0.4 | 24406 |
| 0.5 | 24394 |

经过前期大量试验发现称样量低于0.3 g时，测量结果不稳定，重复性试验偏差较大；称样量大于0.5 g时，硼燃料在燃烧过程中会从燃烧皿中迸溅出，导致测量结果不准确。称样量在0.3 g ~0.5 g范围内测定结果稳定。因此，我们选取试料的称样量为0.3 g ~0.5 g。

经过一验单位四川弘博新材料科技股份有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.6 助剂与硼粉混合质量比对B粉燃烧效率的影响

将硼粉与燃烧助剂聚四氟乙烯微粉、石蜡进行均匀混合，可提升B粉的燃烧效率。开展不同混合质量比对燃烧热值的影响实验，实验结果见表3。

表3 助剂混合质量比实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 助剂混合质量比（硼粉：聚四氟乙烯微粉：石蜡） | 硼燃烧热值/（J·g-1） |
| 1 | 50:50:0 | 39933 |
| 2 | 50:0:50 | 23652 |
| 3 | 50:30:20 | 46092 |
| 4 | 50:25:25 | 42643 |
| 5 | 50:20:30 | 34145 |
| 6 | 45:30:25 | 39968 |
| 7 | 45:25:30 | 38382 |
| 8 | 40:25:35 | 48412 |
| 9 | 40:35:25 | 48972 |

由表3 可知，助剂混合质量比为40:35:25时，B燃料的燃烧热值最高，因此选择硼粉：聚四氟乙烯微粉：石蜡质量比为40:25:35进行燃烧热值的测定。

经过一验单位四川弘博新材料科技股份有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.7 助剂混样总质量的影响

由于助剂与硼粉均匀混合后测试热值才具有代表性，混合的均匀度受助剂混样总质量较大，当混样总质量过小时，助剂与硼粉混合不均匀。以助剂混合质量比为40:35:25，开展助剂混样总质量的影响实验，测试硼粉燃烧热值，结果见表4。

表4助剂混样总质量的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 助剂混样总质量/g | 燃烧热值/（J·g-1） |
| 1 | 3 | 42741 |
| 2 | 4 | 45609 |
| 3 | 5 | 48976 |
| 4 | 6 | 48903 |
| 5 | 7 | 48987 |

由表4可知，混样总质量≥5g时，对燃烧热值结果影响不大，可取5 g为混样总质量。

经过一验单位四川弘博新材料科技股份有限公司验证，得到的结论与起草单位基本一致。

3.8 方法精密度

3.8.1 起草单位的精密度实验

按照实验方法，对收集到的三个硼及硼复合粉试样进行9次测定，结果见表5。

表5 样品测定结果及精密度（n=9）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 燃烧热值/（J·g-1）（n=9） | 平均值/（J·g-1） | 标准偏差/（J·g-1） | RSD/% |
| 硼粉 | 25771 25918 2562725339 25901 2616725913 25657 26169 | 25829 | 250.30 | 0.96 |
| 硼镁复合粉 | 18974 18996 1854319016 18962 1902318389 18865 19011 | 18864 | 220.55 | 1.16 |
| LiF复合硼粉 | 24614 23859 2407424376 24562 2405623998 24338 24651 | 24281 | 277.02 | 1.14 |
| 加助剂硼粉 | 48865 48997 4954248124 48795 4908948802 48817 49571 | 48956 | 409.67 | 0.84 |

由试验结果可知，本方法测定硼及硼复合粉试中的RSD在0.84~1.16之间，满足硼及硼复合粉热值的测定。

3.8.2 验证单位的精密度实验

为了考察本方法的重复性和再现性，在国内选择4家实验室，按照起草单位制定的实验方案进行了协同实验，并对3~4种硼粉及硼复合粉样品分别独立测定9次，测定结果见表12所示。

表6 各实验室精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | 样品名称 | 燃烧热值/（J·g-1）（n=9） | 平均值/（J·g-1） | 标准偏差/（J·g-1） | RSD/% |
| 四川弘博新材料科技股份有限公司 | 硼粉 | 25955 25987 2610125574 25913 2588125313 25734 26305 | 25862 | 275.14 | 1.06 |
| 硼镁复合粉 | 19316 18992 1930218837 18715 1874318971 18824 19021 | 18969 | 207.78 | 1.09 |
| LiF复合硼粉 | 24784 24618 2397223988 24315 2454324271 23977 24183 | 24295 | 282.48 | 1.16 |
| 加助剂硼粉 | 48972 48906 4841149062 48829 4964348384 49681 49070 | 48995 | 428.30 | 0.87 |
| 深圳市注成科技股份有限公司 | 硼粉 | 25654 26461 2545025862 25758 2591226003 25939 25783 | 25869 | 261.77 | 1.01 |
| 硼镁复合粉 | 18629 18498 1838718637 18935 1902018903 18726 19076 | 18756 | 225.99 | 1.20 |
| LiF复合硼粉 | 24487 24234 2438424410 23933 2421924903 24726 24607 | 24434 | 274.52 | 1.12 |
| 加助剂硼粉 | —— | —— | —— | —— |
| 北矿新材科技有限公司 | 硼粉 | 26002 25782 2599726302 25841 2552725945 25417 25668 | 25831 | 254.84 | 0.98 |
| 硼镁复合粉 | 18965 19028 1880318757 18135 1904618835 18826 18797 | 18799 | 255.11 | 1.35 |
| LiF复合硼粉 | 24413 23928 2454123957 24334 2390624668 24221 23918 | 24210 | 278.33 | 1.15 |
| 加助剂硼粉 | 49086 48247 4914648627 48779 4930849486 48697 49645 | 49002 | 424.59 | 0.87 |
| 北京理工大学 | 硼粉 | 25979 26086 2613225946 25239 2609425692 25644 25668 | 25831 | 277.14 | 1.07 |
| 硼镁复合粉 | 18826 18947 1863118635 18173 1908118890 18726 18836 | 18749 | 245.41 | 1.31 |
| LiF复合硼粉 | 23926 24647 2396324516 23848 2451523946 24315 24093 | 24197 | 287.35 | 1.19 |
| 加助剂硼粉 |  48741 49066 48897 49682 48385 49214 49491 48572 49451 | 49055 | 417.82 | 0.85 |

3.9 重复性和再现性

在完成相关条件实验后，各参编单位按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对4个硼粉及硼复合粉样品中总硼含量进行了测定，在汇总数据后，矿冶科技集团有限公司按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求对5家参编单位的实验数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，计算出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

3.9.1 各参与单位使用数据平均值统计

表7 各参与单位实验数据平均值统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号单位编号 | 硼粉 | 硼镁复合粉 | LiF复合硼粉 | 加助剂硼粉 |
| 1  | 25829 | 18864 | 24281 | 48956 |
| 2  | 25862 | 18969 | 24295 | 48995 |
| 3  | 25869 | 18757 | 24434 | —— |
| 4  | 25831 | 18799 | 24210 | 49002 |
| 5  | 25831 | 18749 | 24197 | 49055 |
| 总平均值（J·g-1） | 25844 | 18828 | 24283 | 49002 |

3.9.2 方法重复性限

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表13给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表8数据采用线性内插法或外延法求得：

表8 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧热值/（J·g-1） | 25844.4 | 18827.6 | 24283.4 | 48984.3 |
| *r* / （J·g-1） | 280.05 | 245.66 | 296.93 | 452.77 |

3.9.3 方法再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表7给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表9数据采用线性内插法或外延法求得：

表9 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧热值/（J·g-1） | 25844.4 | 18827.6 | 24283.4 | 48984.3 |
| *r* /（J·g-1） | 289.16 | 265.41 | 310.62 | 460.74 |

3.10 分析方法水平简析及验证情况

通过充分调研，对于硼及硼复合粉热值的测定，国内生产和使用单位均所采用的企业内部方法均为氧弹量热法。该方法是指，取单位质量的试样置于密封发不锈钢氧弹中，在一定氧气压力条件下，使试样燃烧，根据试样燃烧前后量热系统产生的温升，求得试样的弹筒发热量。氧弹量热法具有操作简便、灵敏度高、精密度和准确好的优点，是在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对硼及硼复合粉热值的分析测试需求。

四、 标准水平分析

4.1采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无类似标准化文件，因此本标准不采用其他国际或国外标准。

4.2国际、国外同类标准水平的对比分析

本标准达到了国内先进水平，国外无相同的标准。

4.3与现有标准及制定中标准协调配套的情况

经查，标准与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。

4.4 涉及国内外专利及处置情况

经查，本文件不涉及国内外专利。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性有色行业标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后宣贯实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

十一、预期效果

 本文件充分考虑了目前国内硼及硼复合粉材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对硼及硼复合粉热值统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国军工和民用领域的发展发挥重要的作用。

 《硼及硼复合粉热值测定方法》标准编制组

二〇二三年十月