

## Piroteknik Malzemelerin Ömürlerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yaşlandırma Mekanizmalarının İncelenmesi

Kaan Turgay ÖZKAN<sup>1\*</sup>, Muharrem PUL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup> Elektrik ve Enerji Bölümü, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, Kırıkkale Üniversitesi, Türkiye

\* kaanozkan@gmail.com

**Özet** – Piroteknik malzemeler, sıcaklık, nem, titreşim ve darbe gibi dış etkenlere maruz kaldığında yapılarında kimyasal ve fiziksel bozunmalar meydana gelmektedir. Bu değişimler sonucunda piroteknik malzemelerin hizmet ömürleri, beklenen performansı ve güvenilirliği azalmaktadır. Bu sebeple son yıllarda piroteknik malzemelerin hizmet ömrüne yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Flynn/Wall/Ozawa Method ve Kissinger Yöntemi kapsamında TGA (Termogravimetrik Analiz) yapılarak malzemenin bozunma (yaşlanma) reaksiyonu parametreleri hesaplanıp hızlı yaşlandırma yapılarak, istenilen süre sonrasında malzemelerin fonksiyonel ve depolamaya yönelik performans ve güvenilirliği belirlenebilmektedir. Bu çalışmada MTV piroteknik malzemesinin hızlı yaşlandırma yöntemi için gerekli olan yaşlanma (bozunma) reaksiyonu kinetik parametreleri TGA ile elde edilen değerler yardımıyla Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi kullanılarak hesaplanması amaçlanmış ve iki yöntemde elde edilen parametreler karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda; Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi ile piroteknik malzemelerin yaşlanma (bozunma) reaksiyon parametreleri ile ilgili değerler elde edilmiş ve değerlerin iki yöntemde birbiri içerisinde yakın olduğu görülmüştür.

*Anahtar Kelimeler – Piroteknik Malzeme, MTV, Hızlı Yaşlandırma, Flynn/Wall/Ozawa Method, Kissinger Yöntemi*

### I. GİRİŞ

Piroteknik; yunanca ateş anlamına gelen “pyro” kelimesi ve sanat anlamına gelen “technics” kelimesinin birleşiminden türemiş olup, ateş sanatı anlamına gelmektedir. Bağlayıcı, yakıt ve oksitleyici bileşeninden oluşmaktadır. Uygun bir şekilde faaliyete geçtiğinde sıcaklık, ışık, ses, gaz, duman ve yanma vb. etkiler üretirler [1].

Katı halde bulunan, piroteknik malzemeler, kimyasal tepkime sonucunda ortama ısı, ışık, gaz, sis veya ses vermekle birlikte, alev sıcaklıkları yüksek olan malzemelerdir. Oksijen ile yanma tepkimeleri oluşturduklarından oksit bileşikler ile kompozisyon oluştururlar. Oluşan kompozisyonlar yapılarındaki oksit bileşikler sayesinde ortamda oksijen bulunmasa da tutuşma sıcaklıklarında reaksiyona başlayabilirler [2].

Magnezyum (Mg), Zirkonyum (Zr) ve Bor (B) piroteknikleri günümüzde yakıt olarak kullanım için

tercih edilmektedir. Oksidasyon tepkimeleriyle Zr, Mg ve B enerjik malzemeleri yüksek ısı verirler [3].

Piroteknik malzemeler askeri ve sivil uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sivil ve Askeri Piroteknik malzemeler arasındaki temel fark, sivil piroteknik için sistematik çalışmaların olmamasıdır. Askeri piroteknik malzemeler, kapsamlı araştırmalar yapıldığı için güvenilirlerdir. Bu piroteknik malzemeler güvenlik amacıyla ve uçuş sırasında farklı fonksiyonlarda kullanılırlar. Roketler ve uzay mekikleri örnek verilebilir [1].

Piroteknik malzemelerin ömürleri literatürde; hizmet ömrü, güvenli depolama ömrü ve fonksiyonel ömür olmak üzere üç farklı şekilde yer almaktadır [4].

Piroteknik malzemelerin yaşlanması, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin zaman içinde bozulmasını ifade eder. Nem emilimi veya yüksek sıcaklığa maruz kalma nedeniyle zaman içinde kimyasal değişikliklerden kaynaklanır. Yaşlanmayla birlikte

meydana gelen kimyasal ve mekanik değişimlere katkıda bulunan en önemli faktörlerden biri sistemin maruz kaldığı ortamdır. Yüksek sıcaklık, kimyasal bozunma ve kimyasal yaşlanma reaksiyonlarının yanı sıra kimyasal türlerin göçünü hızlandırır. Yüksek bağıl nem, kimyasal ve fiziksel mekanizmaları bozan reaksiyonlara neden olur [5].

Piroteknik malzemelerin yaşlanması doğal ve hızlı yaşlanma olarak iki grupta ele alınmaktadır. Doğal yaşlanma; piroteknik malzemenin üretildiği tarihten belirli depolama ve saklama koşullarında günümüze kadar geçirdiği süredir. . Bu süreçte enerjik malzemenin mekanik özellikleri; termal reaksiyonlar, oksidasyon tepkimeleri, titreşim vb. kimyasal ve mekanik etkilerden dolayı değişmektedir. Bu etkiler sonucunda malzemelerin depolama ve kullanım güvenilirliğinde düşmeler meydana gelmektedir. Hızlı yaşlanma; enerjik malzemelerin, zamana bağlı değişen özelliklerinin daha kısa sürelerde değişmesine olanak sağlayarak, malzemelerin kullanıldığı sistemin güvenilirliğini doğal yaşlanma olmaksızın kısa bir sürede kontrol edilmesidir. Hızlı yaşlandırılmada; sıcaklığa bağlı yaşlanma, neme bağlı yaşlanma ve oksitlenmeye bağlı yaşlanma gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Piroteknik malzemelere uygulanacak hızlı yaşlandırma çalışmalarında; Flynn/Wall/Ozawa Method ve Kissinger Yöntemi kapsamında DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)/ TGA (Termogravimetrik Analiz ) yapılarak malzemenin bozunma (yaşlanma) reaksiyonu kinetik parametreleri hesaplanıp hızlı yaşlandırma yapılarak, istenilen süre sonrasında malzemelerin fonksiyonel ve depolamaya yönelik performans ve güvenilirliği belirlenebilmektedir.

Kinetik parametrelerin önemi, ömür sürelerinin tahmini gibi, ulaşılması zor ve zaman alan sıcaklık koşulları altında performansı tahmin etme yeteneğinde yatmaktadır. Bu yeteneklerden en önemlisi, reaksiyon hızının sıcaklıkla nasıl değiştiğidir. Sıcaklıkla reaksiyon hızı değişikliklerini tanımlamak için birçok denklem vardır [6]. En eski ve yaygın kullanılan denklemlerden biri Svante Arrhenius tarafından geliştirilmiştir [7].

$$k(T) = A \times e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (1.1)$$

A: Arrhenius sabitini,

E : Aktivasyon enerjisini (J/mol),

R : Gaz sabitini (8,3145 J/mol.K),

T : Sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Yaşlanma (Bozunma) reaksiyonları kinetik parametreleri, Flynn/Wall/Ozawa Method ve Kissinger Yöntemi ile tanımlanan yöntemler kapsamında DTA (Diferansiyel Termal Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri), TGA (Termal Gravimetri Analizi) gibi termal yöntemler kullanılarak hesaplanabilmektedir. [8].

Yeni üretilmiş (yaşlanmamış) MTV (Magnezyum Teflon Viton) piroteknğine Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi ile farklı tarama hızlarında TGA (Termogravimetrik Analiz ) yapılarak malzemenin bozunma (yaşlanma) reaksiyonu parametreleri hesaplanmıştır.

### A. TGA (Termogravimetrik Analiz)

Şekil 1'de görseli bulunan yeni üretilmiş (yaşlanmamış) MTV pirotekniklerinin bozunma reaksiyonlarına ait kinetik parametrelerin bulunması ve bozunma reaksiyonu hız denkleminin sıcaklığa bağlı olarak türetilmesi amacıyla, her bir piroteknik için; ortam sıcaklığında başlatılan analizler 2 °C/dk, 4 °C/dk, 6 °C/dk, 8 °C/dk ve 10 °C/dk olmak üzere 5 farklı ısıtma hızında 900 °C'ye kadar devam ettirilerek TGA analizleri yapılmış ve numunenin kütesinin sıcaklığa bağlı değişimi ölçülerek bozunma reaksiyonu tepe sıcaklıkları kaydedilmiştir.



Şekil 1. Yeni Üretilmiş (Yaşlanmamış) MTV Piroteknigi

### B. Flynn/Wall/Ozawa Methodu Bozunma (Yaşlanma) Mekanizmalarının Belirlenmesi

Diferansiyel termal yöntemler kullanarak Arrhenius aktivasyon enerjilerini ve üstel faktörleri belirlemede kullanılan yöntemdir. Bu yöntem Flynn/Wall/Ozawa yöntemi ve diferansiyel tarama kalorimetrisi kullanılarak yaşlanma reaksiyonları

için kinetik parametrelerin belirlenmesini kapsar. Bu yöntemde Arrhenius kinetik parametrelerini bulmak için izlenmesi gereken adımlar aşağıdaki şekildedir [9].

- Numune uygun bir kaba yerleştirildikten sonra Diferansiyel Tarama Kalorimetresine (DSC) konulur,
- Farklı ısıtma(tarama) hızlarında yapılan testlerde çıkan ekzotermik reaksiyon tepe noktaları (T) kaydedilir.
- Reaksiyon tepe maksimum sıcaklıkları, sıcaklık ölçeği doğrusalsızlığı, ısıtma hızı değişiklikleri ve termal gecikme için düzeltilir.
- $\frac{1}{T}$  'ye karşılık  $\log \beta$  grafiği çizilir, burada T Kelvin cinsinden düzeltilmiş maksimum sıcaklıktır. Grafikte çıkan noktalara en uygun doğru çizilir ve  $\frac{d(\log \beta)}{d(\frac{1}{T})}$  den doğrunun eğimi bulunur.
- Denklem 2.1'den aktivasyon enerjisi (E) yaklaşık değeri bulunur.

$$E \cong -2.19R \left[ \frac{d(\log \beta)}{d(\frac{1}{T})} \right] \quad (2.1)$$

- $\frac{E}{RT_m}$  değeri yaklaşık olarak hesaplanarak Ek'de sunulan tablodan bulunan değere karşılık gelen D değeri bulunur.
- Denklem 2.2'den E değeri için yeni değer hesaplanır.

$$E = \left( -2.303 \frac{R}{D} \right) \left[ \frac{d(\log \beta)}{d(\frac{1}{T_m})} \right] \quad (2.2)$$

- Birinci dereceden bir reaksiyon varsayımı altında Denklem 2.3'den Arrhenius sabiti (A), aşağıdaki gibi hesaplanabilir,

$$A = \beta E \frac{e^{\frac{E}{RT_m}}}{RT_m^2} \quad (2.3)$$

$\beta$ : Isıtma hızının ortalama değeridir.

T: Bu değerdeki reaksiyon tepe sıcaklık noktasıdır.

- Bulunan E ve A değerinden yararlanılarak Denklem 1.1'den k değeri hesaplanır.

### C. Kissinger Yöntemi

*Kissinger yöntemi, kinetik parametreleri termal analiz yöntemleri ile belirlemek için en popüler yaklaşımlardan biridir. Ömür, güvenlik ve nakliye*

*amaçlarıyla ilgili testlerle ilişkili kinetik parametreleri (E ve A) hızlı ve kolay bir şekilde vermektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetrelerle çok küçük numune boyutlarına kolayca uygulanabilmektedir [10].*

Kissinger yöntemi, küçük miktarda reaksiyona giren malzemenin birkaç eritme hızında ( $\beta$ ) ısıtıldığı ve bu arada reaksiyona giren malzemenin ekzotermik tepe noktasının kaydedildiği bir dizi deneye dayanmaktadır. Sabit dönüşüm noktası olarak alınan ekzotermik tepe sıcaklığı  $T_m$  ısıtma hızında ölçülür.  $\frac{1}{T_m}$  değerine karşılığında  $\ln \left[ \frac{\beta}{T_m^2} \right]$  değeri bulunur, bir doğru çizilir ve gösterilir. Doğrunun eğimi  $-\frac{E}{R}$  'ye eşit olup, kesişimi  $\ln \left[ \frac{AR}{E} \right]$  'yi, E aktivasyon enerjisini, A Arrhenius sabitini ve R ise ideal gaz sabitini ( $=8.314 \text{ J/molK}$ ) gösterir [40].

Reaksiyon derecesi 1 olarak kabul edildiğinde Kissinger eşitliği denklem 2.3'de verilmiştir [11].

$$\ln \left[ \frac{\beta}{T_m^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT_m} \quad (2.3)$$

### III. BULGULAR

#### A. TGA (Termogravimetrik Analiz) Sonucu

Yeni üretilmiş (Yaşlanmamış) MTV Pirotekniğine yönelik ortam sıcaklığında başlatılıp, 2 °C/dk, 4 °C/dk, 6 °C/dk, 8 °C/dk ve 10 °C/dk olmak üzere 5 farklı ısıtma hızında 900 °C'ye kadar devam ettirilmesi sonucunda elde edilen TGA test sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Yeni Üretilmiş (Yaşlanmamış) MTV Pirotekniğinin TGA Analizi Sonucu

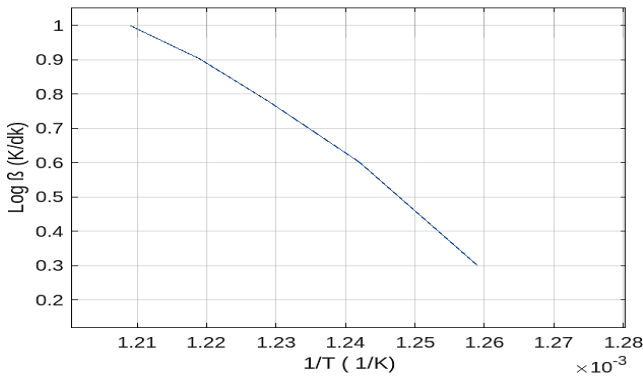
| Tarama Hızı<br>( $\beta$ , K/dk) | Tepe Sıcaklığı<br>( $T_m$ , °C) | Tepe Sıcaklığı<br>( $T_m$ , K) |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2                                | 521,33                          | 794,53                         |
| 4                                | 532,21                          | 805,41                         |
| 6                                | 540,47                          | 813,67                         |
| 8                                | 547,10                          | 820,3                          |
| 10                               | 554,25                          | 827,45                         |

MTV pirotekniği için ortam sıcaklığında başlatılan 900 °C'ye kadar devam ettirilen, 2 °C/dk, 4 °C/dk, 6 °C/dk, 8 °C/dk ve 10 °C/dk olmak üzere farklı tarama hızlarında yapılan TGA analizleri sonucunda; tarama hızı arttıkça reaksiyon tepe

sıcaklıklarında (bozunma sıcaklıklarında) artış olduğu gözlemlenmiştir.

### B. Flynn/Wall/Ozawa Methodu Bozunma (Yaşlanma) Mekanizmalarının Belirlenmesi

Yeni üretilmiş pirotekniğe yönelik farklı tarama hızlarında yapılan TGA analizi sonucunda elde edilen tepe sıcaklıkları ile  $\frac{1}{T}$  'ye karşılık  $\log \beta$  grafiği çizilmiş ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Grafikte  $\frac{d(\log \beta)}{d(\frac{1}{T})}$ , den doğrunun eğimi -14034,14493 bulunmuştur.



Şekil 2. Logβ-1/T grafiği

Elde edilen eğim değeri denklem 2.1'de yerine koyulmuş Denklem 3.1 de gösterilen aktivasyon enerjisi (E) değeri 255.544,3 (J/mol) bulunmuştur.

$$E \cong -2,19 \times 8,3145 \times (-14034,14493) \cong 255544,3 \quad (3.1)$$

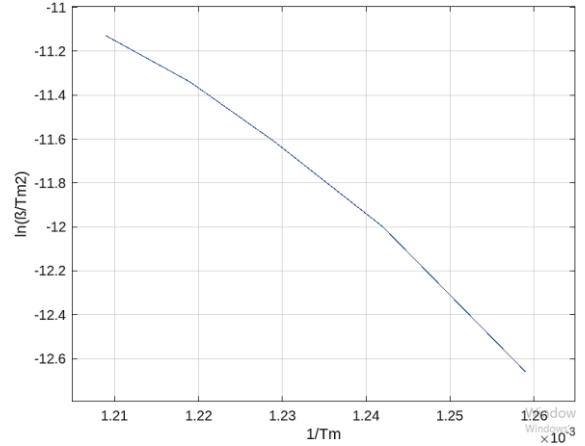
Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri ve 6 K/dk tarama hızındaki 813,67 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $\frac{E}{RT_m}$  değeri hesaplanmış ve bu değere karşılık gelen D değeri Ek'de verilen tablodan bulunur ve bu değer kullanılarak Denklem 2.2'den yeni E değeri hesaplanmıştır. Bu işlem yeni E değeri bir önceki E değerine eşit olana kadar devam ettirilmiştir. İşlem sonucunda E değeri 255204,1 J/mol bulunmuştur.

Elde edilen E değeri kullanılarak denklem 2.3'de yerine koyulmuş ve 6 K/dk tarama hızındaki 813,67 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $\frac{E}{RT_m}$  değeri hesaplanmıştır. Denklem 3.2'de gösterilen Arrhenius sabiti (A) değeri  $6,7 \times 10^{15}$  1/dk bulunmuştur.

$$A = 6 \times 255204,1 \frac{e^{\frac{255204,1}{8,3145 \times 813,67}}}{8,3145 \times (813,67)^2} = 6,7 \times 10^{15} \quad (3.2)$$

### C. Kissinger Yöntemi Bozunma (Yaşlanma) Mekanizmalarının Belirlenmesi

Yeni üretilmiş pirotekniğe yönelik farklı tarama hızlarında yapılan TGA analizi sonucunda Çizelge 1'de gösterilen  $T_m$  değerleri ile elde edilen tepe sıcaklıkları ile  $\frac{1}{T_m}$  değerine karşılığında  $\ln \left[ \frac{\beta}{T_m^2} \right]$  değeri bulunup,  $\frac{1}{T_m} - \ln \left[ \frac{\beta}{T_m^2} \right]$  grafiği çizilmiş ve Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. ln(β/Tm<sup>2</sup>)-1/Tm grafiği

Grafikte  $\frac{d(\ln \left[ \frac{\beta}{T_m^2} \right])}{d(\frac{1}{T_m})}$ , den doğrunun eğimi -30.693,65

bulunmuştur. Eğim değerinin  $-\frac{E}{R}$  'ye eşit olmasından Denklem 3.3 de gösterilen aktivasyon enerjisi (E) değeri 255.202,3 (J/mol) bulunmuştur.

$$E \cong -30.693,65 \times 8,3145 \cong 255.202,3 \quad (3.3)$$

Bulunan E değeri Denklem 2.3'de yerine konulduğunda ve 6 K/dk tarama hızındaki 813,67 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak Denklem 3.4'de gösterilen Arrhenius sabiti (A) değeri  $6,7 \times 10^{15}$  1/dk bulunmuştur.

$$\ln \left[ \frac{6}{813,67^2} \right] = \ln \left[ \frac{Ax8,3145}{255.202,3} \right] - \frac{255202,3}{8,3145 \times 813,67} \quad (3.4)$$

## IV. TARTIŞMA

Piroteknikler depolama ve kullanım süresi esnasında nem, sıcaklık, titreşim vb. kimyasal ve fiziksel etkenlere maruz kalmaktadırlar. Bu etkenler piroteknik malzemelerin yapılarında kimyasal ve fiziksel değişimlere sebep olup, piroteknik malzemenin depolama ömrü ve güvenilirliğini, hizmet ömrünü ve performansını azaltmaktadır.

Hızlı yaşlandırma yöntemi ile malzemenin yaşlanma eğiliminin (hizmet ömrü, depolama güvenilirliği ve fonksiyonelliği) kontrolü sağlanabilmektedir. Bu çalışmada hızlı yaşlandırma yöntemi için gerekli olan yaşlanma(bozunma) reaksiyonu kinetik parametreleri TGA ile elde edilen değerler yardımıyla Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi kullanılarak hesaplanması amaçlanmış ve iki yöntemde elde edilen parametreler karşılaştırılmıştır.

TGA ile elde edilen değerler her iki yöntemde yaşlanma (bozunma) parametrelerinin hesaplanabilmesi için kullanılmış ve elde edilen değerler Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. MTV Pirotekninin Yaşlanma (Bozunma) Parametreleri

| Yöntem           | Aktivasyon Enerjisi (E) J/mol | Arrhenius sabiti (A) 1/dk |
|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Flynn/Wall/Ozawa | 255204,1                      | $6,7 \times 10^{15}$      |
| Kissinger        | 255.202,3                     | $6,7 \times 10^{15}$      |

Çizelge 2 incelendiğinde her iki yöntemde de bulunan parametrelerin biribiri ile yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

## V. SONUÇLAR

Bu çalışmada hızlı yaşlandırma yöntemi için gerekli olan yaşlanma(bozunma) reaksiyonu kinetik parametreleri TGA ile elde edilen değerler yardımıyla Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi kullanılarak hesaplanması amaçlanmış ve iki yöntemde elde edilen parametreler karşılaştırılmıştır.

Literatürde yaşlanma (bozunma) reaksiyonları kinetik parametreleri bulunmasına yönelik çeşitli yöntemler ve bu yöntemleri açıklayan çeşitli standartların mevcut olduğu göz önünde bulundurulmuş ve çalışma sonucunda; Flynn/Wall/Ozawa Methodu ve Kissinger Yöntemi ile piroteknik malzemelerin yaşlanma (bozunma) reaksiyon parametreleri ile ilgili değerler elde edilmiş ve değerlerin iki yöntemde birbiri içerisinde yakın olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] Khan, A. (2018). Development and Performance Studies of Pyrotechnic Composition for Pressure-Generated and Delay Cartridges (Doctoral dissertation, National University of Science & Technology, Islamabad (NUST)).
- [2] Kızılırmak, İ. (2019). Bor Potasyum Nitrat Piroteknik Üretimi ve Lazer ile Ateşlenme Karakteristiğinin Belirlenmesi.
- [3] Hosseini, S. G., & Eslami, A. (2011). Investigation on the reaction of powdered tin as a metallic fuel with some pyrotechnic oxidizers. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 36(2), 175-181.
- [4] Vogelsanger, B. (2004). Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 58(6), 401-408.
- [5] de Klerk, W. P. C., Krabbendam-LaHaye, E. L. M., Berger, B., Brechbuhl, H., & Popescu, C. (2005). Thermal studies to determine the accelerated ageing of flares. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80(2), 529-536.
- [6] Flynn, J. H. (1997). The ‘temperature integral’—its use and abuse. *Thermochimica Acta*, 300(1-2), 83-92.
- [7] Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1), 226-248.
- [8] Altun, A. (2021). Bor Potasyum Nitrat (Bkno3) Pirotekninin Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışması ile Ömrünün Belirlenmesi
- [9] ASTM E 698-16 Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method1 April 2016.
- [10] E1231, Practice for calculation of hazard potential figures-of-merit for thermally unstable materials, in: *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [11] Blaine, R. L., & Kissinger, H. E. (2012). Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica acta*, 540, 1-6.

EKLER

Ek-1 ASTM E698-16 Düzeltme Faktörü Tablosu



TABLE X2.1 Values of  $X = E/RT$  and  $D^1$

| $X = E/RT$ | $D$    | $X = E/RT$ | $D$    |
|------------|--------|------------|--------|
| 5          | 1.4000 | 40         | 1.0500 |
| 6          | 1.3333 | 41         | 1.0488 |
| 7          | 1.2857 | 42         | 1.0476 |
| 8          | 1.2500 | 43         | 1.0465 |
| 9          | 1.2222 | 44         | 1.0455 |
| 10         | 1.2000 | 45         | 1.0444 |
| 11         | 1.1818 | 46         | 1.0435 |
| 12         | 1.1667 | 47         | 1.0426 |
| 13         | 1.1538 | 48         | 1.0417 |
| 14         | 1.1429 | 49         | 1.0408 |
| 15         | 1.1333 | 50         | 1.0400 |
| 16         | 1.1250 | 51         | 1.0392 |
| 17         | 1.1176 | 52         | 1.0385 |
| 18         | 1.1111 | 53         | 1.0377 |
| 19         | 1.1053 | 54         | 1.0370 |
| 20         | 1.1000 | 55         | 1.0364 |
| 21         | 1.0952 | 56         | 1.0357 |
| 22         | 1.0909 | 57         | 1.0351 |
| 23         | 1.0870 | 58         | 1.0345 |
| 24         | 1.0833 | 59         | 1.0339 |
| 25         | 1.0800 | 60         | 1.0333 |
| 26         | 1.0769 | 61         | 1.0328 |
| 27         | 1.0741 | 62         | 1.0323 |
| 28         | 1.0714 | 63         | 1.0317 |
| 29         | 1.0690 | 64         | 1.0312 |
| 30         | 1.0667 | 65         | 1.0308 |
| 31         | 1.0645 | 66         | 1.0303 |
| 32         | 1.0625 | 67         | 1.0299 |
| 33         | 1.0606 | 68         | 1.0294 |
| 34         | 1.0588 | 69         | 1.0290 |
| 35         | 1.0571 | 70         | 1.0286 |
| 36         | 1.0556 | 71         | 1.0282 |
| 37         | 1.0541 | 72         | 1.0278 |
| 38         | 1.0526 | 73         | 1.0274 |
| 39         | 1.0513 | 74         | 1.0270 |

<sup>1</sup>  $D = -d \ln p(x)/dx$ , assuming  $p(x) = (x+2)^{-1}(x^{-1})(e^{-x})$  (5).