

文章编号:1006-9941(2024)10-1068-12

高燃烧效率含卤氧化剂包覆硼粉的制备及性能

刘睿,杨丹锋,张云龙,聂洪奇,严启龙

(西北工业大学 固体推进全国重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 为了提升硼粉的点火燃烧性能,采用高能球磨与喷雾干燥相结合的技术制备了4种微纳米B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF复合物,根据其高热值和高燃烧效率的特点将四种复合物命名为 μ BHH_c、 μ BHC_e、nBHH_c及nBHC_e,并对其形貌结构、热反应性、点火延迟、质量燃速和凝聚相产物进行了表征分析。结果表明, μ BHH_c和 μ BHC_e复合物在氩气中最大热值达9.7 kJ·g⁻¹,最高燃烧效率达66.2%;在氧气中最大热值达14.6 kJ·g⁻¹,最高燃烧效率达93.3%,空气中氧化峰温在750~760℃之间。nBHH_c和nBHC_e复合物在氩气中最大热值达9.9 kJ·g⁻¹,最高燃烧效率达68.9%;在氧气中最大热值达14.8 kJ·g⁻¹,最高燃烧效率达97.2%,空气中氧化峰温在595~600℃之间。各类复合物的最高燃烧温度达1954~2011℃,其中nBHH_c复合物的点火延迟最短(26 ms),且质量燃速最高(1.84 g·s⁻¹); μ BHC_e复合物的点火延迟最长(39 ms),质量燃速也最低(0.80 g·s⁻¹)。各类复合物燃烧产物主要由B₂O₃、B₄C及少量未完全燃烧的硼组成,形貌包含5~10 μm的球体及10~20 μm的片状物质。

关键词: 改性硼粉;表面修饰;氧化剂/燃料一体化设计;点火燃烧性能

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024062

0 引言

高能固体推进剂是未来导弹和航天技术发展的重要方向,一般采用添加金属/非金属/金属氢化物燃料和高能氧化剂来提升其能量水平。常用燃料主要有硼(B)、铝(Al)、镁(Mg)和三氯化铝(AlH₃)。其中,硼因高质量热值和体积热值而备受青睐^[1-2],但硼存在点火困难及燃烧效率低的问题制约其发展^[3-4]。为了解决这些问题,需要对硼进行表面改性以提升其点火燃烧性能^[5-6]。

目前改性硼可用的材料包括氟聚物^[7-8]、高能氧化剂^[9-10]、金属燃料^[11-12]等。氟聚物聚偏氟乙烯(PVDF)包覆可将硼的实测燃烧热提升约4.2%,最高火焰温度由1817℃提升至2077℃,提升约14.3%^[13],PVDF燃烧时产生的HF气体可与硼表面氧化膜B₂O₃反应(化

学反应方程式: $6\text{HF} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$)^[14-15],从而改善了硼点火和燃烧性能^[16]。氧化剂高氯酸铵(AP)包覆可将硼点火延迟时间降低18.0%(40.95 ms降低至33.60 ms)^[17],AP分解放热可有效提升硼周围温度,同时酸性物质刻蚀促使硼表面氧化膜迅速破裂^[18-19]。金属燃料铁(Fe)合金化改性可使硼燃烧温度由2607℃提升至2796℃,提升约7.25%^[20],由于硼铁合金化过程为放热反应,热量的产生降低了硼点火温度,进而促进硼点火燃烧^[21-22]。此外,金属氧化物氧化铋(Bi₂O₃)包覆改性可使硼点火延迟时间由66 ms降低至36 ms,降低约54.5%,它主要通过凝相反应降低化学反应活化能来加快速度^[23]。因此,采用适当添加剂对硼进行包覆,既可提升硼氧化反应速率,又可提升其能量释放效率。

此外,AP/PVDF含卤复合氧化剂体系已在铝改性中被广泛研究^[24]。将AP和PVDF按优化比例1:1预混后包覆至铝表面,通过减小燃料与氧化剂的传质距离,使部分活性铝在暴露后迅速与氧化剂发生反应,进而提升其反应速率及燃烧效率^[25]。将燃烧催化剂添加在AP/PVDF含卤复合氧化剂体系内可降低铝/AP和铝/催化剂扩散距离,增大催化剂有效催化作用面积,

收稿日期:2024-02-08;修回日期:2024-04-01

网络出版日期:2024-06-04

基金项目:国家自然科学基金(U2030202)

作者简介:刘睿(2000-),男,硕士研究生,主要从事金属燃料包覆改性研究。e-mail:lr2021260553@mail.nwpu.edu.cn

通信联系人:严启龙(1983-),男,教授,博导,主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail:qilongyan@nwpu.edu.cn

引用本文:刘睿,杨丹锋,张云龙,等.高燃烧效率含卤氧化剂包覆硼粉的制备及性能[J].含能材料,2024,32(10):1068-1079.

LIU Rui, YANG Dan-feng, ZHANG Yun-long, et al. Preparation and Properties of Halogenated Oxidant Coated Modified Boron with High Combustion Efficiency [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(10): 1068-1079.

同时避免直接将催化剂添加至粘结剂体系中与反应组分接触不良的问题^[26]。

基于以上研究结果,本研究选用Fe在硼表面合金化处理后,将AP/PVDF含卤复合氧化剂包覆其表面,并引入Bi₂O₃作为催化剂,设计制备了四种微纳米B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF复合物,根据其高热值和高燃烧效率的特点将四种复合物命名为 μ BHH_c、 μ BHC_e、nBHH_c及nBHC_e,并对其形貌结构、热反应性、点火延迟、质量燃速和凝聚相产物进行了表征分析。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:微米硼(粒径1~5 μ m)由营口市辽滨化工有限公司提供,纳米硼(粒径500~700 nm)由湖北航天化学技术研究所提供。Fe(以团聚体形式存在,粒径1~9 μ m,中值直径 D_{50} 2.6 μ m)由广州市宏武新材料科技有限公司提供,Bi₂O₃(粒径100~300 nm,中值直径 D_{50} 224 nm)由贤信新材料科技有限公司提供,PVDF(平均分子量534000)由上海易恩化学技术有限公司提供,AP(100~125 μ m)由西安近代化学研究所提供。

仪器:行星式球磨机(XQM-2-DW),长沙天创粉末技术有限公司;冷冻干燥机(FD-100),上海田枫技术有限公司;喷雾干燥机(YC-015),上海雅程仪器设备有限公司;扫描电子显微镜SEM(ZEISS sigma500),德国蔡司技术有限公司;激光粒度仪(Mastersizer 3000),马尔文设备有限公司;氧弹量热仪(ZDHW-HN7000C),鹤壁市华能电子科技有限公司;热重-差示扫描量热仪TG-DSC(NETZSCH, STA-692F5),德国耐驰仪器制造有限公司;激光点火测试平台,海御虹激光设备有限公司;新型多功能推进剂燃烧诊断系统,自研。

1.2 样品的制备

1.2.1 微纳米硼的预处理

在微米硼中,由于表面氧化膜的存在导致其点火困难。在纳米硼中,还存在粒度不均匀的问题,需要将大颗粒除去。通过预处理,可除去微米硼中部分氧化膜,也可使纳米硼在除去部分氧化膜的同时优化粒径,不同材料预处理过程如下:

微米硼的预处理:在500 mL烧杯中加入300 mL去离子水,称量24 g NaOH并转移至烧杯中,配置浓度为2 mol·L⁻¹的NaOH溶液。称量50 g微米硼,并

将其加入NaOH溶液中,在磁力搅拌器中60 $^{\circ}$ C搅拌4 h。对搅拌后的液体抽滤,将产物冷冻干燥12 h后得到处理后的微米硼。处理后硼元素含量由91.8%增长至94.3%,O元素含量由5.3%降低至3.1%。对处理后的微米硼进行激光粒度测试,发现其 D_{10} 为0.5 μ m, D_{50} 为1.9 μ m, D_{90} 为6.6 μ m(图1)。

纳米硼的预处理:将纳米硼溶于乙醇溶液中,静置10 min使其自然分层,分层后将上层溶液用移液管进行分离,并将分离后的溶液抽滤。将产物冷冻干燥12 h后得到处理后的纳米硼。对处理后的纳米硼进行激光粒度测试,发现其 D_{10} 为131 nm, D_{50} 为175 nm, D_{90} 为240 nm(图1)。

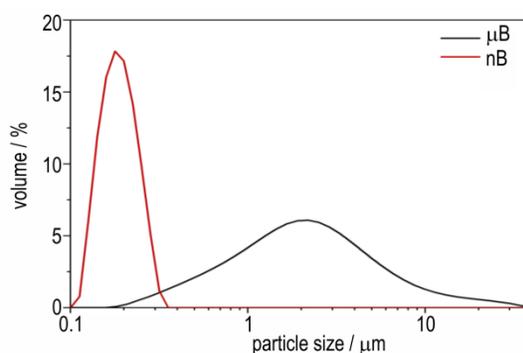


图1 处理后微纳米硼的粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of micron and nano boron after processing

1.2.2 μ BHH_c、 μ BHC_e、nBHH_c及nBHC_e的制备

高能球磨法和喷雾干燥法是常用的制备改性硼基复合物的方法。通过高能球磨可将各类材料粉末按比例机械混合,并在磨球介质的反复冲撞下,经受碰撞冲击而不断挤压变形。高强度较长时间的研磨可使各类粉末充分细化,最终成为均匀分布的复合粉末^[27]。喷雾干燥可将各类材料雾化成细小液滴,经过快速加热、溶剂蒸发后在表面张力的作用下干燥结晶于固相颗粒表面蒸干,形成球型复合颗粒^[28-29]。基于此,本研究采用高能球磨与喷雾干燥相结合的技术制备微纳米B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF复合物,并根据热值和燃烧效率对复合物进行优选。制备流程分为两步:首先利用高能球磨法制备B-Fe-Bi₂O₃复合物;其次利用喷雾干燥法将AP/PVDF含卤复合氧化剂雾化至B-Fe-Bi₂O₃复合物表面形成微纳米B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF复合物。

高能球磨制备B-Fe-Bi₂O₃复合物的制备:在行星式球磨机上,加入9.7 g预处理后硼粉、0.1 g Fe、0.2 g Bi₂O₃及100颗钢制小球后倒入25 mL的正己烷,以200 r·min⁻¹的转速旋转150 min(顺时针旋转

30 min, 中间停 10 min, 再逆时针旋转 30 min, 转两回合), 将所得产品分离后干燥 12 h 得到 B-Fe-Bi₂O₃ 复合物。球磨前后复合物氧化增重和氧化峰温差异较小, 证明球磨过程不影响活性硼含量。

喷雾干燥制备微纳米 B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF 复合物的制备: 将 AP 和 PVDF 在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中混合, 室温磁搅拌 2 h, 再加入高能球磨制备出的 B-Fe-Bi₂O₃ 复合物, 室温磁搅拌 2 h, 制得的悬浮液用于喷雾造粒。最后, 采用喷雾干燥技术制备硼基复合物。喷雾干燥参数: 进料孔直径为 1 mm, 入口温度 125 °C, 风机速度 35 转, 流体流速为 8 mL·min⁻¹。根据以上思路按不同配比制备了 4 种典型微纳米 B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF 复合物, 分别命名为 μ BHH_c, μ BHC_e, nBHH_c, nBHC_e。后续对这四种典型复合物进行形貌结构、能量、点火及燃烧性能分析。

$$\text{combustion efficiency} = \frac{\text{measured heat value} - \text{AP/PVDF system heat value}}{\text{theoretical heat value of Boron complex}} \times 100\%$$

采用激光点火平台对复合物的点火延迟进行分析。测试系统主要由同步触发的水冷 CO₂ 激光发生器、光纤光谱仪及高速相机组成。光谱仪(积分时间 3 ms)与 CO₂ 激光发生器同步触发, 记录整个燃烧过程的光谱数据, 计算位于 547 nm 处 BO₂ 的特征光谱峰强度达到其最强辐射度 10% 的时间, 该时间与触发点火的时间间隔即为待测样品的点火延迟时间。在开放环境(1 atm, 25 °C)中测试, 待测样品为粉末状^[30]。

采用多功能燃烧诊断系统对复合物的火焰结构、燃烧温度、质量燃速等参数进行分析。该系统主要包括高压燃烧器(配蓝宝石和有机玻璃视窗各一个)、控压系统、控制系统(负责传达点火、充/放气、电磁阀开关和数据采集指令)、高速相机和高速红外热像仪。点火指令下达后, 利用两端接有 24 V 电源的镍铬点火丝($\Phi=0.5$ mm)引燃复合物粉末(500 mg, 平铺在石英坩埚表面, 并压实), 采用 iX Cameras 高速相机记录燃面退移过程(曝光时间 10 μ s, 帧率 250 fps), 将第一次与最后一次出现火苗的时间间隔作为复合物的燃烧时间, 并通过复合物质量除以燃烧时间计算质量燃速^[31]。

2 结果与讨论

2.1 基于高热值和高燃烧效率的配方设计

本研究基于高热值和高燃烧效率进行配方设计, 首先对 B/AP 复合物(机械研磨制备)进行热值及燃烧效率测试, 得到热值和燃烧效率最高的 B/AP 复合物配

1.3 测试方法与实验条件

采用激光粒度仪对复合物粒度进行分析, 测试条件为: 200 mL 乙醇分散, 测试前超声 5 min; 采用扫描电镜对复合物微观结构进行分析, 测试条件为: 工作距离 8.5 mm, 加速电压 15 kV。采用热重-扫描量热仪测定复合物的热反应性, 测试条件为: 空气环境, 样品以 10 °C·min⁻¹ 的速率从 30 °C 加热到 1000 °C。采用氧弹量热仪对复合物的热值进行测量, 测试条件为: (i) 爆热: 3 MPa 氩气, 采用不锈钢坩埚, 样品投入量 600~800 mg, 采用两根点火丝助燃。(ii) 燃烧热: 3 MPa 氧气, 采用石英坩埚, 样品投入量 300~400 mg, 采用两根点火丝+棉线助燃, 得到的热值减去棉线热值 150 J 即为复合物热值。将不同复合物热值归一化处理得到硼基复合物的燃烧效率。燃烧效率的计算公式为:

方; 其次使用 PVDF 部分替换 AP, 对 B/AP/PVDF(机械研磨制备)进行热值及燃烧效率测试, 最终得到高热值高燃烧效率的 B/AP/PVDF 复合物配方。

对 B/AP 复合物(机械研磨制备)进行热值及燃烧效率测试, 发现当 B:AP 投料比为 1:4 时复合物爆热最大达 8.2 kJ·g⁻¹, 燃烧热最大达 12.9 kJ·g⁻¹。当 B:AP 投料比为 1:6 时复合物在氩气中燃烧效率最大达 57.8%, 在氧气中燃烧效率最大达 87.3%。在这两种配比的基础上, 将 AP 部分替换为 PVDF 进行热值及燃烧效率测试, 数据随 AP 含量的变化趋势如图 2 所示(图 2a 和图 2c 是在 B:AP=1:4 基础上部分替换 PVDF 得到的热值和燃烧效率结果, 图 2b 和图 2d 是在 B:AP=1:6 基础上部分替换 PVDF 得到的热值和燃烧效率结果)。B/AP/PVDF 体系热值随 AP 含量的增加先增大后减小, 因为随着 AP 含量增加, 体系中可释放氧含量增加, 便于硼充分燃烧; 但当 AP 含量过多, 体系中氧含量达到饱和, 且因为 AP 热值小于 PVDF 热值, 所以体系热值会部分下降。当 B:AP:PVDF 质量投料比为 15:53:7 时热值最高, 其最高燃烧热达 14.6 kJ·g⁻¹, 最高爆热达 9.2 kJ·g⁻¹; 同时当 B:AP:PVDF 质量投料比为 10:53:7 时燃烧效率也最高, 在氧气下最高燃烧效率达 91.4%, 在氩气下最高燃烧效率达 60.2%。此外, 通过 Gauss 方法^[24]拟合了体系燃烧热随硼基复合物中 AP 含量的变化曲线, 不同曲线 R²(COD) 为 0.9890、0.9579、0.9706 及 0.9816, 这些精度均大于 0.95, 拟合效果较好。所以在制备微纳米 B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF 复合物时选取热值最高的质量投料比 15:53:7 和燃烧效率

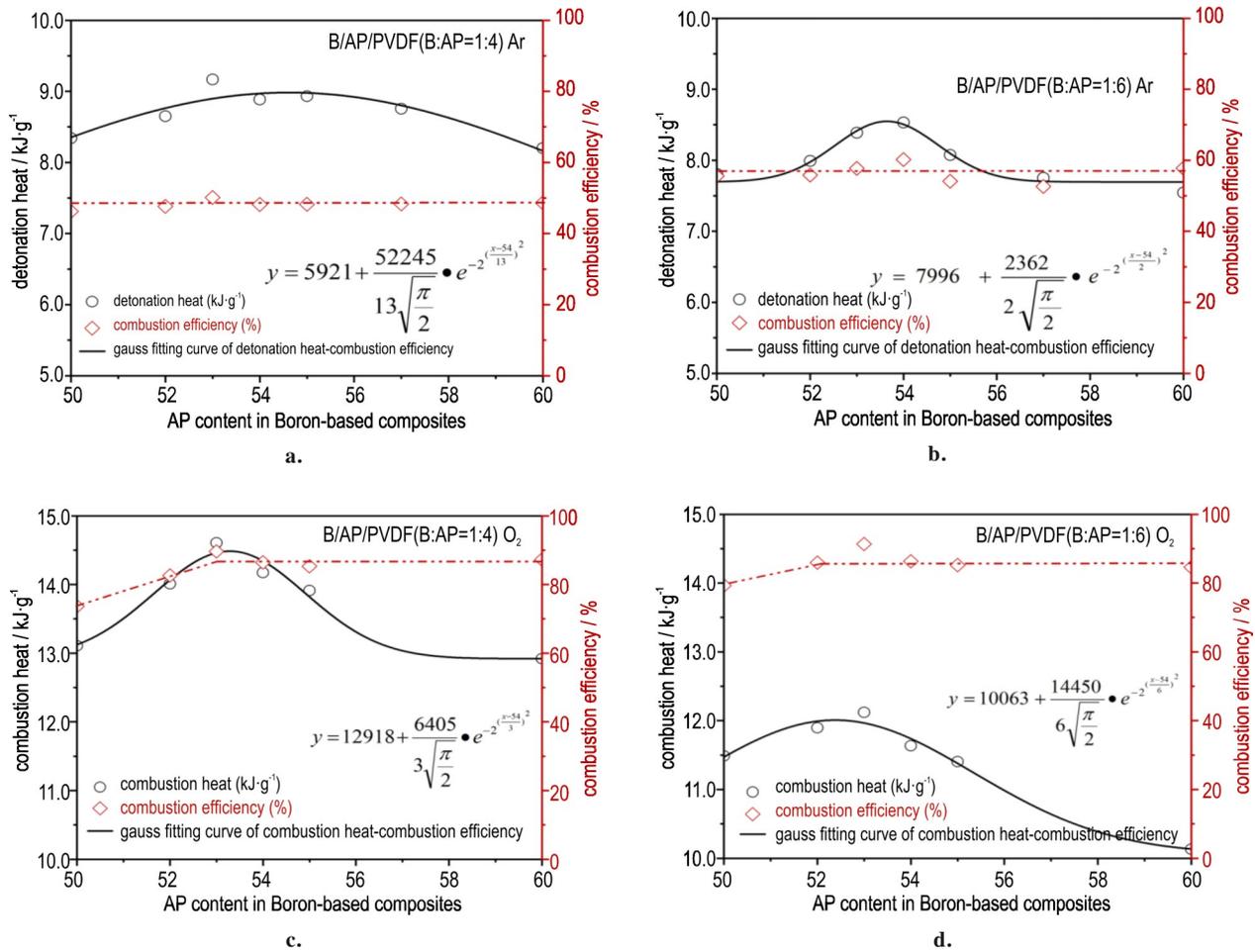


图2 热值和燃烧效率随B/AP/PVDF体系中AP含量变化的 Gauss 拟合图

Fig.2 Gauss fitting plot of calorific value and combustion efficiency with changes of AP content in B/AP/PVDF system

最高的质量投料比 10:53:7 进行制备实验。

2.2 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的能量性能

根据 2.1 中配方设计结果以 1.2.2 中制备方法对 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 和 nBHC_e 四种复合物进行制备,对所制备的 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物进行了热值测量,并计算了它们的燃烧效率,结果

如表 1 所示。如表 1 可见, μBHH_c 复合物最大爆热达 $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 最大燃烧热达 $14.6 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; μBHC_e 复合物在氧气中燃烧效率达 93.3%, 氩气中燃烧效率达 66.2%。 nBHH_c 复合物最大爆热达 $9.9 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 最大燃烧热达 $14.8 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; nBHC_e 复合物在氧气中燃烧效率达 97.2%, 氩气中燃烧效率达 68.9%。

表 1 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的热值

Table 1 Calorific value of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c , and nBHC_e

atmosphere	complex	mass calorific value / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	normalization / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	combustion Efficiency / %	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	volumetric calorific value / $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ar	μBHH_c	9.7	31.6	55.2	2.12	20.6
Ar	nBHH_c	9.9	32.2	56.1	2.11	20.8
O_2	μBHH_c	14.6	51.5	89.9	2.12	31.2
O_2	nBHH_c	14.8	52.3	91.3	2.11	31.3
Ar	μBHC_e	9.1	37.9	66.2	2.11	19.2
Ar	nBHC_e	9.3	39.5	68.9	2.10	19.5
O_2	μBHC_e	12.3	53.5	93.3	2.11	26.1
O_2	nBHC_e	12.6	55.7	97.2	2.10	26.5

2.3 原材料、 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的形貌结构

对原材料与制备的 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物进行形貌结构表征,结果如图3所示。从图3可看出,不同原材料形状各异。微米硼(图3a)的粒径在1~5 μm 之间,中值直径 D_{50} 为1.9 μm ,其形状为无定形;纳米硼(图3b)的粒径在100~300 nm之间,中值直径 D_{50} 为175 nm,其形状为准球形;Fe(图3c)以团聚体形式存在,团聚体粒径在1~9 μm 之间,中值直径 D_{50} 为2.6 μm ; Bi_2O_3 (图3d)为准球形结构,粒径在100~300 nm之间,中值直径 D_{50} 为224 nm;PVDF

(图3e~f)宏观(比例尺10~30 μm)以絮状物存在,微观(比例尺100 nm)以球形颗粒为主;AP(图3g~h)宏观(比例尺100 μm)成多面体状,微观(比例尺为1 μm)成片状。 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物(图3i~l)形状为类球形,多数复合物尺寸在500 nm~2 μm 之间,少数复合物尺寸达到10~20 μm ,且多数样品不存在孔洞。 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物的包覆效果好于 μBHH_c 及 μBHC_e 复合物,其尺寸更大,说明纳米硼与AP/PVDF体系适配性更好,界面接触效果增强了硼与AP/PVDF体系的传热,进而增强复合物的点火燃烧性能。

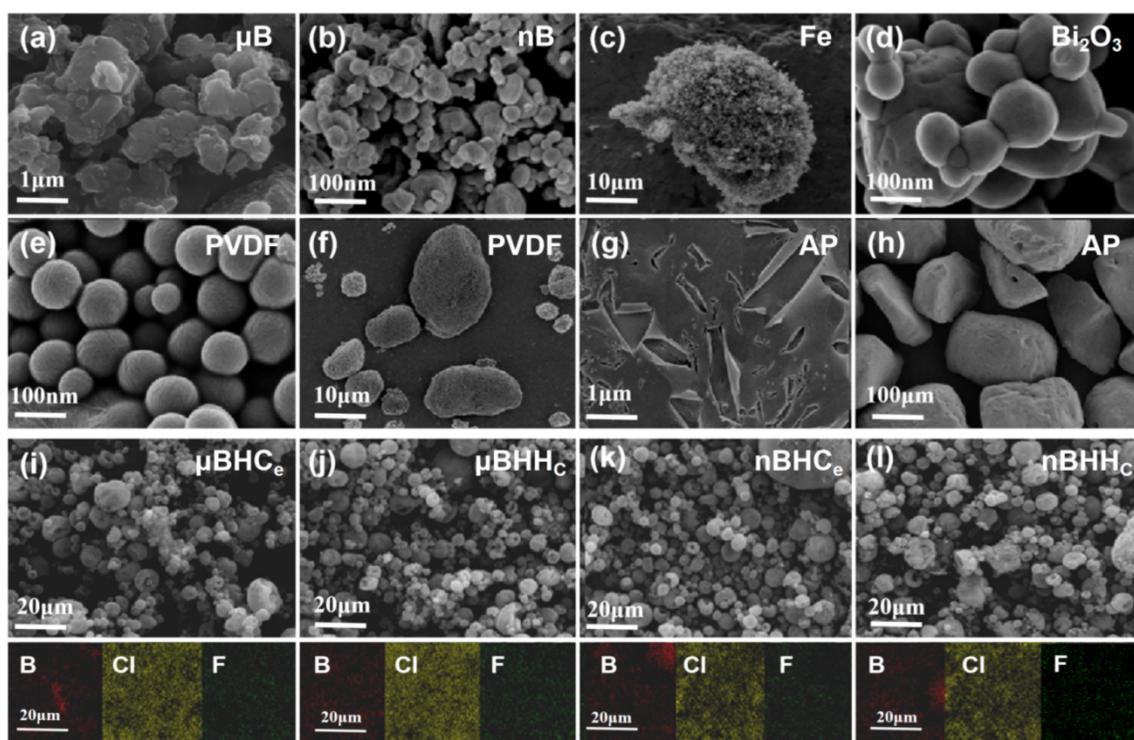


图3 原材料、 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物的SEM图

Fig.3 SEM images of raw materials and μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e composite

对制备的 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物(图3i~l)进行元素分析,发现B,Cl和F三种元素分布均匀。元素分析结果中B元素分布位置对应的是硼粉,Cl元素分布位置对应的是氧化剂AP,F元素分布位置对应的是PVDF。通过元素分析发现,硼与PVDF含量相似,AP含量远远多于硼及PVDF含量,这与投料量相对应。类球形复合物的内部为硼,外部包覆部分AP,PVDF均匀分布在类球体内部及表面,说明高能球磨联合喷雾干燥制备具有优异的包覆效果。

2.4 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的热反应活性

在空气中以升温速率10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 对 μBHH_c 、

μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物进行热反应性分析,其TG-DSC曲线如图4所示,同时其热分析特征参数如表2所示。

由图4可看出,随着温度的升高,4种复合物在空气中经历AP转晶(247~250 $^{\circ}\text{C}$)、AP低温分解(296~308 $^{\circ}\text{C}$)、AP高温分解(330~348 $^{\circ}\text{C}$)和改性硼氧化(纳米595~596 $^{\circ}\text{C}$ 、微米749~758 $^{\circ}\text{C}$)4个热反应阶段。AP转晶时,由斜方晶转变为立方晶,该反应为吸热过程且可逆。AP高低温分解时,低温分解约30%,高温全部分解,分解过程放出少量热量。低温分解阶段分解方程式为 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$,高温

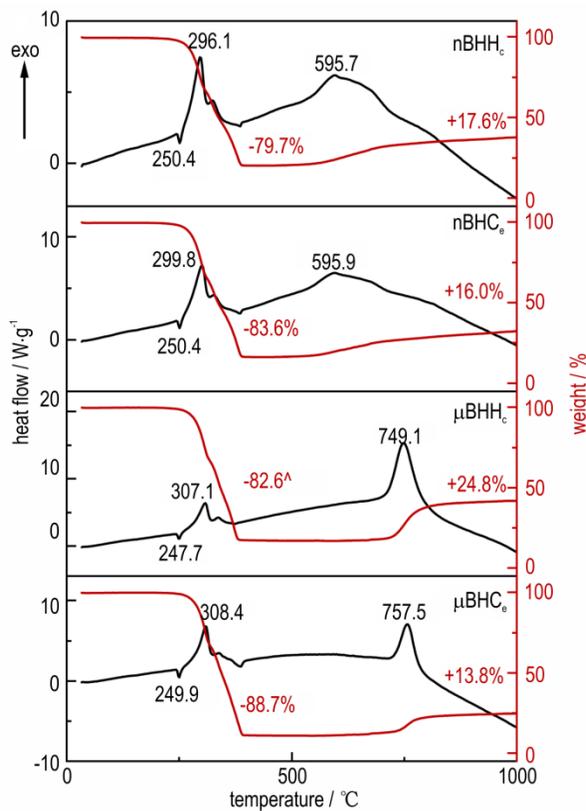


图4 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物在升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 空气条件下的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e in air at the heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

表2 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 空气条件下 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物的TG-DSC热分析特征参数

Table 2 TG-DSC thermal analysis characteristic parameters of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e in air at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Complex	$C_B / \%$	$W_{API} / \%$	$W_{Bg} / \%$	$T_{API} / ^\circ\text{C}$	$T_{API} / ^\circ\text{C}$	$T_{Aph} / ^\circ\text{C}$	$T_{Bo} / ^\circ\text{C}$	$H_f / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
μBHC_e	14.3	88.7	13.8	249.9	308.4	348.4	757.5	3.0
μBHH_c	20.0	82.6	24.8	247.7	307.1	342.3	749.1	3.5
nBHC_e	14.3	83.6	16.0	250.4	299.8	337.9	595.9	3.4
nBHH_c	20.0	79.7	17.6	250.4	296.1	330.5	595.7	3.7

Note: C_B means effective boron content, W_{API} means AP decomposition quality loss, W_{Bg} means boron oxidation weight gain, T_{API} means AP transition temperature, T_{API} means AP low-temperature decomposition temperature, T_{Aph} means AP high-temperature decomposition temperature, T_{Bo} means modified boron oxidation temperature, and H_f means heat release.

值得注意的是,这4种复合物AP分解质量损失均达到了80%左右,其中 μBHC_e 复合物质量损失最高达88.7%。结合文献[14]及不同材料对硼的作用机理发现:在AP分解时,伴随着PVDF分解、Fe和 Bi_2O_3 催化两个过程使复合物质量损失。具体表现为:(1)PVDF分子中的C-C键和C-H键会提前断裂,释放出HF, HF与硼表面的 B_2O_3 发生反应,进而形成气相的 BF_3 。(2) Fe和 Bi_2O_3 对以上反应起催化作用,导致硼粉表面更多的 B_2O_3 被反应或蒸发。所以前期质量损失包括AP

分解阶段方程式为 $2\text{NH}_4\text{ClO}_4=\text{Cl}_2+2\text{NO}+\text{O}_2+4\text{H}_2\text{O}$,除了以上产物,在低温分解阶段还会产生 ClO_2 、 HCl 、 N_2 等产物,高温分解还有 NO_2 、 HCl 等产物出现。复合物氧化时,复合物中的硼与AP分解及空气中的氧气发生反应生成 B_2O_3 (反应方程式: $4\text{B}+3\text{O}_2=2\text{B}_2\text{O}_3$),该反应放出大量热量,并决定不同复合物的总放热量。

表2总结了4种复合物在升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 空气条件下TG~DSC热分析特征参数,其中 μBHH_c 和 μBHC_e 复合物中AP低温分解集中在 $307\sim 308^\circ\text{C}$ 左右,硼氧化阶段的氧化温度集中在 $750\sim 760^\circ\text{C}$ 左右; nBHH_c 和 nBHC_e 复合物中AP低温分解集中在 $295\sim 300^\circ\text{C}$ 左右,硼氧化阶段的氧化温度集中在 $595\sim 600^\circ\text{C}$ 左右。 nBHH_c 和 nBHC_e 复合物活性较 μBHH_c 和 μBHC_e 高。 μBHH_c 和 nBHH_c 复合物较 μBHC_e 和 nBHC_e 在AP分解阶段质量损失少,在改性硼氧化阶段增重多,是因为 μBHH_c 和 nBHH_c 复合物有效硼占比高的缘故。 nBHH_c 复合物放热最高为 $3.7\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, μBHC_e 复合物放热最低为 $3.0\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,与此同时 μBHH_c 复合物放热 $3.5\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, nBHC_e 复合物放热 $3.4\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 μBHH_c 和 nBHH_c 复合物放热比 μBHC_e 和 nBHC_e 复合物高,这与2.2节所得到的结论一致。

分解、PVDF分解、 B_2O_3 被反应或蒸发3个过程。

2.5 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的点火燃烧性能

2.5.1 激光点火性能

利用1.3节介绍的思路和方法对 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物的点火性能进行探究,4种复合物的光谱强度变化趋势如图5所示,其中X轴为波长,Y轴为光谱强度,Z轴为点火过程中所拍单独光谱图的序列号,每100张光谱图间隔1ms。由图5a~d

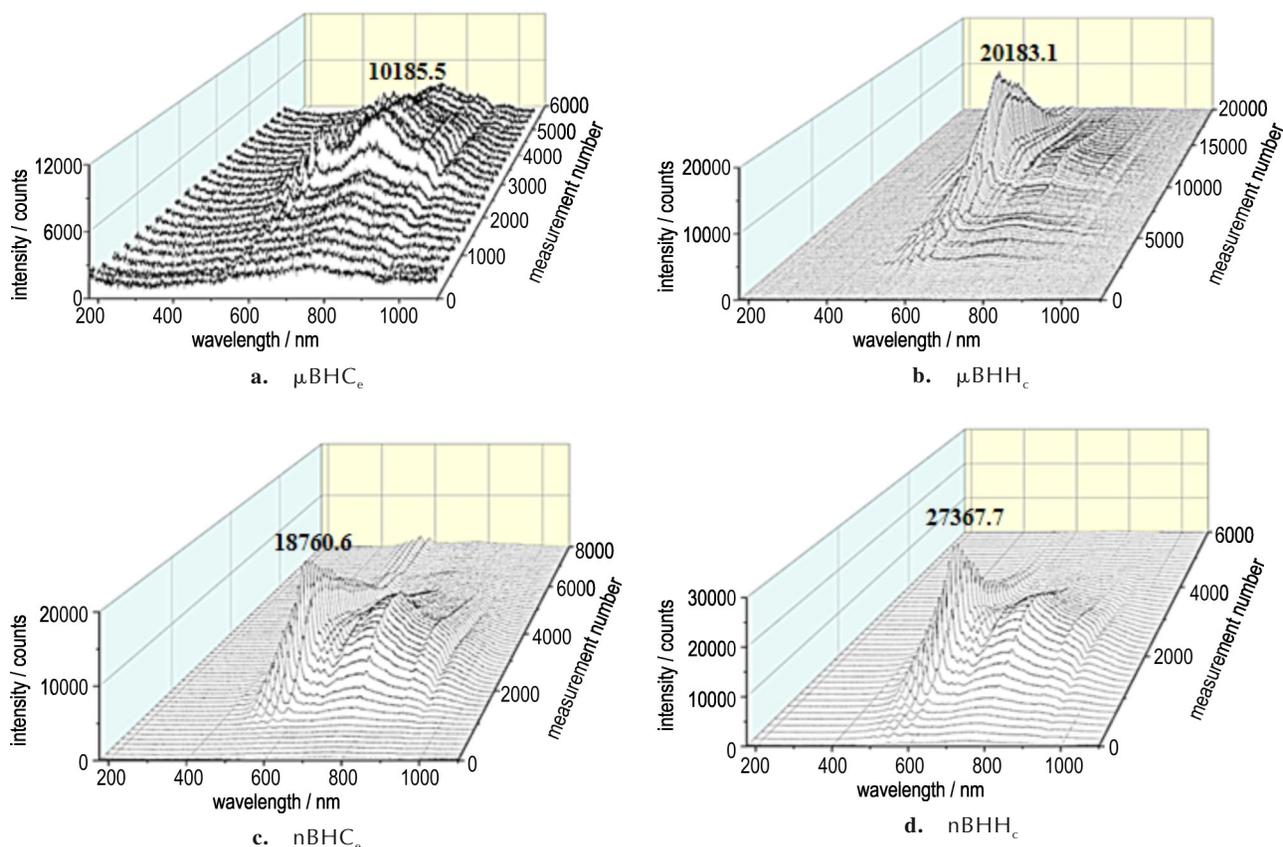


图5 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物光谱强度趋势图

Fig.5 Trend of spectral intensity of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e

发现,各类复合物光谱强度随序列增加先增大后减小,最高光谱强度在10000~30000之间。不同复合物最大光谱强度较高的主要因素是AP复合。激光点火时由于加热速率较高,AP能量可瞬间释放出来加热硼颗粒,同时其分解产生的氧也有助于硼点火燃烧。在4种复合物中, μBHC_e (图5a)的最大光谱强度仅为10185.5,而 nBHH_c (图5d)的最大光谱强度达27367.7, μBHH_c (图5b)和 nBHC_e (图5c)的最大光谱强度分别为20183.1和18760.6。 μBHH_c 和 nBHH_c 复合物较 μBHC_e 和 nBHC_e 最大光谱强度高,是因为 μBHH_c 和 nBHH_c 复合物有效硼含量更多并与AP接触更充分,硼与AP的复合比例更有利于复合物高效率点火燃烧。同比例下纳米硼基复合物较微米硼基复合物最大光谱强度高,是因为纳米硼基复合物比表面积更大,点火燃烧反应位点更多。

4种复合物最大辐射位置处200~1100 nm之间的光谱如图6a所示,其中BO特征峰为432 nm,BO₂特征峰位于518.9 nm和547.1 nm处。此外,由于硼存在杂质,还检测到589 nm处钠和767 nm处钾。

BO₂峰辐射度随点火时间的关系如图6b所示, μBHC_e 的点火延迟仅为39ms,而 nBHH_c 的点火延迟达26 ms, μBHH_c 和 nBHC_e 的点火延迟分别为28 ms和37 ms。4种复合物点火延迟变化趋势与最大光谱强度变化趋势相似,在此不再赘述分析。

2.5.2 火焰结构及传播特性

利用燃烧诊断法对 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物进行火焰结构及传播特性燃烧探究实验,4种复合物燃烧过程如图7所示。

由图7可看出,4种复合物都发出独特的绿色火焰,这与硼燃烧发出的BO₂光谱相对应,说明硼是参与燃烧反应的主要成分。不同硼基复合物的燃烧过程大致可分为3个阶段:燃烧增长阶段、燃烧持续阶段和燃烧衰减阶段。由于燃烧持续阶段火焰曝光过度,在此只列出硼基复合物燃烧增长阶段和燃烧衰减阶段火焰结构拍摄图。在燃烧增长阶段,火焰从微弱的黄色火苗渐增大为剧烈的黄绿色火焰;在燃烧持续阶段,燃烧反应持续进行,释放大量气体,火焰随着气体向上扩散,形成类似蘑菇云的火

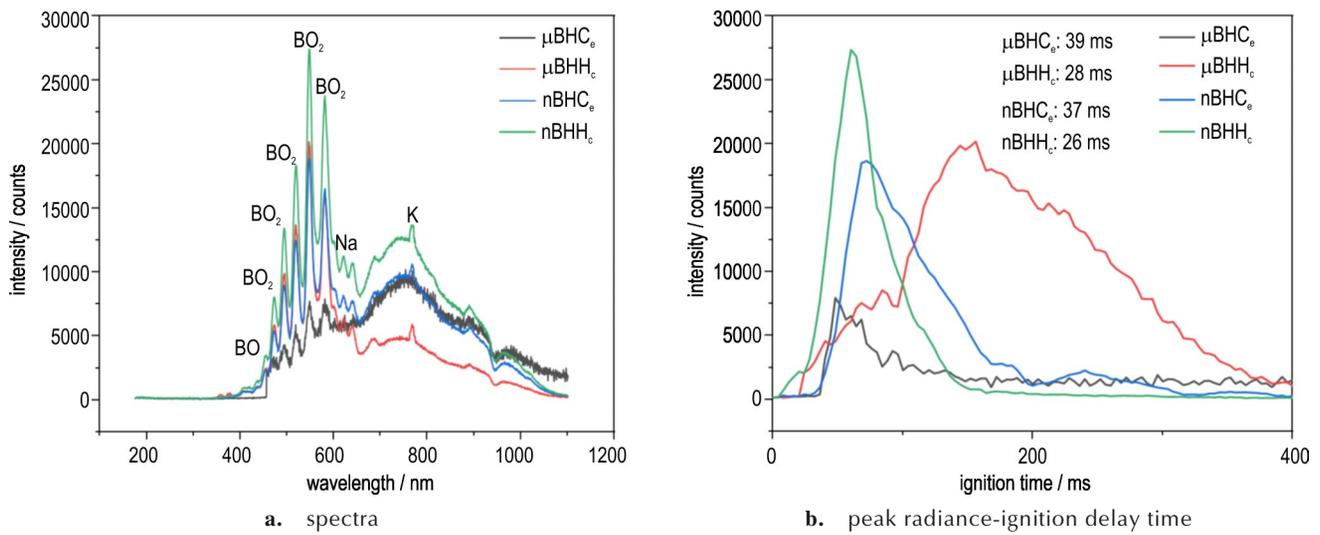


图6 μBHHc 、 μBHCe 、 nBHHc 及 nBHCe 复合物最大辐射处200~1100 nm光谱和 μBHHc 、 μBHCe 、 nBHHc 及 nBHCe 复合物 BO_2 峰辐射度随点火延迟的关系

Fig. 6 Spectra of the maximum radiation at 200–1100 nm for μBHHc , μBHCe , nBHHc and nBHCe composite, and relationship between peak radiance of BO_2 and ignition delay time for μBHHc , μBHCe , nBHHc and nBHCe composite

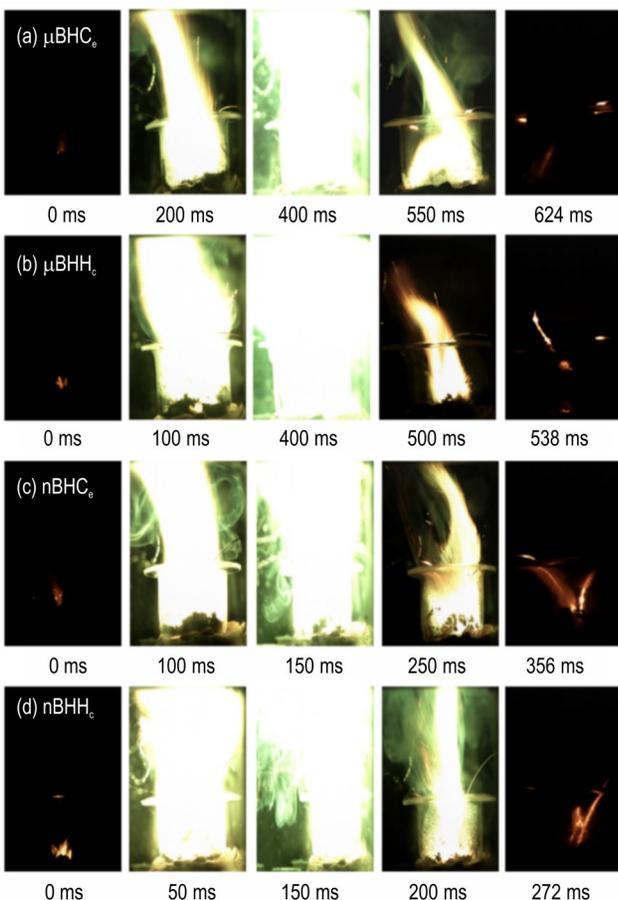


图7 μBHHc 、 μBHCe 、 nBHHc 及 nBHCe 复合物高速相机拍摄图

Fig. 7 High speed camera captures images of flame structures of μBHHc , μBHCe , nBHHc and nBHCe composite

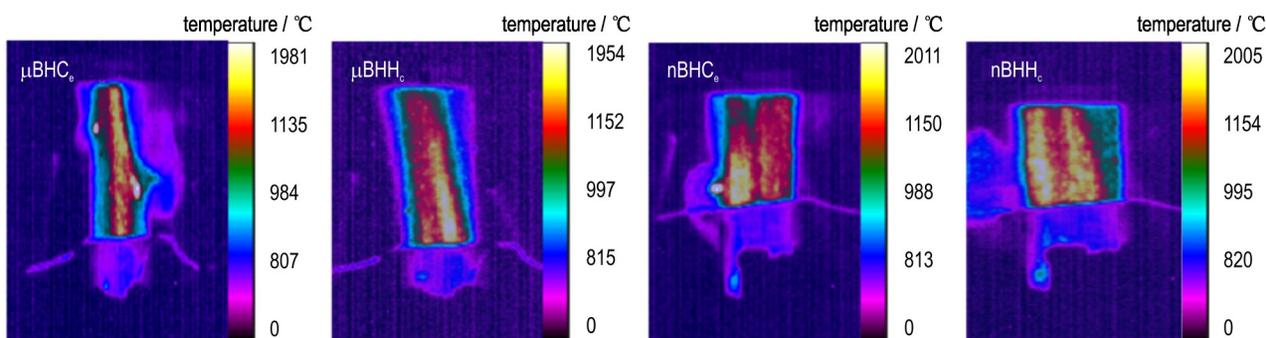
焰簇。由于坩埚下方压有橡皮泥,在燃烧持续阶段可明显观察到橡皮泥被不断压制;在燃烧衰减阶段,火焰逐渐燃尽,剩余的固体颗粒在点火平台上缓慢燃烧,直至熄灭(图7中每种硼基复合物最后发光均为点火丝发光)。 μBHCe 和 μBHHc (图7a~b)在约400 ms时火焰达到最大, μBHCe (图7a)在624 ms时熄灭, μBHHc (图7b)在538 ms时熄灭。 nBHCe 和 nBHHc 在约150 ms时火焰达到最大(图7c~d), nBHCe (图7c)在356 ms时熄灭, nBHHc (图7d)在272 ms时熄灭。表3记录了不同硼基复合物的总燃烧时间,并计算了质量燃速。在这些复合物中, nBHHc 的质量燃速最高,达 $1.84 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$; μBHCe 的质量燃速最低仅为 $0.80 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 。 μBHHc 和 nBHHc 复合物较 μBHCe 和 nBHCe 质量燃速快,这与2.4.1节中 μBHHc 和 nBHHc 复合物最大光谱强度高、点火延迟短的原因相同。

除此之外,利用红外摄像机获得了4种复合物达到最高燃烧温度时的燃烧波结构,结果如图8所示。从图8的数据结果可以初步判断所有样品表面温度分布的相对差异。由于辐射参数很难准确获取,实际温度可能会有部分差异,但这些数值对于系统地比较四种复合物的燃烧性能具有重要意义。4种复合物的最高燃温在 $1954\sim 2011 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,其中 nBHHc 和 nBHCe 复合物的最高燃温(nBHCe $2011 \text{ }^\circ\text{C}$, nBHHc $2005 \text{ }^\circ\text{C}$)较 μBHCe 和 μBHHc 复合物(μBHCe $1981 \text{ }^\circ\text{C}$, μBHHc

表3 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物燃烧特征参数Table 4 Combustion characteristic parameters of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e composite

complex	flame growth time / ms	duration of combustion / ms	flame attenuation time / ms	total combustion time / ms	mass burning rate / $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$
μBHC_e	280(44.3%)	228(36.1%)	124(19.6%)	624	0.80
μBHH_c	212(39.4%)	260(48.3%)	66(12.3%)	538	0.93
nBHC_e	100(27.8%)	96(26.7%)	164(45.5%)	356	1.40
nBHH_c	72(26.5%)	84(30.9%)	116(42.6%)	272	1.84

Note: The flame growth time is defined as the time from the appearance of the flame to the formation of the mushroom cloud flame cluster. The duration of combustion is defined as the duration of the mushroom cloud flame. The flame decay time is defined as the time from the weakening of the mushroom cloud flame to the disappearance of the flame. The mass burning rate is defined as the mass of B-based fuel divided by the total combustion time of B-based composite, the percentage in parentheses refers to the percentage of this time to the total combustion time.

图8 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物达到最高温度时红外拍摄图Fig.8 Infrared images of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e when the composites reach their highest temperature

1954 °C)高,说明颗粒细化可以提升硼、氧化剂及金属的接触面积,进而对点火燃烧有益。 μBHC_e 的最高燃温(1981 °C)和 nBHC_e 的最高燃温(2011 °C)分别高于 μBHH_c (1954 °C)和 nBHH_c (2005 °C),说明将更多的AP包覆到复合物中使硼与氧化剂(AP和PVDF)接触更加紧密,增强复合物内部传热,进而使复合物温度升高。

2.6 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 的凝聚相燃烧产物

2.6.1 产物的形貌结构

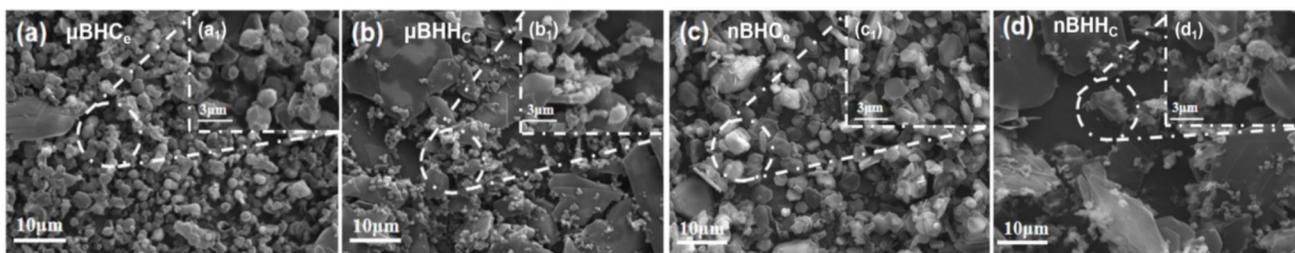
μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物凝聚相燃烧产物(CCPs)的显微镜照片如图9所示。由图9可以看出,4种复合物CCPs粒径在5~20 μm 之间,通常由粒径为5~10 μm 的球体和10~20 μm 的片状产物

构成。 μBHH_c (图9b)和 nBHH_c (图9d)的CCPs片状产物较 μBHC_e (图9a)和 nBHC_e (图9c)更多,团聚更明显。由圆圈内小图9(a₁~d₁)发现,这4种复合物CCPs中球状产物均匀分布在片状产物表面上,球状产物表面还存在部分絮状产物,各类复合物CCPs形状复杂。

2.6.2 产物的物相组成

μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物燃烧产物的凝聚相燃烧产物(CCPs)的物相组成如图10所示。

由图10可发现:4种复合物CCPs物相组成相似,主要由 B_2O_3 、 B_4C 及少量未完全燃烧的硼组成。位于14.5°及28.0°处的 B_2O_3 衍射峰峰值较大^[32],位于

图9 μBHH_c 、 μBHC_e 、 nBHH_c 及 nBHC_e 复合物燃烧产物的显微镜照片Fig.9 Microscopic photos on the combustion products of μBHH_c , μBHC_e , nBHH_c and nBHC_e composite

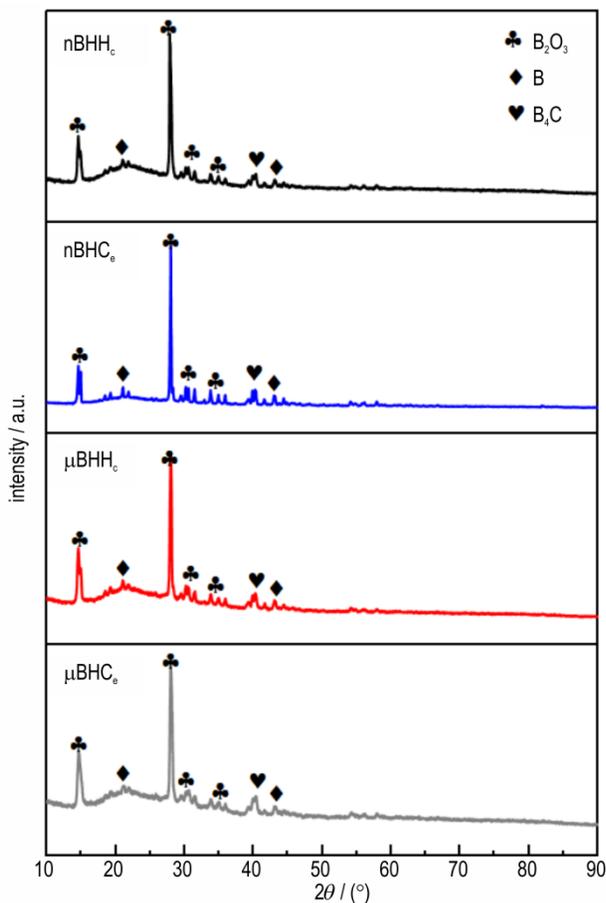
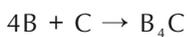
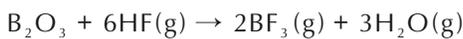
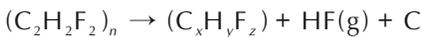


图 10 μBHHc 、 μBHCe 、 nBHHc 及 nBHCe 复合物燃烧产物的显微照片

Fig. 10 Microscopic photos on the combustion products of μBHHc , μBHCe , nBHHc and nBHCe composite

21.0°处的硼衍射峰峰值较小,证明不同复合物均高效率燃烧。除了硼和 B_2O_3 ,在 CCPs 中还检测出了 B_4C , 以此推测这 4 种复合物燃烧可能发生的反应如下^[7,24]:



在这 4 种复合物中,AP 分解产生 N_2 , H_2O , Cl_2 和 O_2 等气体, PVDF 分解产生气态 HF 和固态 C。HF 与硼表面氧化膜 B_2O_3 反应生成气态 BF_3 和 H_2O , 因此,覆盖在硼表面的氧化膜很容易被去除,便于硼与氧直接接触。当硼表面的氧化膜除去后,裸露的硼会与 PVDF 分解产生的碳和体系中的氧发生反应,硼与碳反应生成 B_4C ^[7], 硼与氧反应生成 B_2O_3 , 两者存在竞争关系。 B_4C 出现表明硼与碳反应,相应与氧反应的硼就减少,所以 B_4C 的出现对硼燃烧没有明显益处。

3 结论

以微纳米硼、AP、PVDF、Fe、 Bi_2O_3 为原材料,采用高能球磨与喷雾干燥相结合的工艺,成功制备了 4 种微纳米 B-Fe- Bi_2O_3 @AP/PVDF 复合物,根据其高热值和高燃烧效率的特点将 4 种复合物命名为 μBHHc 、 μBHCe 、 nBHHc 及 nBHCe , 并对其形貌结构、热反应性、点火延迟、质量燃速和凝聚相产物进行了表征分析。主要研究结论如下:

(1) 当 B-Fe- Bi_2O_3 /AP/PVDF 质量配比为 15:53:7 时,其热值最高;质量配比为 10:53:7 时,其燃烧效率最高。 μBHHc 复合物最大爆热达 $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 最大燃烧热达 $14.6 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; μBHCe 复合物在氧气中燃烧效率达 93.3%, 氩气中燃烧效率达 66.2%。 nBHHc 复合物最大爆热达 $9.9 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 最大燃烧热达 $14.8 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; nBHCe 复合物在氧气中燃烧效率达 97.2%, 氩气中燃烧效率达 68.9%。

(2) μBHHc 和 μBHCe 复合物氧化温度集中在 $750\sim 760 \text{ }^\circ\text{C}$, AP 的低温分解峰集中在 $307\sim 308 \text{ }^\circ\text{C}$; nBHHc 和 nBHCe 复合物氧化温度集中在 $595\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, AP 的低温分解峰集中在 $295\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 nBHHc 和 nBHCe 复合物热反应活性较 μBHHc 和 μBHCe 复合物高。

(3) 4 种硼基复合物的最高燃烧温度在 $1954\sim 2011 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,其中 nBHHc 复合物的点火延迟最短 (26 ms), 且质量燃速最高 ($1.84 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$); μBHCe 复合物的点火延迟最长 (39 ms), 质量燃速也最低 ($0.80 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$)。

(4) 4 种硼基复合物燃烧产物主要由 B_2O_3 、 B_4C 及少量未完全燃烧的硼组成,其形貌包含 $5\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 的球体及 $10\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 的片状产物。

参考文献:

- [1] LIU D, XIA Z, HUANG L, et al. Boron particle combustion in solid rocket ramjets [J]. *Journal of Aerospace Engineering*, 2014, 28(4): 04014112.
- [2] 鲍福廷, 黄熙君, 张振鹏. 固体火箭冲压组合发动机 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2006.
BAO Fu-ting, HUANG Xin-jun, ZHANG Zhen-peng Integral Solid Propellant Ramjet Rocket Motor [M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 2006.
- [3] PANG W, RICHAND A.Y, DELUCA L.T, et al. Boron based composite energetic materials (B-CEMs): Preparation, combustion and applications [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 93: 101038.
- [4] LIU R, YANG D, XIONG K, et al. Fabrication and characterization of multi-scale coated boron powders with improved combustion performance: A brief review [J]. *Defence Technology*, 2024, 31: 27-40.

- [5] YANG D, LIU R, LI W, et al. Recent advances on the preparation and combustion performances of boron-based alloy fuels [J]. *Fuel*, 2023, 342:127855.
- [6] LIU Y, WANG Y, LIU Y, et al. High calorific values boron powder: Ignition and combustion mechanism, surface modification strategies and properties [J]. *Molecules*, 2023, 28: 3209.
- [7] YAN L, ZHU B, CHEM J, et al. Study on nano-boron particles modified by PVDF to enhance the combustion characteristics [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 248:112556.
- [8] WANG J, MAO Y, CHEN J, et al. Surface engineering boron/graphite fluoride composite with enhanced ignition and combustion performances[J]. *Fuel*, 2022, 323:124374.
- [9] HU Y, WANG X, ZHANG J, et al. Encapsulated boron-based energetic spherical composites with improved reaction efficiency and combustion performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134478.
- [10] 王英红, 李葆萱, 胡松启, 等. AP粒度和包覆层对硼燃烧的影响[J]. 固体火箭技术, 2004(01):50-52+68.
WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, HU Song-qi, et al. Effect of AP particle size and coating on combustion of boron[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004(01): 50-52+68.
- [11] 杨君龙. 硼/铝、硼/镁复合材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
YANG Jun-long. The Preparation and Properties of Boron/Aluminum and Boron/Magnesium Compound Materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [12] 陈冰虹, 刘建忠, 梁导伦, 等. 硼粉的包覆机理及工艺研究进展[J]. 火炸药学报, 2016, 39(5): 13-21.
CHEN Bing-hong, LIU Jian-zhong, LIANG Dao-lun, et al. Effect of oxidant coating boron particle on the ignition and combustion characteristics of boron-based propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(5):13-21.
- [13] KEERTHI V, NIE H, PISHARATH S, et al. Combustion characteristics of fluoropolymer coated boron powders[J]. *Combustion Science and Technology*, 2020:1-16.
- [14] CHENG L, HUANG C, YANG Y, et al. Preparation and combustion performance of B/PVDF/Al composite microspheres [C]//North American Thermal Analysis Society conference, 2019, 45:657-664.
- [15] BROWN R.C., KOLB C.E., YETTER R.A., et al. Kinetic modeling and sensitivity analysis for B/H/O/C/F combination systems[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 101: 221-238.
- [16] ZHU L, ZHU B, ZHAO X, et al. Using polyvinylidene fluoride to improve ignition and combustion of micron-sized boron powder by fluorination reaction [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2023, 10: 64-76.
- [17] 席剑飞. 硼颗粒点火燃烧促进方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
XI Jian-fei. Research on promotion methods of boron particles ignition and combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [18] 庞维强. 硼团聚技术及其在富燃推进剂中的应用研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
PANG Wei-qiang The Technology of Aggregated Boron and Its Application in the Fuel-rich Solid Propellant[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [19] 魏青, 李葆萱, 郇红勤. AP包覆硼对富燃推进剂药浆流变特性的影响[J]. 推进技术, 2003, 24(5):467-469.
WEI Qing, LI Bao-xuan, TAI Hong-qin. Effect of boron coated with AP on the rheological properties of slurry of fuel rich propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5): 467-469.
- [20] KERRI-LEE Chintersingh, MIRKO Schoenitz, EDWARD L. Dreizin. Boron doped with iron: Preparation and combustion in air[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 200:286-295.
- [21] 杨洪涛. 高活性硼粉复合物的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
YANG Hong-tao. Preparation and Reactivity of Highly Active Boron Composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [22] CHENG L, YANG H, MAJEED M.A, et al. B/Metal composites' thermochemical properties and their effect on the performance of an ammonium perchlorate propellant[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 39:344-360.
- [23] XI J, LIU J, YANG W, et al. Metal oxides as catalysts for boron oxidation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2014, 30(1):47-53.
- [24] CHEN S W, TANG DY, ZHANG XX, et al. Enhancing the combustion performance of metastable Al@AP/PVDF nano-composites by doping with graphene oxide [J]. *Engineering*, 2020, 9:1019-1027.
- [25] 王帅中. 催化型核壳 Al@PVDF/AP 的制备及性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2022.
WANG Shuai-zhong. Preparation and Performance of Core-shell Al@PVDF/AP Containing Catalysts [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2022.
- [26] WANG S Z, HUANG B B, CHEN S W, et al. High energy core-shell Al@PVDF/AP composites with enhanced combustion efficiency by doping of graphene-based carbonylhydrazide complexes as catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 330:125592.
- [27] 杨素兰. 过渡金属表面修饰铝粉反应活性调控及释能机理研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2023.
YANG Su-lan. Study on the reactivity and energy release mechanisms of transition metals coated Al [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2023.
- [28] HE W, LIU P J, HE G Q, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): Preparations and characterizations[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30:1706293.
- [29] MA X X, LI Y X, Hussain I, et al. Core-shell structured nano-energetic materials: preparation and fundamental properties[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2001291.
- [30] 吕杰尧. 铝/氧化剂界面修饰对推进剂燃烧性能影响研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2021.
LYU Jie-yao. The Effects of Interfacial Modification for Aluminum/Oxidizers on Combustion Performance of Propellants [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2021.
- [31] 何伟. 反应界面调控型铝基复合燃料的制备及应用研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2020.
HE W. Preparation and Evaluation of Aluminum-based Composite Fuels with Tunable Reactive Interfaces [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2021.
- [32] LIANG D L, LIU J Z, XIAO J W, et al. Energy release properties of amorphous boron and boron-based propellant primary combustion products [J]. *Acta Astronautica*, 2015, 112: 182-191.

Preparation and Properties of Halogenated Oxidant Coated Modified Boron with High Combustion Efficiency

LIU Rui, YANG Dan-feng, ZHANG Yun-long, NIE Hong-qi, YAN Qi-long

(National Key Laboratory of Solid Rocket Propulsion, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to improve the ignition and combustion performance of boron powder, four kinds of micro- and nano B-Fe-Bi₂O₃@AP/PVDF composite were prepared by high-energy ball milling combined with spray drying method. According to their high calorific value and high combustion efficiency, four composite were named as μ BHH_c, μ BHC_e, nBHH_c and nBHC_e. Their morphology, thermal reactivity, ignition delay time, mass burning rate and condensed phase combustion products were characterized and analyzed. The results show that the maximum calorific value of μ BHH_c and μ BHC_e composite in argon is 9.7 kJ·g⁻¹, and the maximum combustion efficiency in argon is 66.2%. The maximum calorific value in oxygen is 14.6 kJ·g⁻¹, the maximum combustion efficiency in oxygen is 93.3%, and the oxidation peak temperature is between 750 °C and 760 °C. The maximum calorific value of nBHH_c and nBHC_e composite in argon is 9.9 kJ·g⁻¹, and the maximum combustion efficiency in argon is 68.9%. The maximum calorific value in oxygen is 14.8 kJ·g⁻¹, the maximum combustion efficiency in oxygen is 97.2%, and the oxidation peak temperature is between 595 °C and 600 °C. The highest combustion temperature of all kinds of composite is between 1954 °C and 2011 °C. The ignition delay time of nBHH_c composite is the shortest (26 ms), while the mass burning rate is the highest (1.84 g·s⁻¹). The μ BHC_e composite has the longest ignition delay time (39 ms) and the lowest mass burning rate (0.80 g·s⁻¹). The condensed phase combustion products of various composites are mainly composed of B₂O₃, B₄C and a small amount of incompletely burned boron. The morphology of condensed phase combustion products includes 5–10 μm spheres and 10–20 μm flakes.

Key words: boron powder modification; interface modification; integrated design of fuel and oxidizer; ignition and combustion performance

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024062

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. U2030202)

(责编:姜梅)