

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-10

表面改性硼及其复合粉的制备和性能

伍俊英, 王健宇, 刘新航, 胡良, 尚伊平, 刘丹阳, 陈朗

(北京理工大学爆炸科学与安全防护全国重点实验室, 北京 100081)

摘要: 硼粉凭借较高的质量热值、体积热值以及洁净的燃烧产物, 常被用作含能材料中的可燃剂, 然而硼粉表面的氧化层使得硼粉存在点火困难且燃烧效率低的问题。为了改善硼粉的点火及燃烧性能, 研究利用氧化硼在乙腈溶剂中易溶解的特性, 以热乙腈为控制剂湿法球磨硼粉, 去除其表面氧化膜得到活性较高的预处理硼粉; 再以乙腈-正己烷为双控制剂, 将预处理后的硼粉与高活性金属铝进行二次球磨, 最终制备出硼表面活化的硼铝复合粉, 并对硼及复合粉的形貌特征、热重、点火与燃烧特性进行了研究。结果表明: 经过热乙腈的预处理后, 硼粉表面氧化硼的含量降低, 在空气中加热时更容易与氧气反应, 质量增加百分数比未处理的硼粉多 25.6%; 使用热乙腈预处理后的硼铝复合粉, 表面氧化硼的含量降低, 活性硼含量升高, 点火燃烧性能显著改善, 其中经过乙腈预处理的硼铝质量比例为 60/40 的复合粉在空气中加热质量增加 93%, 低加热速率下点火温度为 738.1 °C, 颗粒燃烧时间为 11.2 ms。

关键词: 硼粉; 铝粉; 预处理; 点火; 燃烧

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024290

0 引言

含能材料是一类含有爆炸性基团的化合物或含有氧化剂与可燃物、能独立进行化学反应并输出能量的混合物。为了提高含能材料的能量密度, 常向其中加入能量较高的金属/非金属燃料, 如镁、铝、硼^[1-3]。相比于镁、铝等金属, 硼粉具有较高的质量热值和体积热值, 且燃烧产物污染小, 这些优势使得硼粉成为十分具有应用潜力的可燃剂^[4-5]。但硼粉很容易与环境中的氧气和水分等反应形成低熔点、高沸点、难以挥发的 B₂O₃ 氧化膜, 且氧化膜会随燃烧反应的进行不断加厚, 从而阻止硼的进一步燃烧^[6]。同时硼粉燃烧时易结块, 点火性能、燃烧性能及工艺性能相对较差^[7-8], 在一定程度上限制了其在含能材料中的应用。为了解决硼粉点火困难和燃烧效率低的问题, 促进硼粉在含能材料中的广泛应用, 国内外研究者进行了大量研究, 目

前最常用的方式有两类, 一类方法是通过使用不同添加剂来对硼粉点火燃烧过程中的一种或多种不利条件进行针对性的改善: 向硼粉中添加活性金属(如 Al^[9-11]、Mg^[12-13])可以提高其总放热量和反应效率; 向硼粉中添加 Mo 和 MoO₃ 可以提高其总放热量、燃烧效率及燃速^[14]; 向硼粉中添加 Bi₂O₃-CuO 二组元添加剂可以提高其燃速^[15], 其中 Bi₂O₃ 是促进硼低温氧化和点火的最有效添加剂^[16-17]; 向硼粉中添加过渡金属(如 Fe、Co、Ni、Zr、Hf、Ti 等)可以改善硼的点火与燃烧性能^[18-19], 其中 Hf 的加入可提升硼粉的燃速^[18], Ti 的加入可显著缩短硼粉的点火延迟时间^[20]; 一些含氟材料(如 LiF^[21]、含氟聚合物^[22])或氧化剂(如高氯酸铵^[23]、叠氮缩水甘油醚^[24]、硝基胍^[25])的包覆能够改善硼颗粒的燃烧环境、缩短点火延迟时间、提高燃烧速率。另一类方法是利用化学反应或者直接溶解法来去除硼粉表层氧化膜, 从而提高活性硼含量: 比如用超声波将质量分数为 95% 的硼粉在乙腈中分散后进行搅拌, 减少硼表面氧化层的厚度, 提高活性硼比例, 从而缩短点火延迟^[26]。可见, 硼粉改性有利于改善其点火燃烧性能。

为进一步提高硼粉的活性, 改善其点火燃烧性能, 在仅采用单一方法对硼进行改性的基础上, 本研究先

收稿日期: 2024-11-25; 修回日期: 2025-01-13

网络出版日期: 2025-03-12

作者简介: 伍俊英(1977-), 女, 副教授, 主要从事含能材料、火工品、多尺度计算等研究。e-mail: wjy1312@bit.edu.cn

通信联系人: 伍俊英(1977-), 女, 副教授, 主要从事含能材料、火工品、多尺度计算等研究。e-mail: wjy1312@bit.edu.cn

引用本文: 伍俊英, 王健宇, 刘新航, 等. 表面改性硼及其复合粉的制备和性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024290.

WU Jun-ying, WANG Jian-yu, LIU Xin-hang, et al. Preparation and properties of surface-modified boron and its composite powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024290.

利用乙腈去除硼粉表面的氧化层,再采取双控制剂-球磨法来制备硼铝复合粉,对所得硼铝复合粉进行形貌表征、点火实验与燃烧实验。研究乙腈预处理对硼粉表面氧化层的去除效果和乙腈预处理、铝粉含量对硼粉以及硼铝复合粉热重、点火与燃烧特性的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料及试剂:无定形硼粉(纯度98%,粒径 $<5\ \mu\text{m}$)、铝粉(粒径 $1\ \mu\text{m}$)、乙腈(色谱级,纯度99.9%)、正己烷(Q/CYTGJ 013-2011),以上原料及试剂均由上海迈瑞尔化学技术有限公司提供。其中乙腈和正己烷可按体积比1:3配置出制备硼铝复合粉所需的过程控制剂。

仪器:PMQ4L全方位行星式球磨机,中国卓的仪器设备(上海)有限公司;NETZSCH TG 209F1热重分析仪,德国NETZSCH公司;G300扫描电镜,德国Carl Zeiss AG公司;FDR-AX700索尼高速摄像机,中国索尼公司;Omega OS-4000红外测温仪,温度覆盖范围为 $240\sim 1500\ ^\circ\text{C}$ ($240\ ^\circ\text{C}$ 以下都直接默认为 $240\ ^\circ\text{C}$),中国DwyerOmega公司。

1.2 硼铝复合粉样品的制备

实验时,先将硼粉和乙腈按质量比1:3混合后进行球磨预处理,然后分别将经乙腈预处理的硼粉(boron-treated)和未经乙腈预处理的硼粉(boron-untreated)与铝粉按照不同质量比混合,制备出不同组分的硼铝复合粉(硼铝混合粉与过程控制剂质量比为1:6)。表1给出了不同硼铝复合粉的编号及

表1 不同硼铝复合粉的配方组成

Table 1 Formulations of different boron and aluminum composite powders

sample	$w_{\text{Al}} / \%$	$w_{\text{B}} / \%$
10Al/90B-treated	10	90
10Al/90B-untreated	10	90
20Al/80B-treated	20	80
20Al/80B-untreated	20	80
30Al/70B-treated	30	70
30Al/70B-untreated	30	70
40Al/60B-treated	40	60
40Al/60B-untreated	40	60

Note: w_{Al} is aluminum content, w_{B} is boron content. BPR (ball to powder weight ratio) is 10, milling time is 1 h.

其配方组成,编号为-treated,表示经过乙腈预处理;编号为-untreated,表示未经乙腈预处理过;编号10Al/90B表示,铝硼质量比为10:90,以下以此类推。

1.3 实验装置

1.3.1 颗粒点火实验装置

图2是桥丝焦耳加热法测量含能材料颗粒点火性能的实验系统示意图。实验时,桥丝被拉直后安装在夹具上,将需测试的实验样品粉末涂抹在桥丝的一端(图1中桥丝靠左位置),桥丝通过焦耳加热方式被加热,通过调节可变电阻器的电阻值来控制其加热速率(高加热速率对应的电阻值为 $0\ \Omega$,低加热速率对应的电阻值为 $0.85\ \Omega$);红外测温探头对准桥丝的另一端(图1中靠右位置),用来对桥丝的温度进行实时监测,采用MATLAB语言编写的数据处理程序来获取点火温度和加热速率。不同加热速率下,每个样品需进行7次重复的点火实验,并对计算得到的点火温度取平均值,以减小实验误差。

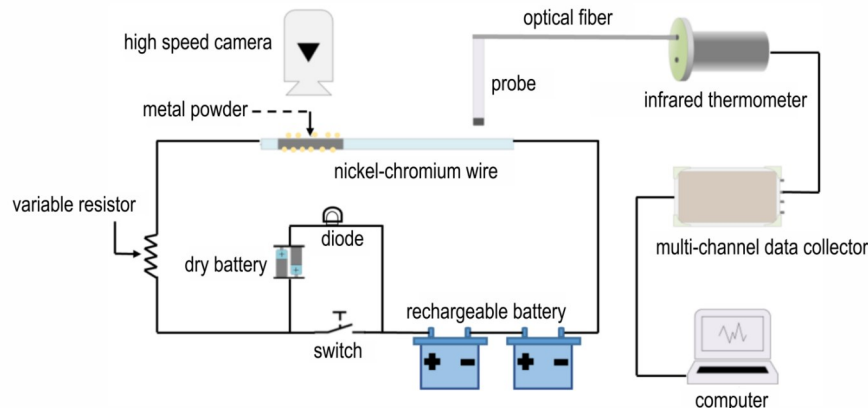


图1 颗粒点火实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of particle ignition experimental device

1.3.2 颗粒燃烧性能测量实验装置

图2给出了颗粒燃烧实验装置系统示意图,该实验系统由颗粒燃烧系统和发光信号测量系统组成。实验时电动齿轮转动带动传动装置,推动卡槽运动,氮气进入螺旋进料器后将样品粉颗粒吹入燃烧室的黄铜管中,同时空气与乙炔通过进气口进入燃烧室,样品颗粒与空气及

乙炔在燃烧室中进行充分混合后于燃烧室口燃烧,光电倍增管将采集的光信号转化为电压信号,并由多通道数据采集器和电脑记录。氮气流速为 $9.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流速为 $4.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,乙炔流速为 $420 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ [27]。为了准确获得样品的燃烧时间,对每个样品进行多次实验,采集200~300个燃烧峰,对其取平均值,以减小实验误差。

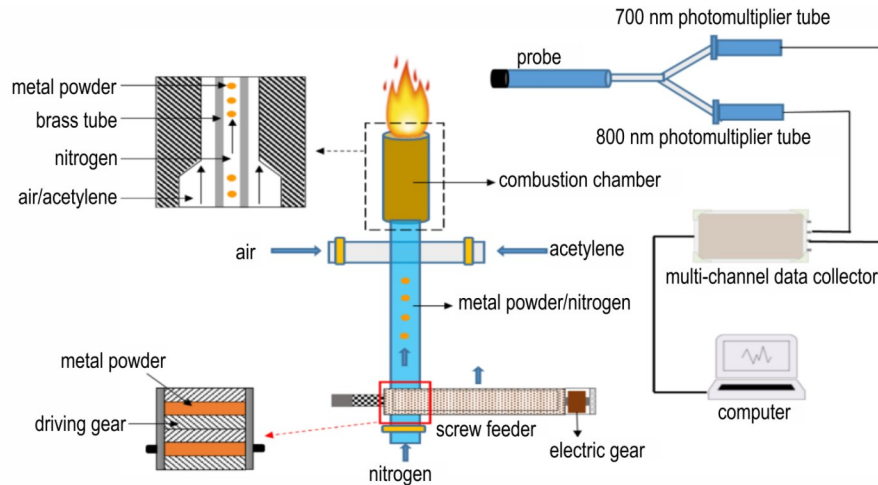


图2 颗粒燃烧实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of particle combustion experimental device

2 结果与讨论

2.1 样品形貌

为了分析硼粉以及硼铝复合粉的形貌学特征,研究采用扫描电镜对硼粉(boron-treated/ boron-untreated)以及硼铝复合粉中的40Al/60B-untreated和40Al/60B-treated样品进行了形貌学测试,电子束的加速电压为2 kV,结果如图3所示。由图3a和图3b

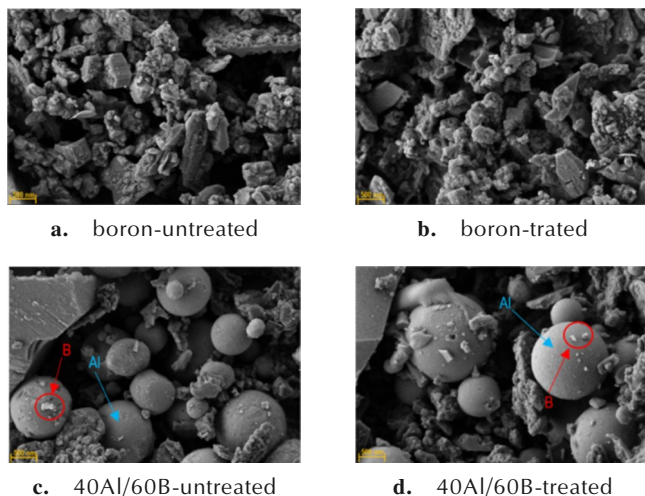


图3 样品扫描电镜图

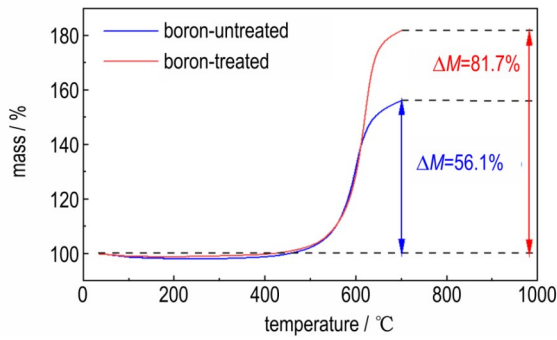
Fig.3 Scanning electron microscopy images of sample

可以看出,无论是经过乙腈预处理的硼粉还是未处理的硼粉,在经过球磨工艺后制备的硼粉依旧呈现不规则形状,表面凹凸不平且富有光泽,并伴随有明显的团聚现象;由图3c和图3d可以看出,球形微米级铝粉分散于硼粉中间,且部分硼粉附着于球形铝粉之上。

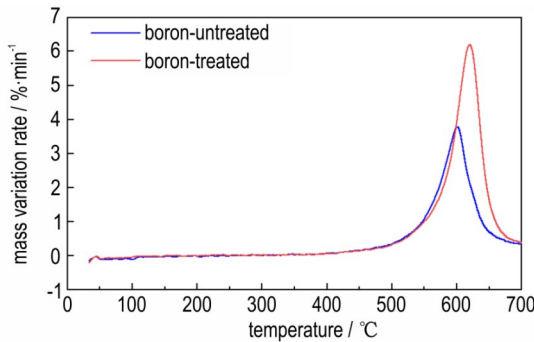
2.2 样品的热重分析

为了研究硼粉以及硼铝复合粉的热分解性能,对2种硼粉(boron-treated/ boron-untreated)以及8种硼铝复合粉在空气中的热重性能进行了测试。其中硼粉的测试温度范围为 $35\sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$,硼铝复合粉的测试温度范围为 $35\sim 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率皆为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

图4为硼粉的热重分析曲线,其中图4a为质量变化曲线,图4b为质量变化速率曲线。由图4a可知,在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,样品质量略有减少,在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后,样品质量开始增加,当加热至 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, boron-untreated质量增加为56.1%, boron-treated质量增加为81.7%,表明乙腈处理过后可供氧化的活性硼含量明显提高。由图4b可知,在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,反应速率几乎为零,在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后,反应速率开始上升, boron-untreated在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右反应速率达到最大, boron-treated在 $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右反应速率达到最大,之后开始下降。在加热初期样品质量略有减少,这是由于常温下硼粉表面



a. mass variation curves



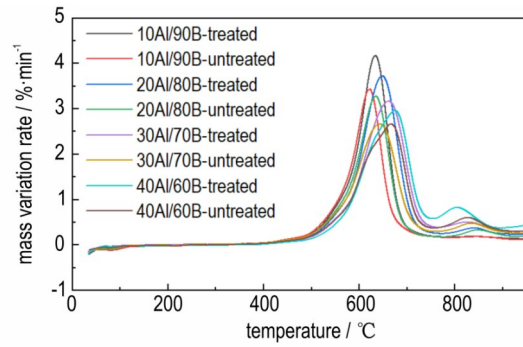
b. mass variation rate curves

图4 boron-treated和boron-untreated的质量变化曲线和质量变化速率曲线

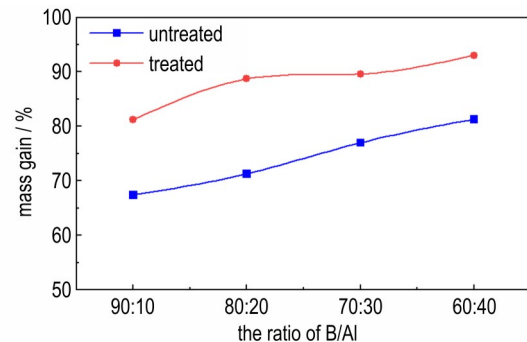
Fig. 4 Thermo-gravimetric curve and mass variation rate curve of boron-treated and boron-untreated powders

的氧化硼与空气中的水结合之后形成硼酸,随着温度升高,硼酸分解为氧化硼和水,水分不断蒸发导致样品质量减少。在450℃之前,硼粉质量变化不明显,这是因为此时温度尚未达到氧化硼熔点,氧化硼阻碍了活性硼与氧气反应,样品还没有开始氧化;当温度高于450℃时,温度达到氧化硼熔点,氧气穿透氧化硼与硼颗粒接触开始发生反应,样品的质量增加,反应速率上升;随着温度不断升高,硼粉与氧气反应生成的氧化硼进一步阻隔了氧气与硼核的接触,反应速率又开始下降,其中boron-treated的反应速率明显高于boron-untreated,表明boron-treated的初始氧化层厚度薄,缩短了氧化硼阻碍氧气向硼核扩散的过程,即延长了硼核与氧气的接触时间。

图5为硼铝复合粉在空气中的热重分析曲线,其中图5a为样品质量变化率曲线,图5b为加热结束时样品质量变化百分比随硼铝比例变化曲线。由图5a可知,随着铝粉含量的增加,复合粉的质量增加速率曲线逐渐呈现两个峰。在450℃之前,复合粉质量增加速率几乎为零;当温度高于450℃,质量增加速率开



a. mass variation rate curves



b. mass gain curves

图5 不同硼铝质量比的样品在空气中加热的热重曲线

Fig. 5 Thermo-gravimetric curve of samples with different B/Al mass ratios heated in air

始缓慢增加;当到达600℃左右时,质量增加速率迅速上升,出现第一个脉冲峰值;当温度到达800℃左右时,质量增加速率曲线逐渐出现第二个脉冲峰值,且铝粉含量越高,第一个峰峰值越小,第二个峰峰值越大。微米级铝粉初始氧化温度为550~670℃,剧烈氧化温度为670~1110℃^[28],而硼粉在600~620℃发生氧化反应。据此可以推测,硼铝复合粉的质量增加速率曲线中的第一个峰值主要是硼粉的氧化反应形成的,第二个峰值主要是铝粉的氧化反应形成的。由图5b可知,随着铝含量的上升,复合粉的增重不断增加;对于硼铝比例相同的复合粉,经过乙腈预处理的样品增重明显高于未经过乙腈预处理的样品。这是因为随着铝粉含量的增加,铝燃烧为硼氧化提供的能量的越多,硼氧化反应进行更充分,复合粉增重越多;使用经过乙腈预处理的硼粉,有利于复合粉中的硼在加热过程中与空气的中氧气发生反应,质量增加更多。

2.3 复合粉的点火性能

为了探究乙腈预处理以及硼铝比例对复合粉点火温度的影响,研究对硼铝复合粉的点火温度进行了测试,硼铝复合粉在不同加热速率下的点火温度如图6所

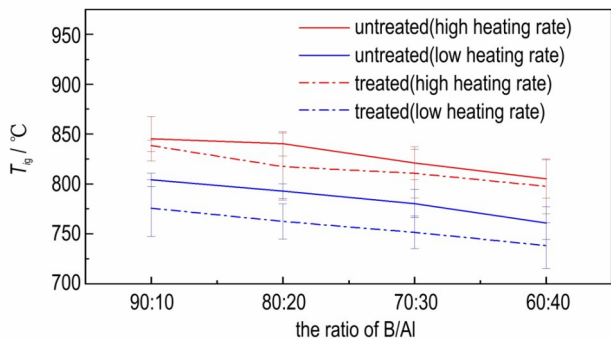


图6 复合粉的点火温度图

Fig.6 Ignition temperature diagram of composite powder

示。由图6可知,不论高加热速率还是低加热速率,经过乙腈预处理的复合粉的点火温度均低于未经乙腈预处理的复合粉的点火温度,这是由于硼粉经过乙腈预处理过后,初始氧化膜厚度减小,所需点火能量降,有利于复合粉点火。在相同预处理条件下,铝含量越高,复合粉的点火温度越低,这可能是由于硼铝复合粉在

加热的情况下,铝粉先被点燃(铝粉点火温度在700 °C左右^[29]),放出的热量为硼粉的点火和燃烧提供热量,从而致使硼更容易点火。此外,研究还发现同一样品在低加热速率下的点火温度比高加热速率下的低约50 °C,分析认为这是由于低加热速率下,粉末的加热时间变长,氧气的扩散更充分,颗粒点火更容易。值得注意的是,在高加热速率下,富硼金属燃料点火过程中发生的马兰戈尼效应会使氧化层变薄或破裂,燃料中的金属氧化物能更快地与硼核接触,使其在高加热速率下反而更容易点火^[17]。

通过分析高速相机拍摄的样品点火过程的图像,可以准确确定样品的点火时刻。为了探究乙腈预处理以及硼铝比例对复合粉点火过程的影响,研究对硼铝比例分别为90/10和60/40的复合粉在低加热速率下的点火图像进行了分析,如图7所示。每个样品分别给出了从点火到合金丝断开过程中不同时刻的4幅图

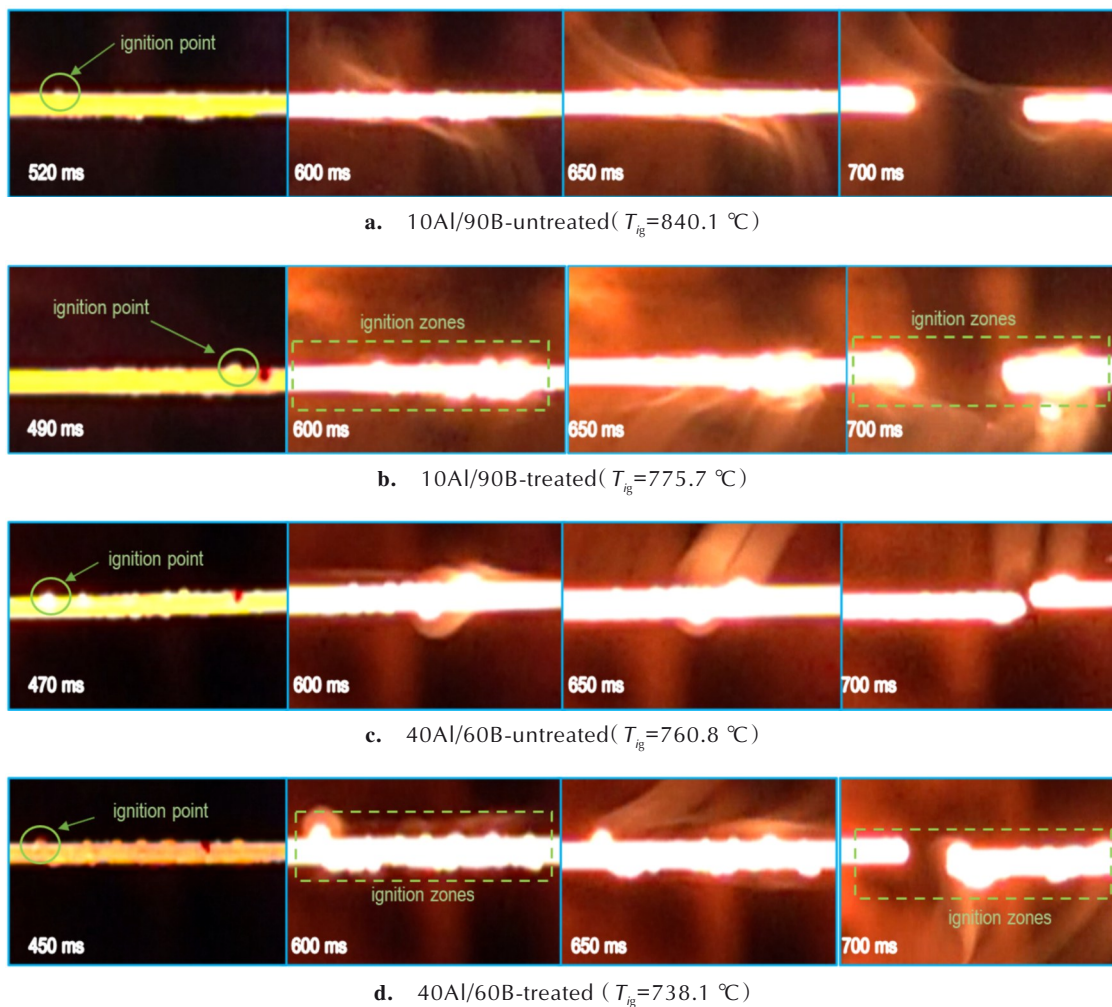


图7 不同复合粉在低加热速率下的点火图像

Fig.7 Ignition images of different composite powders at low heating rates

像,第一幅图是样品颗粒点火时的图像,第二、三幅分别是样品颗粒燃烧过程中的图像,第四幅是桥丝在通电过程的欧姆加热作用下熔断时刻的图像。由图7d可知,随着温度上升,表面出现了明亮的点火点,之后金属丝上的点火点变得更多更明显,即使金属丝断裂,这些特征点也并未完全消失。对比图7a和图7b可知,在相同硼铝比条件下,乙腈预处理使得复合粉点火延迟时间缩短了30 ms、点火过程中点火点变多,这是因为经过乙腈预处理的硼粉氧化硼含量少,在加热过程中更容易与空气的中氧气发生反应。对比图7a和图7c可知,在相同预处理条件下,随着复合粉中铝粉含量的提高,复合粉点火延迟时间进一步缩短,点火区变亮。这

是因为随着铝含量的上升,点火过程中硼吸收的热量越多,更易发生反应,同时铝点火伴随有明显的光亮,使得颗粒点火区域变亮。可见,硼铝比为60/40的复合粉在点火过程中点火点更多更明显,为此,研究获取了40Al/60B-untreated和40Al/60B-treated样品在高加热速率下的点火图像,进一步分析加热速率对复合粉点火过程的影响,如图8所示。对比图7c和图8a以及图7d和图8b可知,同一样品在低加热速率下比在高加热速率下的点火点更多,这是因为低加热速率导致了更长的加热时间,在缓慢的加热过程中,融化的液态氧化层在表面张力的作用下将周围的颗粒聚集在一起,氧气扩散更充分,颗粒以片状的形式点火燃烧^[17]。

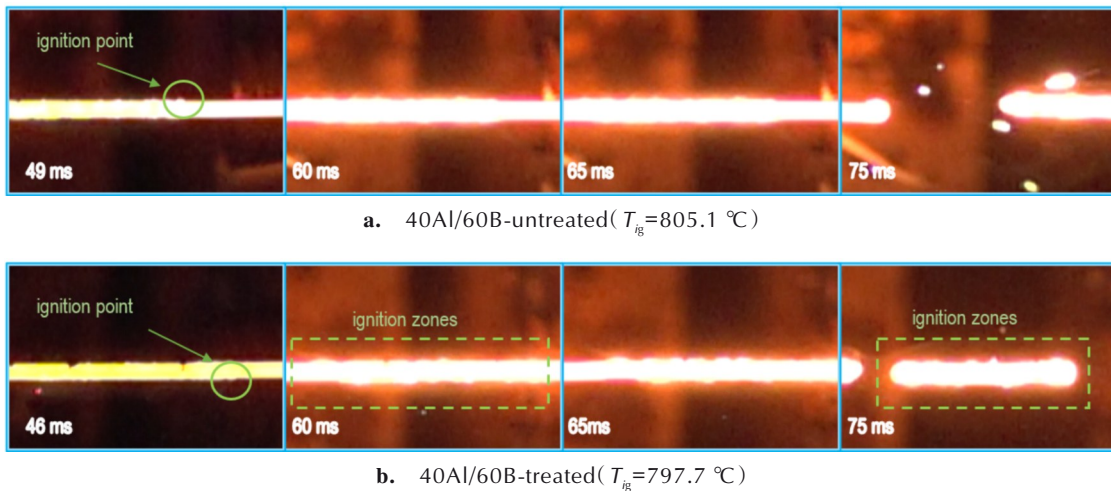


图8 40Al/60B-untreated和40Al/60B-treated在高加热速率下的点火图像

Fig.8 Ignition images of 40Al/60B-untreated and 40Al/60B-treated samples at high heating rates

2.4 颗粒燃烧实验的结果分析

通过分析光电倍增管记录的发光信号曲线中的脉冲持续时间可以得到颗粒的燃烧时间。图9给出了10Al/90B-untreated样品燃烧过程中700 nm光电倍增管记录的典型的发光信号曲线。由图9可知,峰值对应样品颗粒燃烧过程发出的光强信号。当脉冲信号幅度超过基线值的110%,即被认定为单颗粒燃烧^[22],脉冲信号上升沿的起跳点对应燃烧开始时刻,脉冲信号的下落沿最低点对应燃烧结束时刻,脉冲持续时间对应颗粒燃烧时间(t_b)。复合粉燃烧时间随硼铝比变化曲线如图10所示。由图10可知,随着铝粉含量的增加,燃烧时间逐渐增长,同时经过乙腈预处理的样品燃烧时间始终长于同种硼铝比下未经乙腈预处理的样品。这表明经过乙腈预处理后,复合粉中的活性硼含量增高,延长了硼与氧气的接触的时间,故而反应时间变长。而无论是否经过乙腈预处理,随着铝含量

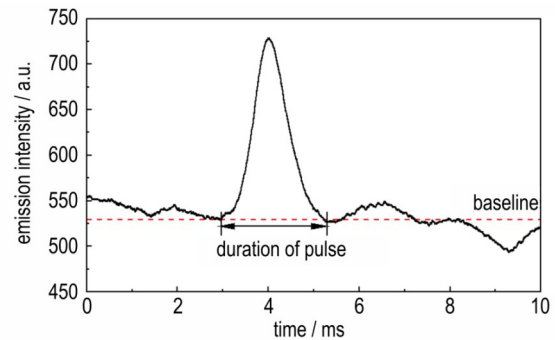


图9 样品颗粒燃烧时典型的发光信号曲线(700 nm)

Fig.9 Typical luminescence signal curve of sample particle during combustion(700 nm)

的增加,燃烧时间都逐步上升,表明铝粉的添加能够有效延长复合粉的燃烧时间,这是由于复合粉末点火燃烧时,铝粉先被点燃,放出大量的热量为硼粉的点火和燃烧提供热量,使得硼粉燃烧时间变长、燃烧效率提高。

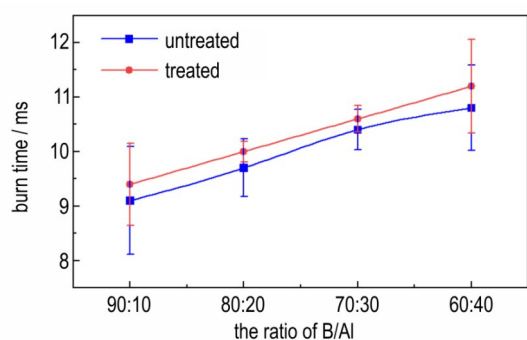


图 10 复合粉燃烧时间随硼铝比变化图

Fig.10 Change of composite powder combustion time with the ratio of boron to aluminum

3 总结

为了改善硼粉的点火及燃烧性能,研究采用以热乙腈为控制剂的湿法球磨方法去除硼粉表面氧化膜,获得了活性较高的预处理硼粉,并制备了不同比例的高活性硼铝复合粉。对硼粉以及硼铝复合粉进行了热重分析、点火和燃烧瞬态观察实验。研究结果表明:

(1)通过以热乙腈为控制剂的湿法球磨方法能够使硼粉表面的氧化层厚度变薄,提高硼粉中活性硼的含量。在空气中加热后, boron-untreated 增重 56.1%, boron-treated 增重 81.7%。

(2)当样品中的硼粉经过乙腈预处理后,点火延迟时间缩短,且复合粉中铝粉含量越高,复合粉的点火延迟时间越短,颗粒点火发光区域越大,点火温度越低。各样品中 40Al/60B-treated 点火温度最低,在高、低加热速率下分别为 797.7 °C 和 738.1 °C。

(3)硼铝复合粉在加热的情况下,铝粉先被点燃,放出的热量为硼粉的点火和燃烧提供热量,从而致使硼更容易点火。经过乙腈预处理的样品燃烧时间始终长于同种硼铝比下未经乙腈预处理的样品,且随着铝粉含量的增加,燃烧时间逐渐增长。所有样品中硼铝质量比为 40/60 的样品燃烧时间最长,40Al/60B-untreated 为 10.9 ms,40Al/60B-treated 为 11.2 ms。

参考文献:

- [1] 宋静, 鱼银虎, 程嘉琪, 等. 镁基储氢材料在含能材料中的应用[J]. 化工管理, 2021, (12): 7-8.
SONG Jing, YU Yin-hu, CHENG Jia-qi, et al. Application of magnesium based hydrogen storage materials in energetic materials[J]. *Chemical Management*, 2021, (12): 7-8.
- [2] 扈颖慧, 王旭文, 张健, 等. Al/HMX 复合含能材料的制备及其燃烧特征参数研究[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(2): 213-223.
HU Ying-hui, WANG Xu-wen, ZHANG Jian, et al. Preparation and combustion characteristics of Al/HMX composite ma-

- terials[J]. *Solid Rocket Technology*, 2023, 46(2): 213-223.
- [3] 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 boron powder coated with halogen oxidizer with high combustion efficiency[J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 32(10): 1068-1079.
- [4] LIANG D, LIU J, XIAO J, et al. Effect of metal additives on the composition and combustion characteristics of primary combustion products of B-based propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 497-508.
- [5] 张静元, 赵非玉, 关华, 等. 硼粉在含能材料中的应用性研究[J]. 光电技术应用, 2020, 35(1): 1-5.
ZHANG Jin-yuan, ZHAO Fei-yu, GUAN Hua, et al. Application of boron powder to high-energy materials[J]. *Optoelectronic Technology Application*, 2020, 35(1): 1-5.
- [6] 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.
- [7] 郝利峰, 张丽, 唐时敏, 等. 含硼富燃料推进剂的技术现状与发展趋势[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 1-7.
HAO Li-feng, ZHANG Li, TANG Shi-min, et al. Technical status and development trend of boron rich fuel propellants[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2015, 13(3): 1-7.
- [8] 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.
- [9] 王德海, 林国忠, 高大元, 等. 硼铝复合粉在含能材料中的应用[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(8): 157-163.
WANG De-hai, LIN Guo-zhong, GAO Da-yuan, et al. Application of boron and aluminum composite powder in energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(8): 157-163.
- [10] 李兴隆, 王德海, 刘清杰, 等. HMX 基含硼铝炸药的释能特性和作功能力[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 948-956.
LI Xing-long, WANG De-hai, LIU Qing-jie, et al. Energy release characteristics and work capacity of HMX based boron-Al explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 29(10): 948-956.
- [11] WANG Jian, WANG jun, MAO yao-feng, et al. The surface activation of boron to improve ignition and combustion characteristic[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(9): 1679-1687.
- [12] LIU J, XI J, YANG W, et al. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles[J]. *Acta Astronautica*, 2014, 96: 89-96.
- [13] YANG Dan-feng, LIU Rui, LI Wei, et al. Recent advances on the preparation and combustion performances of boron-based alloy fuels[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127855.
- [14] WANG Hui-xin, REN Hui, LIU Yin, et al. High energy release boron-based material with oxygen vacancies promoting combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 430(P3): 133027.
- [15] KUMAR S V, MEHULKUMAR P G, MIRKO S, et al. Boron-Rich Composite Thermite Powders with Binary Bi₂O₃ center dot CuO Oxidizers[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(12):

- 10327-10338.
- [16] HU Liang, LIU Dan-yang, YANG Kun, et al. Effects of nano-metal oxide additives on ignition and combustion properties of MICs-boron rich fuels[J]. *Defence Technology*, 2024, 39(9): 157-167.
- [17] 胡良. 纳米金属氧化物作为添加剂对MICs-富硼金属燃料性能的影响[D]. 北京: 北京理工大学, 2024.
HU Liang. Effect of nano-metal oxides as additives on the properties of MICs- Boron rich metal fuels[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2024.
- [18] LEE K C, MIRKO S, DREIZIN E L. Transition Metal Catalysts for Boron Combustion[J]. *Combustion Science and Technology*, 2019, 193(8): 1-25.
- [19] MURSALAT M, SCHOENTIZ M, DREIZIN E L. Composite Al-Ti powders prepared by high-energy milling with different process controls agents[J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(7): 1319-1328.
- [20] HASHIM A S, KARMAKER S, ROY A. Effects of Ti and Mg particles on combustion characteristics of boron-HTPB-based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocket applications[J]. *Acta Astronautica*, 2019, 160: 125-137.
- [21] 于剑昆. 高纯硼粒子的包覆及其在高能富燃料推进剂中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(5): 1-4.
YU Jian-kun. Coating of high purity boron particles and its application in high-energy fuel rich propellants[J]. *Chemical Propellants and Polymers*, 2009, 7(5): 1-4.
- [22] XU Pei-hui, LIU Jia-zhong, CHEN Xiao-lin, et al. Ignition and combustion of boron particles coated by modified materials with various action mechanisms[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 242: 112208.
- [23] 王英红, 李葆莹, 胡松启, 等. 含AP包覆硼的富燃推进剂燃烧机理研究[J]. 火炸药学报, 2004(2): 44-47.
WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, HU Song-qi, et al. Study on combustion mechanism of combustion-rich propellants containing AP coated boron[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2004, (2): 44-47.
- [24] 范红杰, 王宁飞, 关大林. GAP包覆硼对硼固体推进剂燃烧特性的影响[J]. 推进技术, 2002, 03: 262-264.
FAN Hong-jie, WANG Ning-fei, GUAN Da-lin. Effect of GAP coated boron on combustion characteristics of boron solid propellant[J]. *Propulsion Technology*, 2002, 03: 262-264.
- [25] LIANG Dao-lun, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan, et al. Ignition and combustion characteristics of amorphous boron and coated boron particles in oxygen jet[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 185: 118-128.
- [26] LIU Xin-hang, GONZALES J, SCHOENTIZ M, et al. Effect of purity and surface modification on stability and oxidation kinetics of boron powders[J]. *Thermochemica Acta*, 2017, 652: 17-23.
- [27] CHINTERSINGH K, NGUYEN Q, SCHOENTIZ M, et al. Combustion of boron particles in products of an air-acetylene flame[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 172: 194-205.
- [28] 王架皓, 刘建忠, 周禹男, 等. 微米级铝颗粒热氧化特性[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 667-674.
WANG Jia-hao, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan, et al. Thermal oxidation characteristics of micrometer aluminum particles[J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 667-674.
- [29] 付存智. Al和AlH₃点火燃烧特性及机理研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2023.
FU Cun-zhi. Study on ignition characteristics and mechanism of Al and AlH₃[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2023.

Preparation and properties of surface-modified boron and its composite powder

WU Jun-ying, WANG Jian-yu, LIU Xin-hang, HU Liang, SHANG Yi-ping, LIU Dan-yang, Chen Lang

(National Key Laboratory of Explosion Science and Safety Protection, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Boron powder is often used as a combustible agent in energetic materials due to its high calorific value, volume calorific value and clean combustion products. However, the surface oxide layer of boron powder makes it difficult to ignite and brings low combustion efficiency. In order to improve the ignition and combustion performances, boron powder was wetly milled in hot acetonitrile to remove the surface oxide layer for obtaining pre-treated boron powder with high activity, according to the good solubility of boron oxide in acetonitrile solvent. Acetonitrile and n-hexane were used as a dual control agent, and then the pretreated boron powder and highly active aluminum were performed a secondary ball milling to finally prepare the boron-aluminum composite powder with surface-activated boron. The morphological characteristics, thermogravimetric, ignition and combustion characteristics of boron and composite powder were studied. The results showed that the content of surface boron oxide of boron powder was reduced after pretreatment with acetonitrile, pretreatment boron powder was easier to react with oxygen when heated in air, and the percentage of mass increase was 25.6% more than that of untreated boron powder. After pretreatment with hot acetonitrile, the surface boron oxide content decreased, the active boron content increased, and the ignition and combustion performances were significantly improved. The mass of composite powder with boron-aluminum mass ratio of 60/40 increased by 93% when heated in air, the ignition temperature was 738.1 °C at low heating rate, and the particle combustion time was 11.2 ms.

Key words: boron powder; aluminum powder; pretreatment; ignition; combustion

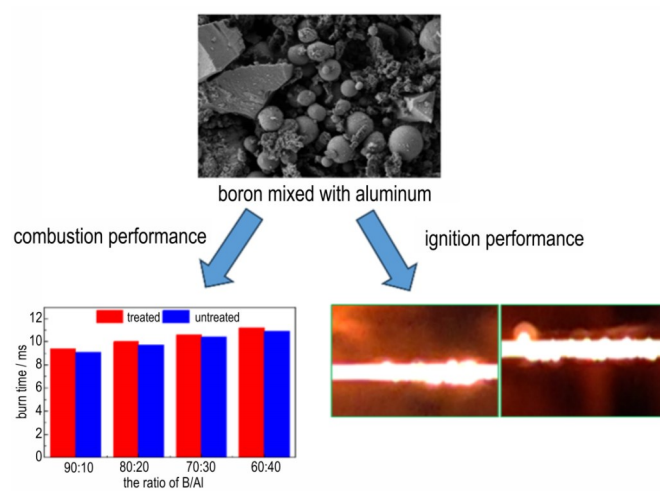
CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024290

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The boron powder was pretreated with acetonitrile, and then the composite powders of different mass ratio of boron and aluminum were successfully prepared using a wet-milling method. Their thermal oxidation, ignition and combustion properties were systematically characterized. The effects of oxide layer and boron ratio on properties were analyzed.