

文章编号:1006-9941(2025)11-1255-10

硼铁复合燃料制备及其点火燃烧特性

冯运超¹, 屈影¹, 黄纲顺¹, 周熙文², 马立坤¹, 陈斌斌¹, 夏智勋¹

(1. 国防科技大学空天科学学院先进推进技术实验室, 湖南长沙 410073; 2. 湖南先进技术研究院, 湖南长沙 410073)

摘要: 为了探究铁对硼颗粒在空气中点火燃烧特性的影响, 分别采用化学原位包覆法和机械混合法制备了不同铁含量的B@Fe复合燃料和B/Fe混合燃料。通过热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析和激光点火燃烧实验, 分别对B、B@Fe和B/Fe三种燃料在空气中的热氧化特性和点火燃烧特性进行了研究, 结果表明: 相较于B燃料和B/Fe混合燃料, B@Fe复合燃料在空气中表现出更优的点火燃烧特性。随着铁含量由0%增加至9%, B@Fe复合燃料的点火温度和放热峰对应温度分别降低了234.3 K和321.6 K; 铁含量 $\geq 6\%$ 时, B@Fe复合燃料在空气中还会出现二次氧化行为, 其中铁含量为9%的B@Fe复合燃料热氧化过程总放热量较B燃料提高48.7%。B@Fe复合燃料压片在激光点火过程中会产生气体, 促进燃烧产物分散。铁含量为9%的B@Fe复合燃料压片的火焰高度上升速率是B燃料压片的4.7倍, 点火延迟时间约比B燃料压片降低27.5%。通过对比B、B@Fe和B/Fe三种燃料的热氧化和点火燃烧过程, 提出了B@Fe复合燃料点火燃烧机理。

关键词: 硼铁复合燃料; 化学原位包覆法; 机械混合; 热氧化特性; 点火燃烧特性

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025166

0 引言

硼兼具高质量热值与体积热值, 是高性能固体冲压发动机中应用最广泛的燃料之一^[1-2]。然而, 硼的熔点高达2349 K, 其氧化物氧化硼(B_2O_3)熔点仅723 K, 点火过程中 B_2O_3 易以液膜形式包覆硼颗粒表面, 导致点火困难^[3]。同时, 硼颗粒燃烧过程是典型的表面多相化学反应, 燃烧时间长, 在发动机燃烧室有限驻留时间内难以充分燃烧, 严重制约了发动机性能提升^[4]。因此, 需通过对硼颗粒改性处理来改善其点火燃烧特性。

典型的硼颗粒改性方法主要有去氧化膜纯化^[5]、

团聚造粒^[6]、金属氧化物添加^[7-8]、易燃金属粉末掺杂^[9]以及氧化剂包覆^[10-12]等, 上述方法在改善含硼固体推进剂点火燃烧特性方面具有重要意义^[13-14]。考虑到固体冲压发动机中, 硼颗粒燃烧所需的氧化剂主要来源于外部冲压空气。为避免推进剂能量密度显著下降, 添加易燃金属成为解决含硼固体推进剂燃烧效率低问题的重要途径^[15]。镁、铝等金属因具有良好的燃烧特性, 本身就是固体推进剂中常用的金属添加剂, 与硼复合可有效改善点火燃烧特性。在纯氧条件下AlMgB复合燃料的点火温度较纯硼粉从700 °C降低至640 °C, 点火延迟时间明显缩短, 且易产生微爆进而促进燃烧^[16]。通过热氧化和点火燃烧等实验手段测试三种含23%镁的Mg/B复合燃料(B/MgB₂烧结复合燃料、B/Mg球磨混合燃料和B/MgB₂球磨混合燃料), 发现其能够明显改善硼颗粒的点火燃烧特性^[17]。此外, 向硼粉中添加铝形成硼铝复合燃料, 也可以促进硼的点火燃烧^[18-19]。然而, 向硼粉中添加镁、铝等易燃金属的含量通常达到10%以上才会起到明显促进点火燃烧的作用, 但过量易燃金属会导致复合燃料能量密度下降, 且燃烧产物易烧结, 制约燃烧效率提升^[16]。

除了添加易燃金属, 铁作为一种过渡金属, 在改善

收稿日期: 2025-07-21; 修回日期: 2025-09-02

网络出版日期: 2025-10-27

基金项目: 国防科技大学自主创新科学基金(24-ZZCX-JDZ-34); 国家自然科学基金(12272409, U21B2086)

作者简介: 冯运超(1989-), 男, 副教授, 主要从事含能颗粒燃烧机理研究。e-mail: yunchaofeng@nudt.edu.cn

通信联系人: 冯运超(1989-), 男, 副教授, 主要从事含能颗粒燃烧机理研究。e-mail: yunchaofeng@nudt.edu.cn

屈影(1999-), 女, 博士, 主要从事固体推进剂燃烧机理研究。e-mail: quying@nudt.edu.cn

引用本文: 冯运超, 屈影, 黄纲顺, 等. 硼铁复合燃料制备及其点火燃烧特性[J]. 含能材料, 2025, 33(11):1255-1264.

FENG Yun-chao, QU Ying, HUANG Gang-shun, et al. Preparation, Ignition and Combustion Characteristics of Boron-iron Composite Fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(11):1255-1264.

硼颗粒点火燃烧特性方面也有独特的作用^[20-21]。铁可显著促进硼的点火燃烧,还可以通过调控反应路径抑制偏硼酸 HOB₂O₃ 等中间产物生成^[22],提高燃烧效率。对机械研磨法制备的硼铁混合燃料在纯氧环境中激光点火测试表明,含 5% 铁的混合燃料点火延迟时间从 224.8 ms 缩短至 106.1 ms^[23]。空气中燃烧测试则显示,该燃料的燃烧时间较纯硼显著缩短,其原因在于铁优先与氧气反应,可抑制硼氮化合物生成以加速燃烧进程^[24]。通过热分解五羰基铁 Fe(CO)₅ 可以在硼颗粒表面沉积铁,当铁含量 3% 时,粒径 0.2~20 μm 的硼颗粒平均燃烧时间从 3 ms 降至 1 ms^[25],这主要是因为铁可以作为催化剂优先与空气反应,生成的氧化铁再被硼还原,进而使含有沉积铁的硼颗粒燃烧温度更高、燃烧速率更快^[26]。化学原位包覆法制备的硼铁复合燃料燃烧实验亦证实,颗粒表面 Fe₂O₃ 可通过氧气输运作用加速燃烧^[20]。将机械研磨制备的硼铁混合燃料掺入含高氯酸铵 (AP) 的固体推进剂中,点火测试显示推进剂燃速提升 139%,这源于铁的催化作用改变了 AP 分解进程并降低了分解温度^[27]。向含硼固体推进剂中添加 1% 铁粉,还可将燃烧产物中未燃硼含量从 16% 降至 2.5%,显著提升硼的燃烧效率^[28]。

利用铁对硼颗粒改性处理,可以达到促进点火、加速燃烧的目的,还可以提升含硼固体推进剂的燃速,对优化含硼固体推进剂点火燃烧性能具有重要意义。为此,研究以固体冲压发动机中硼颗粒点火燃烧为背景,采用化学原位包覆法在硼颗粒表面均匀包覆铁,制备了不同铁含量的 B@Fe 复合燃料,同时以机械混合法制备的 B/Fe 混合燃料为对照,对比两者在空气中的热氧化特性。将三种燃料 B、B@Fe 和 B/Fe 分别制备为规格相同的压片,采用激光点火的方法研究了其在空气中的点火燃烧特性,旨在揭示 B@Fe 复合燃料中铁对其点火燃烧过程的调控机制。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料:微米硼(粒径 1~5 μm,纯度 92%),营口辽滨精细化工有限公司;硼氢化钠(NaBH₄,纯度 98.5%),茂名市润景化工有限公司;铁(粒径 1~2 μm,纯度 99.99%),广州金属冶金集团有限公司。七水硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O,纯度 99%)、四水酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·4H₂O,纯度 99%)、聚乙二醇(PEG,纯度 99%)、氨水(NH₃·H₂O,纯度 99%)、氢氧化钠

(NaOH,纯度 96%),以上试剂由阿拉丁试剂有限公司提供。

仪器:电动搅拌器(LC-ES)、超声波清洗机(LC-UC-21),力辰仪器科技有限公司;压片机(MC-12),长沙米淇仪器设备有限公司;扫描电子显微镜 SEM(MIRA4 LMH),捷克泰思肯贸易有限公司;X 射线能谱仪 EDS(X-MAX^N(50)),英国牛津仪器科技有限公司;透射电子显微镜 TEM(JEM-F200),日本电子株式会社;X 射线衍射仪 XRD(D8 Advance),德国布鲁克公司;同步热分析仪 TG-DSC(STA 449 F3),德国耐驰机械仪器有限公司;固体激光点火器(MAX-SPS500D),北京卓立汉光仪器有限公司;高速摄影仪(FASTCAM SA-Z),日本 Photron 公司;激光点火燃烧实验台,自研。

1.2 样品制备

B@Fe 复合燃料制备:采用化学原位包覆法在硼粉表面包覆了一层铁粉,制备了 B@Fe 复合燃料。首先按照一定比例将 FeSO₄·7H₂O、KNaC₄H₄O₆·4H₂O、PEG、NaOH 混合后制备富含 Fe²⁺ 离子的溶液,之后再由 NaBH₄ 溶于氨水 NH₃·H₂O 后与蒸馏水混合形成还原溶液。将硼粉放入制备的富含 Fe²⁺ 离子溶液中水浴加热至 55 °C,在机械搅拌和超声处理的协同作用下,再将还原溶液缓慢滴入。随着反应进行,Fe²⁺ 离子被 NaBH₄ 逐步还原为金属铁,并沉积于硼颗粒表面。经 3 h 充分反应后,通过真空过滤和洗涤去除杂质,再通过真空干燥 72 h,获得包覆硼 B@Fe 复合燃料。通过调整溶液中 Fe²⁺ 离子的含量,可以制备出不同铁含量的 B@Fe 复合燃料,如表 1 所示。

B/Fe 混合燃料制备:按比例混合铁粉和硼粉后,再采用机械研磨法充分搅拌,制备得到机械混合型的 B/Fe 混合燃料,如表 1 所示。

表 1 实验样品参数

Table 1 Sample parameters

sample	preparation technics	theoretical mass fraction of iron / %	theoretical heat value / kJ·g ⁻¹
B	/	0	54.2
B@Fe-1		1	53.7
B@Fe-6	chemical in-situ coating	6	51.4
B@Fe-9		9	49.9
B/Fe-1		1	53.7
B/Fe-6	mechanical mixing	6	51.4
B/Fe-9		9	49.9

实验中分别设计了3种不同理论铁含量的B@Fe复合燃料和B/Fe混合燃料,并以处理前的B作为对照,样品参数详见表1。考虑燃料纯度,采用式(1)计算得到三种燃料B、B@Fe和B/Fe的理论燃烧热 Q_n ,如表1所示。

$$Q_n = \sum_i Q_i n_i y_i \quad (1)$$

式中, Q_n 为B、B@Fe和B/Fe的理论燃烧热, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, Q_i 为组分*i*的理论燃烧热, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, n_i 为组分*i*的纯度, y_i 为组分*i*的质量分数,*i*分别代表B和Fe。

在激光点火燃烧实验中,为保证样品的一致性和实验的可重复性,采用压片机施加10 kN压力,制备出直径为6 mm、重量约为60 mg的三种燃料B、B@Fe和B/Fe压片。

1.3 性能表征

采用SEM对B@Fe复合燃料微观结构进行分析,测试条件为扫描电子显微镜工作距离14.89 mm,加速电压20 kV。采用EDS对B@Fe复合燃料中主要元素分布和含量进行分析,测试条件为加速电压20 kV,探针电流0.808 nA,X射线计数的典型有效时间为126.9 s。采用XRD对B@Fe复合燃料中主要物质种类进行分析,测试条件为X射线管的加速电压为45 kV,扫描角度范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$,扫描步长为 0.0131° 。采用TEM对B@Fe复合燃料的包覆层微观结构进行观测,测试条件为操作加速电压200 kV,图像放大倍数25000~600000倍,典型分辨率为0.23 nm。采用TG-DSC测试三种燃料B、B@Fe和B/Fe的热氧化特性,通入空气流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围为 $30\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$,样品升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,被测试样品为粉末状,测试前样品质量均约为8 mg。

采用激光点火燃烧实验台对三种燃料B、B@Fe和B/Fe压片的点火燃烧现象、点火延迟时间、火焰高速上升速率等进行测量。该实验台主要由固体激光点火器、高速摄影仪及同步控制器组成,如图1所示。被测试燃料压片置于隔热载物台,激光从压片正上方进行点火,激光加载功率为350 W,单次加载时长为100 ms。实验过程中采用高速摄影仪记录压片的点火燃烧过程,高速摄影仪拍摄帧频为20000 fps,曝光时间为 $20\text{ }\mu\text{s}$ 。高速摄影仪和激光器通过同步控制器实现同步触发,激光开始加载时间与压片点火燃烧图像中出现亮斑的时间间隔定义为点火延迟时间。测试环境为 $1.0325\times 10^5\text{ Pa}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

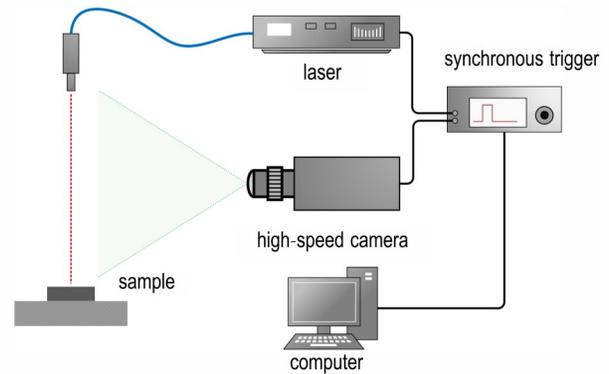


图1 激光点火燃烧实验台

Fig.1 Laser ignition and combustion test system

2 结果与讨论

2.1 B@Fe复合燃料形貌结构

采用SEM对B和B@Fe复合燃料进行形貌观测,如图2所示。从图2可以看出,包覆前后的两种燃料均呈现疏松的自团聚结构,B@Fe复合燃料微观结构未受影响,且未出现大粒径的团聚物。通过EDS方法对B@Fe复合燃料中B、O和Fe元素的空间分布进行分析,如图3所示。B@Fe复合燃料中Fe元素在硼颗粒表面分布均匀,未出现Fe元素明显的聚集现象。B@Fe复合燃料B@Fe-1、B@Fe-6和B@Fe-9中铁元素实测质量分数分别为0.93%、4.20%和12.28%。因此,研究使用的化学原位包覆法能够将铁均匀包覆于B颗粒表面,且保留了原始B基本形貌,验证了该包覆方法的可行性。

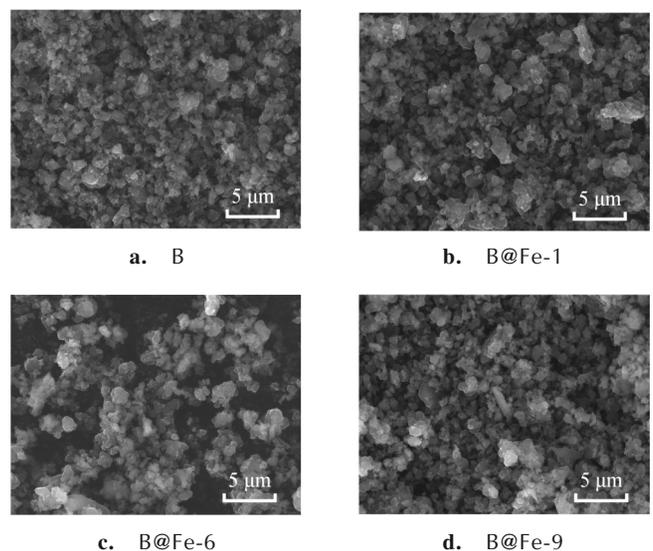


图2 B和B@Fe复合燃料的SEM结果

Fig.2 SEM results of B and B@Fe composite fuel

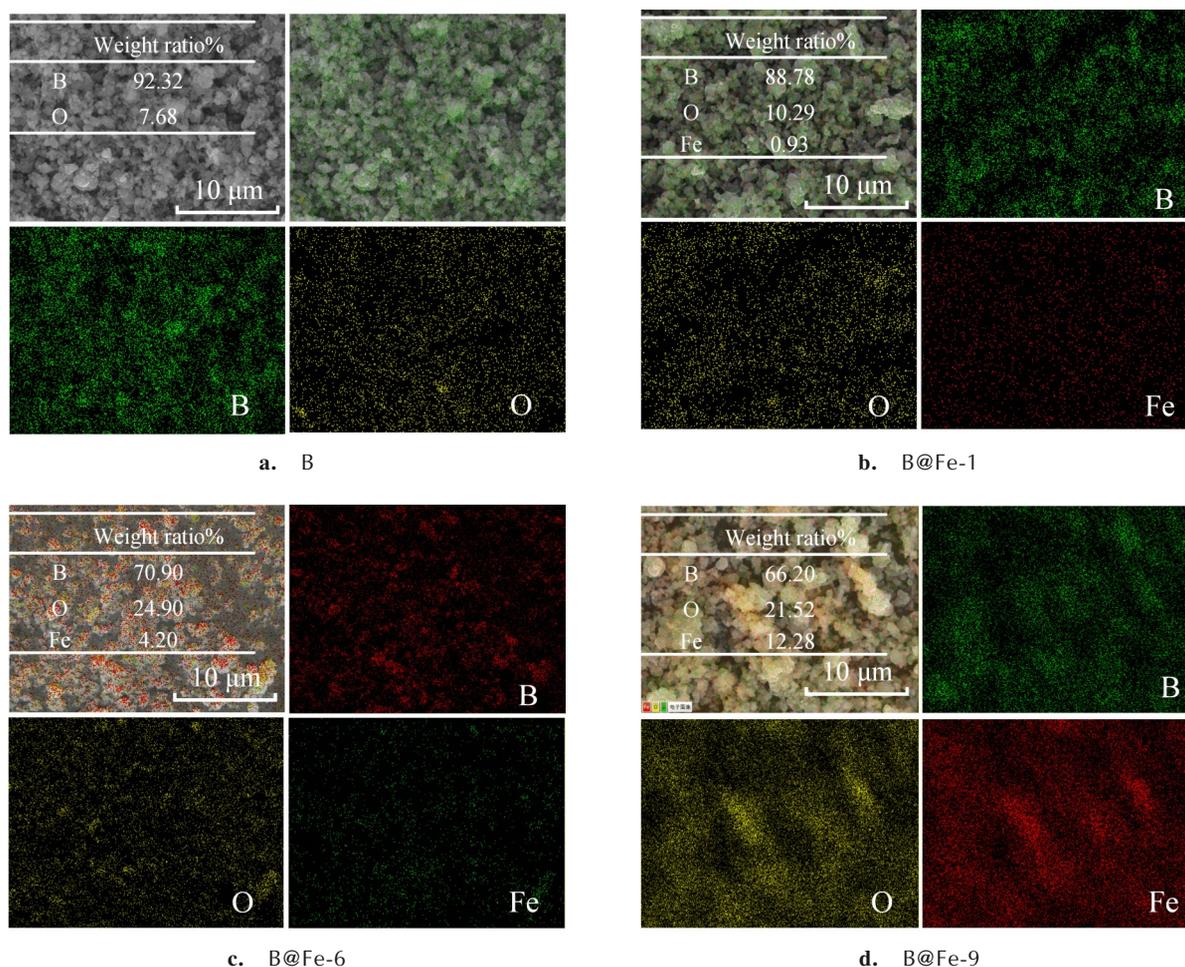


图3 B和B@Fe复合燃料的EDS结果

Fig.3 EDS results of B and B@Fe composite fuel

对B@Fe复合燃料中的主要物质进行XRD表征,结果如图4所示。对比分析表明包覆后的B@Fe复合燃料中主要包含硼的氧化物、铁及铁的氧化物以及硼铁化合物等,B@Fe复合燃料中铁在空气中被部分氧

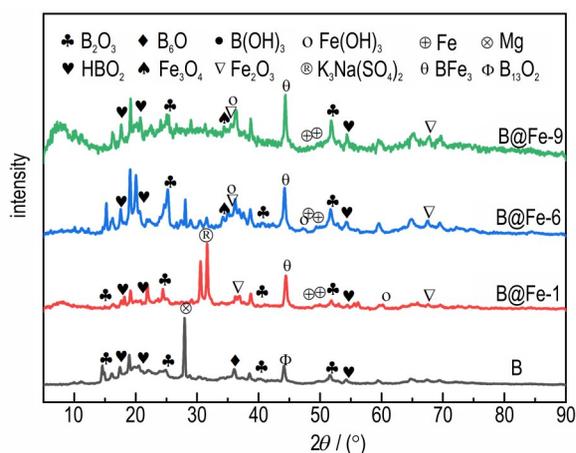


图4 B和B@Fe复合燃料的XRD结果

Fig.4 XRD results of B and B@Fe composite fuel

化,生成了 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。在B@Fe复合燃料制备过程中,还有部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 存在于颗粒表面。进一步,使用TEM获取了B@Fe-6样品的微观结构,如图5所示。样品表面存在一层硼的氧化物,同时可以观察到晶格间距 d_{1a} 和 d_{1b} 为0.258 nm和0.259 nm(对应于 $\text{Fe}_2\text{B}(2\ 0\ 0)$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(3\ 1\ 1)$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3(1\ 0\ 4)$ 的面间距)、 d_2 为0.429 nm(对应于 $\text{Fe}_3\text{B}(0\ 0\ 2)$ 的面间距)、 d_3 为0.443 nm(对应于 $\text{FeB}(1\ 1\ 0)$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3(0\ 0\ 1)$ 以及 β -硼(1 0 1)的面间距)以及 d_4 为0.414 nm(对应于 $\text{Fe}_2\text{B}(0\ 0\ 1)$ 的面间距)的晶格条纹。上述硼铁化合物主要是由铁或铁氧化物与B反应生成的,这表明采用化学原位包覆法制备的B@Fe复合燃料中的铁不仅附着于硼颗粒表面,部分铁元素还与硼形成了化合物。在机械混合法制备的B/Fe混合燃料中Fe颗粒的粒径较大(约为1~2 μm),与B颗粒混合后呈现出相互孤立的状态,两者之间没有充分接触。

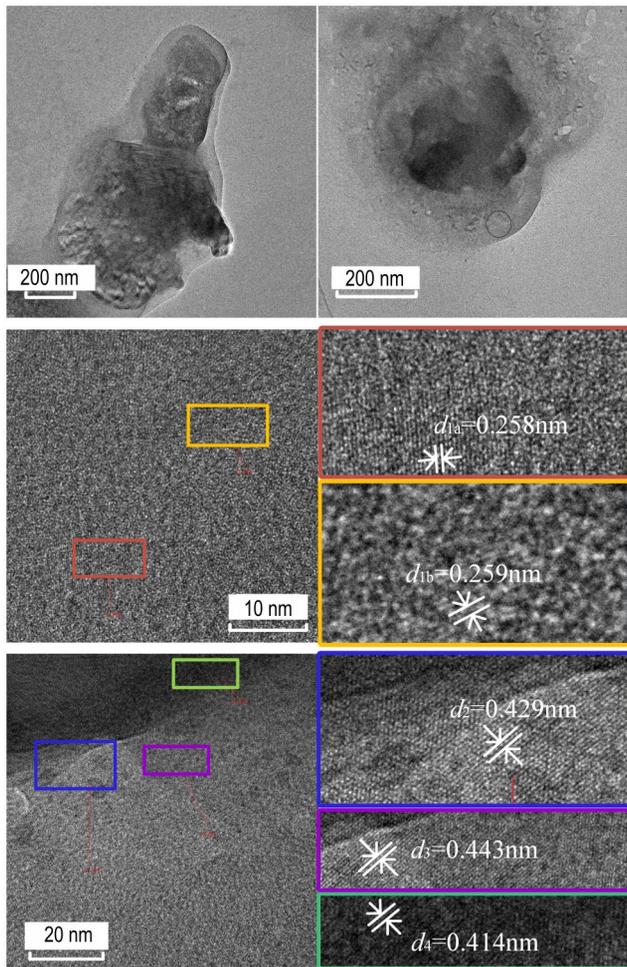


图5 B@Fe-6复合燃料的TEM结果

Fig.5 TEM results of B@Fe-6 composite fuel

2.2 热氧化行为分析

在空气氛围中对粉末状的B和B@Fe复合燃料分别进行热氧化测试,其TG-DSC曲线如图6所示,样品热氧化参数如表2所示。根据图6中的DSC曲线可以获得硼的点火温度为1024.2 K,放热峰对应的温度为1062.3 K,且DSC曲线呈现为单放热峰特征,并伴随一个快速增重的过程。B@Fe复合燃料在初始加热过程中会出现吸热现象,分析该现象主要是由样品中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 受热分解导致的。与B燃料不同,B@Fe复合燃料在热氧化过程中会存在多个放热过程。在温度约为540 K时,B@Fe复合燃料中的铁及铁的氧化物开始氧化并放出较多热量,使得DSC曲线出现局部放热峰(对应图6中StD阶段),这有助于B颗粒升温并实现点火。随着铁含量增加至9%,包覆硼B@Fe-9的点火温度降低至789.9 K(降幅达234.3 K),放热峰对应的温度降低至740.7 K(降幅达321.6 K)。对于B@Fe-6和B@Fe-9复合燃料,当温度达到1400 K以上后样品还

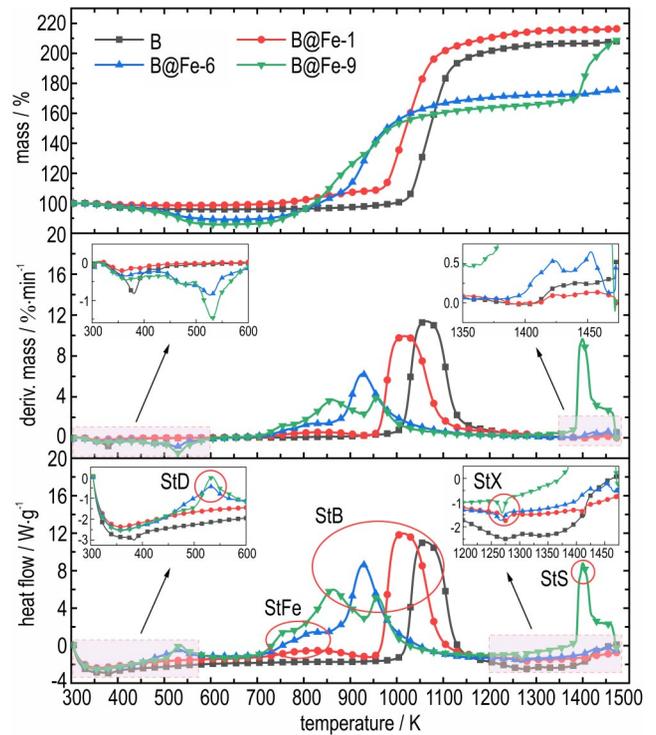


图6 B和B@Fe复合燃料热氧化特性

Fig.6 Thermal behaviors of B and B@Fe composite fuel

表2 B和B@Fe复合燃料热氧化参数

Table 2 Thermal oxidation parameters of B and B@Fe composite fuel

parameters	T_i / K	T_p / K	$H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$				$H_t / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
			StD	StFe	StB	StS	
B	1024.2	1062.3	0	0	6243.1	0	6243.1
B@Fe-1	966.4	1013.9	0	602.3	7309.2	0	7877.3
B@Fe-6	867.8	927.7	358.6	7123.1		97.9	7544.3
B@Fe-9	789.9	740.7	417.8	7637		1268	9283.8

Note: T_i is the ignition temperature of B; T_p is the exothermic peak temperature of DSC curve; H is the heat release at each stage; H_t is the total heat release; StD stage involves the process of moisture evaporation, thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and initial oxidation of Fe; StFe stage represents the exothermic oxidation process of Fe; StB stage represents the exothermic oxidation process of B; StS represents the secondary exothermic oxidation stage of B.

会发生二次快速氧化。其中,B@Fe-9复合燃料二次快速氧化现象最为明显,使得其总放热量大幅增加,总放热量较纯硼增加了48.7%。

为对比分析铁的赋存形式对硼颗粒热氧化特性的影响,研究对B/Fe混合燃料的热氧化特性进行了测试,结果如图7所示。在低温阶段,B/Fe混合燃料的热氧化特性与B的热氧化特性基本一致。在温度1050 K附近,添加铁粉可以使得放热速率增加,但总的放热量没有明显变化。对比B@Fe复合燃料和B/Fe混合燃料

的热氧化特性曲线, 可以发现 B@Fe 复合燃料具有更低的点火温度和放热峰对应温度, 对促进硼颗粒点火效果更加明显。分析产生这种差别的主要原因是 B/Fe 混合燃料和 B@Fe 复合燃料中铁的赋存形式不同, 其中 B/Fe 混合燃料中 B 颗粒和 Fe 颗粒通过机械混合制备而成, 两种颗粒相互独立, 而 B@Fe 复合燃料中铁附着于硼颗粒表面, 且部分铁元素与硼形成了化合物(图 4), 铁及铁氧化物在氧化过程中会放出大量热量, 促进硼颗粒点火。此外, 包覆硼 B@Fe 复合燃料颗粒表面铁的氧化物还可以作为氧的输运媒介, 从而显著提升样品的热氧化反应活性^[12,20]。

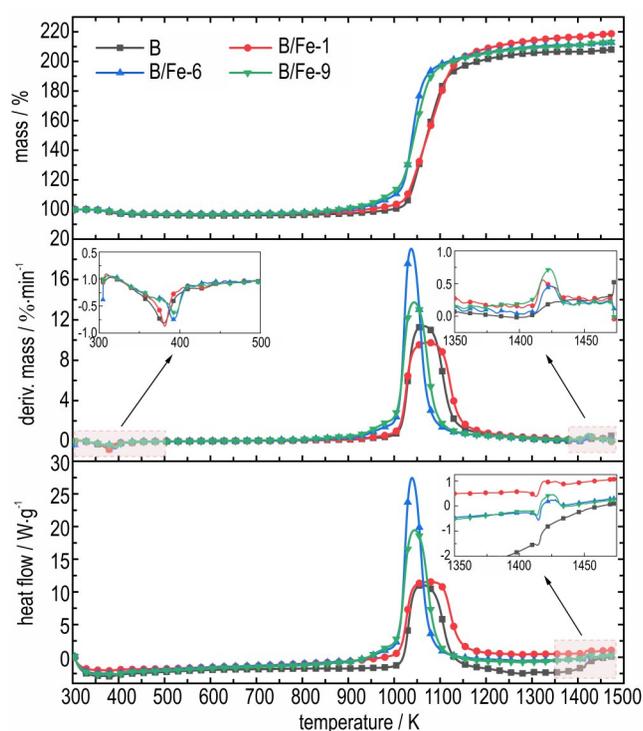


图7 B和B/Fe混合燃料热氧化特性
Fig.7 Thermal behaviors of B and B/Fe fuel

2.3 点火燃烧特性分析

采用激光点火燃烧实验台对 B、B@Fe 和 B/Fe 三种燃料压片进行点火燃烧实验。由于 B 燃烧过程中存在 BO_2 中间产物, 会出现绿色火焰现象, 因此在图像处理中将利用这一特征现象获取火焰信息。实验图像处理方法如图 8 所示, 首先将高速摄影仪拍摄的图像(图 8a)转化为 HSV 格式, 并将 S 通道和 V 通道的数据增强, 得到增强后的图像(图 8b)。之后, 将增强后的图像转化为 RGB 格式, 并以 G 通道数据为识别依据, 将其转换为二值图像, 进而获得硼燃烧火焰区域(图 8c)。采用该二值图像, 可以获得火焰高度(图 8d)。

B、B/Fe 和 B@Fe 三种燃料压片在空气中的典型点

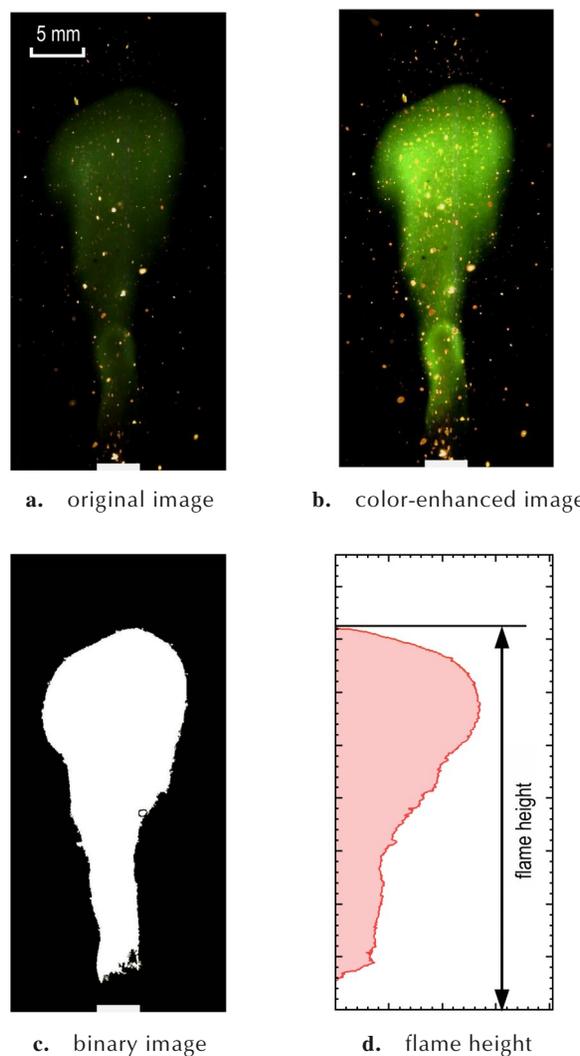


图8 点火燃烧实验图像处理方法
Fig.8 Image processing method of ignition and combustion experiments

火燃烧现象如图 9 所示, 其火焰高度随时间的变化曲线如图 10 所示。B 压片在激光加热过程中会产生绿色燃烧火焰, 随着激光加载时间的延长, 绿色火焰悬浮于压片表面, 其形状和高度基本保持不变, 整体燃烧过程较为稳定。硼铁混合燃料 B/Fe-1、B/Fe-6 和 B/Fe-9 压片燃烧过程与 B 压片的点火燃烧过程类似, 火焰高度较 B 压片略有上升, 但整体燃烧过程仍较为缓慢。实验结果表明, B/Fe 混合燃料中 Fe 对 B 的点火燃烧过程促进程度有限。主要原因是在 B/Fe 混合燃料中, 由于 Fe 颗粒与 B 颗粒处于离散状态, 两者无法像 B@Fe 一样充分接触, 导致 Fe 难以有效改变 B 的点火燃烧特性。

B@Fe-1 复合燃料压片的点火燃烧过程与 B 压片类似, 表明低 Fe 含量对包覆硼颗粒点火燃烧过程没有

明显的促进作用。当包覆硼中铁含量提升至6%和9%时,激光加载后包覆硼压片产生的火焰快速上升(图10),且火焰中存在明显的绿色光谱(BO_2 中间产物)和黄色颗粒状亮斑(铁燃烧产物为主),火焰整体燃烧强度较B@Fe-1复合燃料明显提升。产生该现象的

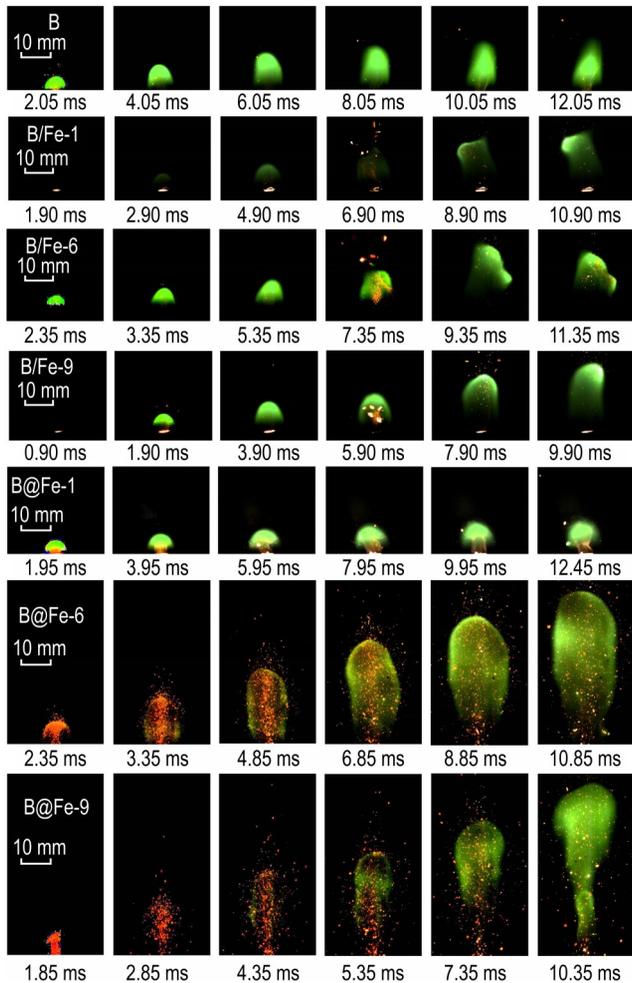


图9 B、B/Fe和B@Fe三种燃料压片典型点火燃烧现象

Fig.9 Typical ignition and combustion phenomenon of B, B/Fe and B@Fe tablets

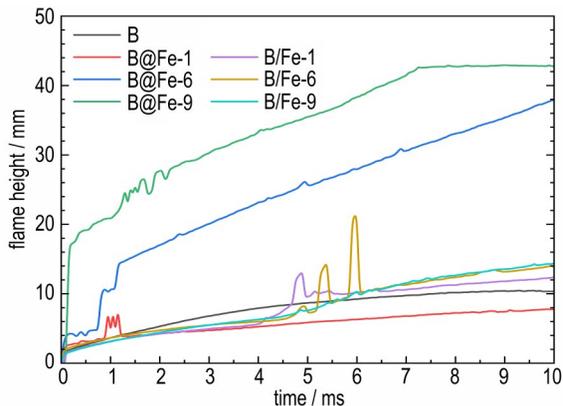


图10 B、B/Fe和B@Fe三种燃料压片的火焰高度

Fig.10 Flame height of B, B/Fe and B@Fe tablets

主要原因有三个:首先,样品中所含 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在外部加热作用下会快速分解,生成大量水蒸气,致使压片内包覆硼粉末分散后与空气充分接触,有利于燃烧反应进行;同时,包覆硼复合燃料中的铁及其氧化物的活性较大,能够与环境中的氧气快速反应并释放出热量,该过程可以作为外部热源对硼颗粒快速加热,促进其表面氧化硼去除;此外,包覆硼B@Fe中铁包覆层氧化产生的 Fe_2O_3 还可以作为输送氧的媒介,促进硼颗粒氧化和燃烧,并形成大量气相的硼燃烧产物^[12, 20]。因此,包覆硼B@Fe-6和B@Fe-9两种复合燃料压片在激光点火过程中具有更剧烈的燃烧现象。

对B、B/Fe和B@Fe三种燃料压片的激光点火延迟时间 t_i 和火焰高度上升速率 v_{flame} 进行统计,结果如表3所示。可以看出,B/Fe混合燃料压片的点火延迟时间与B压片点火延迟时间相当,火焰高度上升速率是B压片1.7~1.9倍。包覆硼B@Fe-6和B@Fe-9压片的点火延迟时间分别是B压片的93.1%和72.4%,并且火焰高度上升速率分别是B压片的3.6倍和4.7倍。通过对三种燃料压片进行激光点火实验可以发现,较高铁含量的包覆硼压片(B@Fe-6和B@Fe-9)在点火延迟时间和火焰高度上升速率方面有明显优势。考虑到包覆硼燃料的理论燃烧热随铁含量增加而逐渐降低,因此选取B@Fe-6复合燃料进一步开展燃烧产物分析。

表3 B、B/Fe和B@Fe三种燃料压片点火燃烧特性参数

Table 3 Combustion characteristic parameters of B, B/Fe and B@Fe tablets

sample	t_i / ms	$v_{\text{flame}} / \text{mm} \cdot \text{ms}^{-1}$
B	1.45	0.89
B/Fe-1	1.40	1.49
B/Fe-6	1.35	1.60
B/Fe-9	1.35	1.65
B@Fe-1	1.75	0.63
B@Fe-6	1.35	3.17
B@Fe-9	1.05	4.20

Note: t_i is ignition delay time, v_{flame} is the rise velocity of the flame height.

B和B@Fe-6复合燃料在空气中点火燃烧后的凝聚相燃烧产物的形貌如图11所示。从图11a中可以看出,硼的燃烧产物中存在大量玻璃状的氧化产物熔融层,并覆盖于颗粒表面,燃烧产物较为密实,外界氧化性气体难以通过熔融层扩散至颗粒内部与硼反应,阻碍其充分燃烧。而在B@Fe-6复合燃料的燃烧产物中出现了大量孔洞结构(图11b),推断是由包覆硼B@Fe颗粒表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 热分解产生的水蒸气而形成

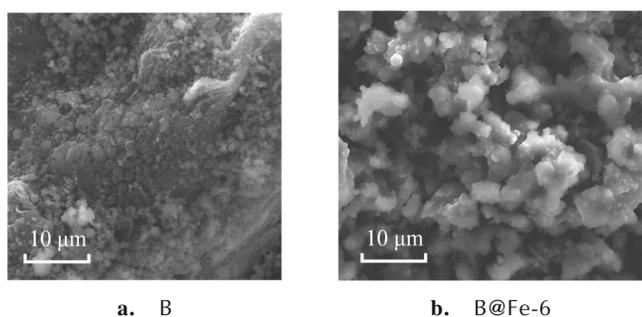


图 11 B 和 B@Fe-6 压片激光点火后凝相燃烧产物 SEM 结果
Fig. 11 SEM results of condensed-phase combustion products of B and B@Fe-6 after laser ignition

成的。同时,在 B@Fe-6 复合燃料燃烧过程中,铁及铁的氧化物作为氧的运输媒介,使得硼颗粒持续氧化,高温条件下生成的硼的氧化物也会以气相的形式通过孔洞扩散到外界。在上述两方面的因素下,B@Fe-6 复合燃料的燃烧产物质地疏松,有利于内部的硼充分燃烧。

2.4 包覆硼点火燃烧机理

基于 B、B@Fe 及 B/Fe 三种燃料的热氧化与点火燃

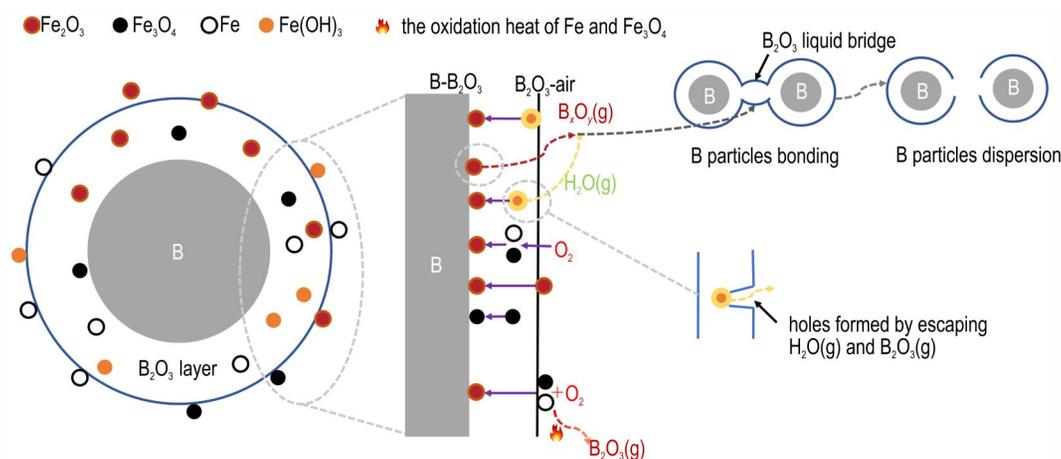


图 12 包覆硼 B@Fe 复合燃料的点火燃烧机理示意图

Fig. 12 Schematic diagram of ignition and combustion mechanism of B@Fe composite fuel

3 结论

采用化学原位包覆法和机械混合法分别制备了不同铁含量的 B@Fe 复合燃料和 B/Fe 混合燃料,并对其形貌结构、元素分布以及主要组分进行了表征,研究了 B@Fe 复合燃料和 B/Fe 混合燃料在空气中的热氧化行为和点火燃烧特性。主要研究结论如下:

(1) 采用化学原位包覆法制备了包覆硼 B@Fe 复合燃料,其中铁元素可均匀包覆在硼颗粒表面,并在颗粒表面形成了含有铁、铁氧化物及硼铁化合物的活性层。

烧实验结果,提出了 B@Fe 复合燃料的点火燃烧机理。如图 12 所示,初始状态的 B@Fe 复合燃料颗粒表面存在 B_2O_3 氧化层,并且外面还被一层含有 Fe、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 以及 $Fe(OH)_3$ 的包覆层覆盖。当 B@Fe 复合燃料颗粒受热时,其外表面的 Fe 和 Fe_3O_4 能够在较低温度下率先与环境中氧气发生反应并释放出大量热量,促进包覆硼颗粒表面氧化膜蒸发和去除,降低了 B@Fe 复合燃料的点火温度。Fe 和 Fe_3O_4 氧化生成的 Fe_2O_3 会与颗粒内的硼进行多相化学反应,并在高温条件下生成气相的硼氧化物 B_xO_y 。与此同时,B@Fe 复合燃料中的 $Fe(OH)_3$ 会受热分解生成水蒸气 H_2O ,同时氧化层受热蒸发形成气相 B_2O_3 ,共同向包覆硼颗粒周围扩散。上述反应中生成的气相 B_2O_3 和 H_2O 能够破坏硼颗粒间由液相 B_2O_3 形成的液桥结构,促进包覆硼颗粒分散,并增大反应比表面积,提高硼颗粒燃烧效率。此外,B@Fe 复合燃料颗粒受热分解和氧化过程中形成的气相组分向颗粒周围扩散时还可以在氧化产物中产生通道,使燃烧产物出现质地疏松的结构。

(2) 包覆硼 B@Fe 复合燃料中的活性层显著改善了硼的热氧化和点火燃烧特性。随着铁含量增加,包覆硼复合燃料的点火温度和放热峰温度显著降低,B@Fe-9 复合燃料的点火温度降至 789.9 K,较纯硼下降 234.3 K。当铁含量超过 6% 时,样品在高温下会出现明显的二次氧化行为,B@Fe-9 复合燃料总放热量较纯硼提升 48.7%。在激光点火实验中,B@Fe-9 复合燃料的火焰高度上升速率约为纯硼的 4.7 倍,点火延迟时间约比纯硼缩短 27.5%。

(3) B@Fe 复合燃料中铁促进硼点火燃烧的主要

原因是铁及其氧化物优先被氧化并释放热量,这些热量作为热源促进硼的点火燃烧,同时铁的氧化物还可作为氧的输运媒介,促进颗粒内部硼的氧化。此外,B@Fe复合燃料着火燃烧过程中会生成气体($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 热解生成 H_2O 和高温下生成的硼的氧化物 B_xO_y),促进燃烧产物分散,从而有利于硼颗粒充分燃烧。

参考文献:

- [1] 夏智勋,冯运超,马立坤,等.固体火箭超燃冲压发动机燃烧技术研究进展[J].航空学报,2023,44(15):82-96.
XIA Zhi-xun, FENG Yun-chao, MA Li-kun, et al. Research progress of solid rocket scramjet combustion technology [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2023, 44 (15) : 528793.
- [2] ZHANG C, KOU Y, XIAO L, et al. Research progress on the modification of B and Al high-energy fuels for powder fuel ramjet applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(8) : 11522-11551.
- [3] YUAN J, LIU J, ZHANG L, et al. Combustion and agglomeration characteristics of boron particles in boron-containing fuel-rich propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 232: 111551.
- [4] 杨鹏年,夏智勋,马立坤,等.固体火箭超燃冲压发动机拟相产物特性研究[J].推进技术,2025,46(5):201-209.
YANG Peng-nian, XIA Zhi-xun, MA Li-kun, et al. Characterization of condensed-phase products of solid rocket scramjet [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2025, 46(5) : 201-209.
- [5] 伍俊英,王健宇,刘新航,等.表面改性硼及硼铝复合粉的制备和性能[J].含能材料,2025,33(6):581-588.
WU Jun-ying, WANG Jian-yu, LIU Xin-hang, et al. Preparation and properties of surface-modified boron and boron-aluminum composite powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(6) : 581-588.
- [6] DUAN L, XIA Z, FENG Y, et al. Formation of bubbles and microexplosions in burning boron agglomerates [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 264: 113432.
- [7] WANG H, REN H, YIN L, et al. High energy release boron-based material with oxygen vacancies promoting combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133027.
- [8] YAN L, ZHU B, YAN X, et al. Study on combustion performance of boron powder promoted by nickel oxide [J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 726: 179558.
- [9] 宋清官,高大元,郑保辉,等.硼铝金属化炸药的制备及性能表征[J].含能材料,2017,25(5):384-390.
SONG Qing-guan, GAO Da-yuan, ZHENG Bao-hui, et al. Preparation and characterization of matalized explosive containing B and Al powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5) : 384-390.
- [10] 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 modified boron with high combustion efficiency [J]. *Chinese Journal of Energetic (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10) : 1068-1079.
- [11] 陈冰虹,刘建忠,梁导伦,等.氧化剂包覆硼颗粒对硼基推进剂点火燃烧特性的影响[J].含能材料,2016,24(8):774-780.
CHENG Hong-bin, 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 Energetic (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24 (8) : 774-780.
- [12] LIU R, YANG D, ZHANG Y, et al. Combustion performance modulation of propellant by boron/catalyst/oxidant interface combination [J]. *Combustion and Flame*, 2025, 277: 114239.
- [13] 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.
- [14] 庞维强.硼基复合含能燃料的研究新进展[J].火炸药学报,2023,46(2):85-88.
PANG Wei-qiang. New research progress of boron-based composite energetic fuels [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(2) : 85-88.
- [15] 于润田,马曼曼,张睿,等.硼基复合金属燃料单颗粒点火与燃烧特性[J].火炸药学报,2022,45(6):862-869.
YU Run-tian, MA Man-man, ZHANG Rui, et al. Study on single particle ignition and combustion characteristics of boron-based composite metal fuel [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2022, 45(6) : 862-869.
- [16] HUANG X, ZHANG M, LIN C, et al. Comparison on ignition and combustion of AlMgB composite fuel and B fuel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138133.
- [17] SUN Ya-lun, REN Hui, JIAO Qing-jie, et al. Oxidation, ignition and combustion behaviors of differently prepared boron-magnesium composites [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 11-19.
- [18] 黄纲顺,王禹泽,冯运超,等.单个微米级硼铝合金颗粒着火燃烧特性试验研究[J].固体火箭技术,2025,48(3):408-415.
HUANG Gang-shun, WANG Yu-ze, FENG Yun-chao, et al. Ignition and combustion characteristics of single micron-size boron-aluminum alloy particles [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2025, 48(3) : 408-415.
- [19] YANG T, QIAN X, DAI J, et al. Combustion performance of aluminum modified boron nanoparticles coated with silane coupling agent [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 264: 113442.
- [20] LI H, LI H, WANG C, et al. In situ iron coating of amorphous boron and characterization of its energy release behavior [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157239.
- [21] PANG W-Q, YETTER R A, 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.
- [22] CHINTERSINGH K-L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Transition Metal Catalysts for Boron Combustion [J]. *Combustion Science and Technology*, 2021, 193(8) : 1400-1424.
- [23] GUO Z-Y, ZHANG X, WANG Y-J, et al. Combustion characteristics of boron-iron powder with micro-zone compounding [J]. *Combustion Science and Technology*, 2023: 1-17.
- [24] CHINTERSINGH K-L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Combustion of boron and boron - iron composite particles in different oxidizers [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 192: 44-58.
- [25] CHINTERSINGH K-L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Boron doped with iron: Preparation and combustion in air [J]. *Com-*

- bustion and Flame*, 2019, 200: 286–295.
- [26] CHINTERSINGH K-L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of purity, surface modification and iron coating on ignition and combustion of boron in air[J]. *Combustion Science and Technology*, 2021, 193(9): 1567–1586.
- [27] CHENG L, YANG H, YANG Y, et al. Preparation of B/Nitrocellulose/Fe particles and their effect on the performance of ammonium perchlorate propellant[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 211: 456–464.
- [28] HASHIM S A, OJHA P K, KARMAKAR S, et al. Experimental observation and characterization of B-HTPB-based solid fuel with addition of iron particles for hybrid gas generator in ducted rocket applications[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(7): 896–907.

Preparation, Ignition and Combustion Characteristics of Boron-iron Composite Fuel

FENG Yun-chao¹, QU Ying¹, HUANG Gang-shun¹, ZHOU Xi-wen², MA Li-kun¹, CHEN Bin-bin¹, XIA Zhi-xun¹

(1. Hypersonic Technology Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Hunan Institute of Advanced Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: To investigate the effect of iron on the ignition and combustion behavior of boron particles in air, B@Fe and B/Fe composite fuels with different iron contents were prepared by chemical in-situ coating method and mechanical mixing method, respectively. The thermal oxidation properties and ignition combustion characteristics of samples in air were studied through thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) analysis and laser ignition combustion experiments. The results show that B@Fe composite fuel exhibits better ignition and combustion performance in air atmosphere, compared with boron fuel and B/Fe composite fuel. As the iron content increases from 0% to 9%, the ignition temperature and exothermic peak temperature of B@Fe composite fuel decrease by 234.3 K and 321.6 K, respectively. When the iron content is $\geq 6\%$, B@Fe composite fuel also exhibits secondary oxidation behavior in air. Specifically, the total heat release during the thermal oxidation process of B@Fe-9 increases by 48.7% compared to boron powder. B@Fe composite fuel generates a large amount of gas during laser ignition, which promotes the dispersion of combustion products. The flame height rising rate of B@Fe composite fuel with 9% iron content is 4.7 times that of boron, and the ignition delay time is reduced by about 27.5% compared with boron. Comparing the thermal oxidation and ignition combustion processes of B, B@Fe and B/Fe, an ignition and combustion mechanism of B@Fe composite fuel is proposed.

Key words: Boron-iron composite fuel; chemical in-situ coating; mechanical mixing; thermal oxidation properties; ignition-combustion characteristics

CLC number: TJ55;V512;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025166

Grant support: Independent Innovation Science Fund of National University of Defense Technology (No. 24-ZZCX-JDZ-34); National Natural Science Foundation of China (Nos. 12272409, U21B2086)

(责编: 姜梅)