



硼铝合金粉制备及其氧化燃烧特性

张 皓, 刘 颖, 李洪洋, 李 红, 赵修臣

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘 要: 以硼粉和纳米铝粉为原料, 烧结制备了主要由铝和 AlB_2 两相构成的硼铝合金粉。利用扫描电镜、X 射线衍射仪、氧弹量热仪和同步热分析仪, 观察了粉体形貌, 分析了粉体相组成及其对燃烧热值和热氧化特性的影响。结果表明: 硼铝合金粉中的 AlB_2 含量随烧结温度的升高而增大, 硼铝合金粉的实测燃烧热值和燃烧效率均高于无定形硼粉。当硼粉、铝粉混合摩尔比为 2:1, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温烧结 2 h 时, 制得的硼铝合金粉的实测燃烧热值为 33.3 MJ/kg , 对应的燃烧效率为 77.0% 。相较于无定形硼粉, 其燃烧热值提高了 139.6% , 燃烧效率提高了 53.4% 。其机理在于硼铝合金粉燃烧过程中形成了高熔点硼铝复合氧化物, 有效减少了低熔点液态 B_2O_3 层的产生, 从而促进了硼铝合金粉的氧化放热。热氧化特性测试表明硼铝合金粉的氧化起始温度、氧化峰值温度和氧化终止温度均明显高于无定形硼粉, 且随着 AlB_2 含量的增大而升高。

关键词: 铝合金; 硼化物; 烧结; 燃烧热

文章编号: 1004-0609(2021)-04-0890-09

中图分类号: TG13

文献标志码: A

引文格式: 张 皓, 刘 颖, 李洪洋, 等. 硼铝合金粉制备及其氧化燃烧特性[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 890–898. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36530

ZHANG Hao, LIU Ying, LI Hong-yang, et al. Preparation and oxidative combustion property of boron-aluminum alloy powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 890–898. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36530

硼的理论燃烧热值达 58 MJ/kg , 远高于煤炭石油等传统能源材料及大部分化学元素, 是具有广泛应用前景的含能材料^[1–3]。但由于其氧化物 B_2O_3 的熔点低($460\text{ }^\circ\text{C}$)、沸点高($1860\text{ }^\circ\text{C}$), 导致硼在燃烧过程中极易形成表面液态 B_2O_3 包覆层, 阻碍了氧气与硼的进一步接触, 造成燃烧效率大幅降低, 使得硼的实测燃烧热值远低于理论值^[4–7]。

为了提高硼的实际燃烧放热, 通常采用易燃金属添加或制备金属硼化物的方法来提高其能量释放水平^[8–11]。GUO 等^[12]烧结制备了 MgB_2 , 其在氧气环境中实测燃烧热值为 23.9 MJ/kg , 燃烧效率较硼粉提高了 23.55% 。胥会祥等^[13]采用 30%高纯硼粉、30%AP、7%Mg, 其余为 HTPB 黏合剂等材料制备了推进剂, 实验结果显示其实测燃烧热值为 29.96 MJ/kg 。陈涛等^[14]向硼基富燃料推进剂的固体燃料中添加 5%的易燃金属铝、镁, 经氧弹量热仪

测试, 其实测燃烧热分别为 26.46 MJ/kg 和 27.36 MJ/kg 。

铝粉具有较高燃烧热和快速的能量释放速率^[15–17], 是含能体系的理想金属添加材料。目前关于硼铝合金粉作为高能燃料的论文相对较少, 相关的释能机理尚未完善。本文以硼铝合金粉体为研究对象, 烧结制备硼铝合金粉, 研究烧结工艺对硼铝合金粉相组成的影响以及相组成对合金粉燃烧热值的影响及机理, 并对硼铝合金粉的热氧化性能进行了分析。

1 实验过程

1.1 实验原料

实验选择无定形硼粉(丹东市化工研究所生产)和纳米铝粉(电爆炸法自制)作为烧结制备硼铝合金

粉的原材料。表 1 所示为所用原料的各种参数。图 1 所示为所用无定形硼粉和纳米铝粉的形貌。

表 1 无定形硼粉及纳米铝粉参数

Table 1 Parameters of amorphous boron powder and nano-aluminum powder

Raw material	Particle size/nm	Purity/%
Amorphous boron powder	1000–5000	90
Nano-aluminum powder	100–200	87

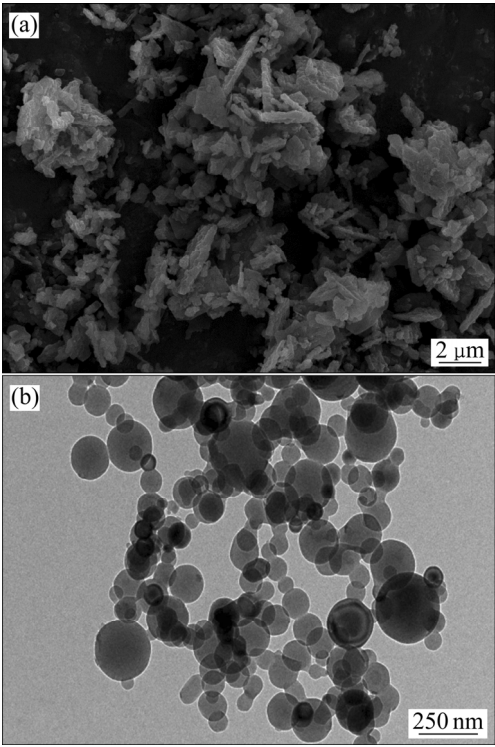


图 1 无定形硼粉 SEM 像和纳米铝粉 TEM 像
Fig. 1 SEM image(a) of amorphous boron powder and TEM image(b) of nano-aluminum powder

1.2 样品制备及性能测试

将无定形硼粉和纳米铝粉分别按四种摩尔比 ($n(\text{B}):n(\text{Al})=1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1$) 均匀混合, 以 5 MPa 的压力压制成 $d\ 15\ \text{mm}$ 的圆片。将压制样品置于刚玉瓷舟中, 在流动氩气保护的管式炉中以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $700\ ^\circ\text{C}$, 保温 2 h 后进行烧结, 而后随炉冷却至室温并用研钵研磨。利用扫描电镜、X 射线衍射仪来表征其微观形貌及相结构, 利用氧弹量热仪测量其氧化燃烧热值。

在上述研究的基础上, 选择燃烧热值最高的硼粉、铝粉配比制备压制样品, 将压制样品以

$10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别在流动氩气保护的管式炉中加热至 $750、800、850$ 和 $900\ ^\circ\text{C}$, 保温烧结 2 h 后冷却至室温, 用研钵研磨成粉体。利用扫描电镜、X 射线衍射仪和氧弹量热仪, 研究烧结温度对烧结产物物相的影响以及物相构成对硼铝合金粉燃烧热值的影响, 并利用同步热分析仪对硼铝合金粉的热氧化性能特征参量进行表征。

所用扫描电镜为日本电子 JSM-7001F 型; 所用 X 射线衍射仪为荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD 型; 所用氧弹量热仪为长春实诚科技公司的 SCLR-5000 型, 测试燃烧热值时氧气压力为 $3.0\ \text{MPa}$; 所用同步热分析仪为德国耐驰公司的 NETZSCH STA 449F3 型, 测试时以 $10\ \text{K}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $1200\ ^\circ\text{C}$, 测试气氛为氧气。

2 结果与讨论

2.1 硼粉、铝粉比对硼铝合金粉燃烧热值的影响

图 2 所示为将无定形硼粉和纳米铝粉按四种摩尔比 ($n(\text{B}):n(\text{Al})=1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1$) 混合经 $700\ ^\circ\text{C}$ 保温烧结 2 h 所得烧结产物 SEM 像。从图 2 中可以看出, 烧结产物呈层片状堆积, 颗粒尺寸均大于原料尺寸。

图 3 所示为该四种烧结产物的 XRD 谱。由图 3 可见, 以不同硼粉铝粉摩尔配比所得烧结产物中均主要由铝、 AlB_2 两相组成, 表明烧结产物为硼铝合金粉。XRD 谱中未见铝的氧化物相, 表明铝的氧化物量应很少。

表 2 所示为利用参比强度法确定硼铝合金粉中 AlB_2 的相对含量以及经氧弹量热仪测试所得原料、四种烧结硼铝合金粉的燃烧热值和燃烧效率。由表 2 可见, 无定形硼粉的实测燃烧热值为 $13.9\ \text{MJ}/\text{kg}$, 纳米铝粉的实测燃烧热值为 $26.2\ \text{MJ}/\text{kg}$, 四种硼铝合金粉的燃烧热值均高于无定形硼粉和纳米铝粉的燃烧热值。随着不同硼铝摩尔比制备的合金粉中 AlB_2 含量的增加, 其经氧弹量热仪测试所得的燃烧热值和燃烧效率总体提高。当硼粉、铝粉的混合摩尔比为 2:1 时, 其烧结所得产物中的 AlB_2 含量最多, 燃烧热值最大, 达到了 $30.6\ \text{MJ}/\text{kg}$; 燃烧效率最高, 为 70.8%。

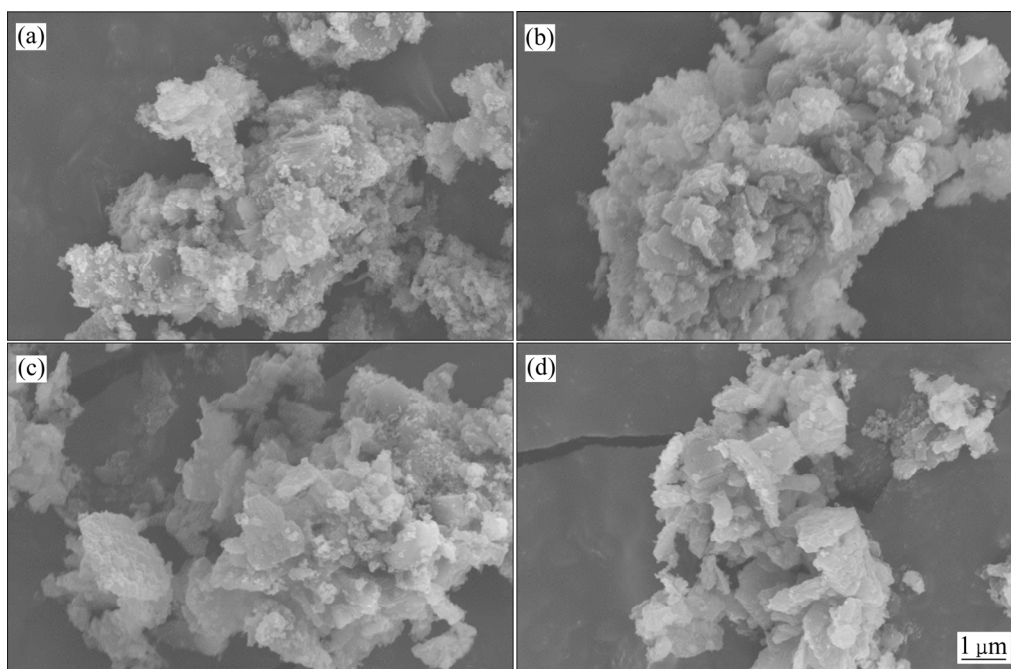


图 2 不同硼铝摩尔比烧结产物的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of sintered products with different molar ratios of B powder and Al powder: (a) 1.5:1; (b) 2:1; (c) 2.5:1; (d) 3:1

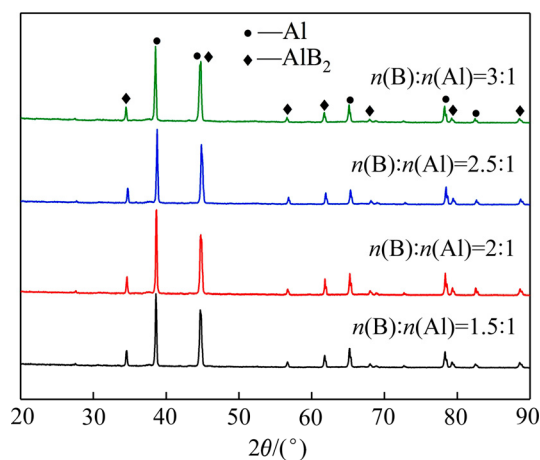


图 3 不同硼铝摩尔比烧结产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of sintered products with different molar ratios of B powder and Al powder

η 表示燃烧效率, 按式(1)计算:

$$\eta = \frac{H_E}{H_T} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_E 为实测燃烧热; H_T 为理论燃烧热。

图 4 所示为四种硼铝合金粉经氧弹量热仪测试所得燃烧氧化产物的 XRD 谱。由图 4 可见, 四种硼铝合金粉的燃烧氧化产物均由 Al_2O_3 (熔点 2054 °C) 和高熔点复合氧化物 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (熔点 1020 °C) 两相构

成, 未发现铝相存在, 表明铝已充分氧化。

WANG 等^[18]制备了 Al-B-Eu 合金粉并对其燃烧氧化过程进行了分析, 结果表明, Al-B-Eu 合金粉的燃烧产物主要由 Al_2O_3 、 $\text{Al}_8\text{B}_2\text{O}_{15}$ 和 EuB_2O_4 组成。 $\text{Al}_8\text{B}_2\text{O}_{15}$ 和 EuB_2O_4 的存在减少了 B_2O_3 的产生, 促进了合金粉的氧化放热。郭洋等^[19]研究了 MgB_2 颗粒的热氧化特性和能量释放特性, 研究结果显示在氧化反应过程中, MgB_2 会生成 Mg-B-O 三元固态氧化物, 避免了液态 B_2O_3 的大量存在, 这一特性有利于其快速氧化放热。结合上述研究, 认为不同硼铝摩尔比制备的合金粉燃烧热值和燃烧效率提高的主要机理为: 合金粉中 AlB_2 含量的增加使其在燃烧氧化过程中形成了更多的高熔点复合氧化物 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 。而 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 在反应进程中主要呈固态, 减少了合金粉表面液态 B_2O_3 的存在, 从而使合金粉得以更充分地与氧气接触发生氧化, 释放出更多的热能。

2.2 AlB_2 含量对硼铝合金粉燃烧热值的影响

在上述工作基础上, 选择燃烧热值最高即硼铝摩尔比为 2:1 的混合粉制备压片样品, 将其分别在 750、800、850 和 900 °C 进行保温烧结 2 h。图 5 所示为不同温度下烧结硼铝合金粉经研磨后的

表 2 AlB_2 含量、燃烧热值和燃烧效率

Table 2 AlB_2 content, combustion heat value and efficiency

Sample	$w(\text{AlB}_2)/\%$	Experimental combustion heat/($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Theoretical combustion heat/($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Combustion efficiency/%
Amorphous boron powder	—	13.9	58.7	23.7
Nano-aluminum powder	—	26.2	30.8	85.1
$n(\text{B}):n(\text{Al})=1.5:1$	34.5	27.8	41.3	66.5
$n(\text{B}):n(\text{Al})=2:1$	36.2	30.6	43.2	70.8
$n(\text{B}):n(\text{Al})=2.5:1$	30.3	29.7	43.6	68.1
$n(\text{B}):n(\text{Al})=3:1$	28.4	29.1	46.1	63.1

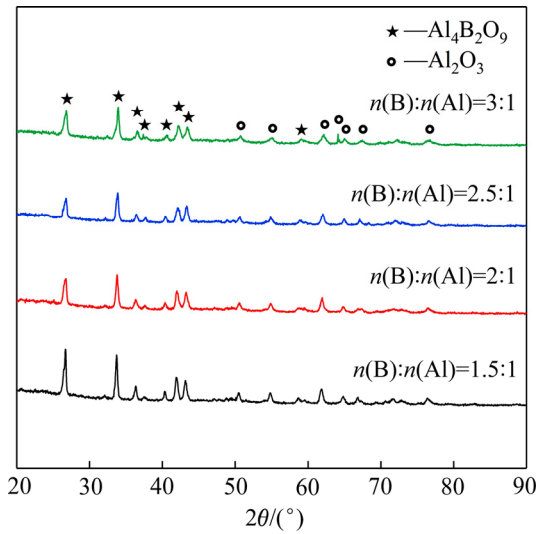


图 4 不同硼铝合金粉氧化产物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of oxidation products of different boron-aluminum alloy powder

SEM 像。由图 5 可知,不同烧结温度下烧结产物均呈块状堆积,粒径为 20~50 μm 。

图 6 所示为四种烧结温度下所得烧结产物的 XRD 谱。由图 6 可见,不同烧结温度所得烧结产物中均只有 Al、 AlB_2 两种物相的衍射峰,说明此四种温度烧结所得产物均为硼铝合金粉。且随烧结温度的提升,合金粉中 AlB_2 的衍射峰逐渐增强,Al 的衍射峰逐渐减弱。

依据 XRD 谱,利用参比强度法确定了不同烧结温度所得硼铝合金粉中 AlB_2 的相对含量以及其实测燃烧热值、燃烧效率,结果如表 3 所示。由表 3 可见,随着烧结温度升高,硼铝合金粉中 AlB_2 的含量相应增加,这主要是烧结温度升高导致硼、铝之间的扩散反应速率加快造成的。随着硼铝合金粉

中 AlB_2 含量的增加,硼铝合金粉的燃烧热值先增加后降低,当烧结温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 即合金粉中 AlB_2 含量为 53.8% 时,其燃烧热值最高,达到 33.3 MJ/kg ,较无定形硼粉提高了 139.6%。对应的燃烧效率为 77.0%,较无定形硼粉提高了 53.4%。

随 AlB_2 含量的增加,硼铝合金粉燃烧热值先增后降,这表明 AlB_2 含量对硼铝合金粉的实测燃烧热值有着矛盾的影响。一方面, AlB_2 的存在利于燃烧时形成高熔点硼铝复合氧化物而促进硼的进一步氧化放热;另一方面, AlB_2 燃烧时会发生具有吸热效应的 Al—B 键断裂,过多的 AlB_2 将导致 Al—B 键断裂吸热效应加强,从而降低硼铝合金粉最终的燃烧热值。因此,对所制备的硼铝合金粉而言,存在着一个使其燃烧热值达到最大的 AlB_2 最佳含量。

2.3 硼铝合金粉热氧化性能分析

图 7 所示为利用同步热分析仪测得的无定形硼粉在氧气气氛中从室温加热至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的 TG—DSC 曲线。由图 7 可知,在所设定加热温度范围内,无定形硼粉的 DSC 曲线存在一个明显的放热峰。放热起始温度为 571.5 $^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 589.1 $^{\circ}\text{C}$,终止温度为 590.5 $^{\circ}\text{C}$,放热区间为 19 $^{\circ}\text{C}$ 。TG 曲线显示,无定形硼粉在放热温度区间增质约 133%,整个升温过程增质约 160%。

图 8 所示为纳米铝粉在氧气气氛中从室温加热至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的 TG—DSC 曲线。由 DSC 曲线可见随温度升高,纳米铝粉呈现出三个放热峰和一个吸热峰。吸热峰出现于 660 $^{\circ}\text{C}$ 附近,对应于铝的熔点,故为铝熔化吸热所致。纳米铝粉的第一个放热温度

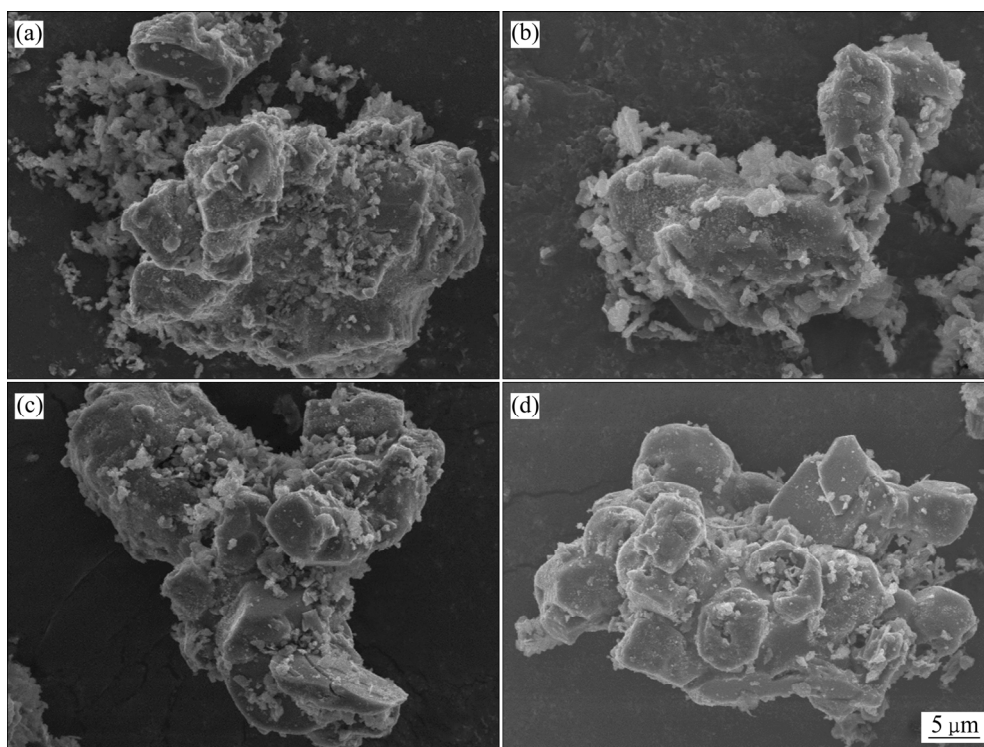


图 5 不同烧结温度下硼铝合金粉的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of boron-aluminum alloy powders at different sintering temperatures: (a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C; (d) 900 °C

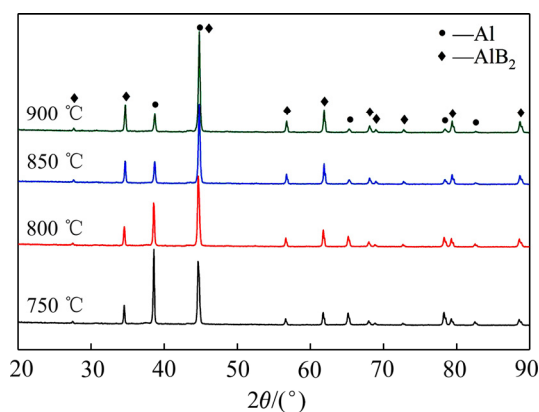


图 6 不同烧结温度下硼铝合金粉的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of boron-aluminum alloy powders at different sintering temperatures

区间为 538.3~588.7 °C，峰值温度为 562.6 °C，对应此放热过程，由 TG 曲线可知粉体增质约 13%，表明纳米铝粉此时在固态下即可发生明显氧化。纳米铝粉的第二和第三个放热峰出现于更高温度下，其放热峰值约依次对应于约 780 °C 和 1040 °C，相应的增质依次约为 15% 和 21%，而纳米铝粉在整个升温过程中总增质约为 65%。

对纳米铝粉氧化行为及机理的研究表明^[20-23]，纳米铝粉在氧化过程中存在着因热膨胀系数不同而导致的表面氧化层开裂以及高温区间中铝进行扩散并发生氧化的现象。分析认为纳米铝粉呈现的分段式氧化放热现象应伴随着两种不同状态下的氧化过程，即铝熔化前的固态氧化过程和铝熔化后的液态氧化过程。铝熔化前，在加热过程中氧可以扩散穿过表面氧化层和铝发生氧化反应，这形成了 DSC 曲线上固态铝粉的氧化放热峰。当铝发生熔化后，由于液态铝的热膨胀系数大于表面氧化层，使得表面氧化层受到内部液态铝热膨胀产生的拉应力而发生破裂，导致暴露在氧气环境中的铝发生氧化并形成了 DSC 曲线上的第一个液态氧化放热峰；随着温度进一步升高，铝开始进行显著扩散并与氧发生反应，最终形成了 DSC 曲线上的第二个液态氧化放热峰。

图 9 所示为不同烧结温度下所得四种 AlB₂ 含量的硼铝合金粉在氧气气氛中从室温加热至 1200 °C 的 DSC 曲线。由图 9 可见，由于所得硼铝合金粉中均存在一定量铝相，故四种硼铝合金粉在

表 3 不同烧结温度下硼铝合金粉的 AlB_2 含量、燃烧热值和燃烧效率

Table 3 AlB_2 content, combustion heat value and efficiency of boron-aluminum alloy powder sat different sintering temperatures

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$w(\text{AlB}_2)/\%$	Experimental combustion heat/ $(\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	Theoretical combustion heat/ $(\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	Combustion efficiency/ $\%$
700	36.2	30.6	43.2	70.8
750	42.0	31.3	43.2	72.4
800	53.8	33.3	43.2	77.1
850	56.9	31.7	43.2	73.4
900	67.2	30.4	43.2	70.4

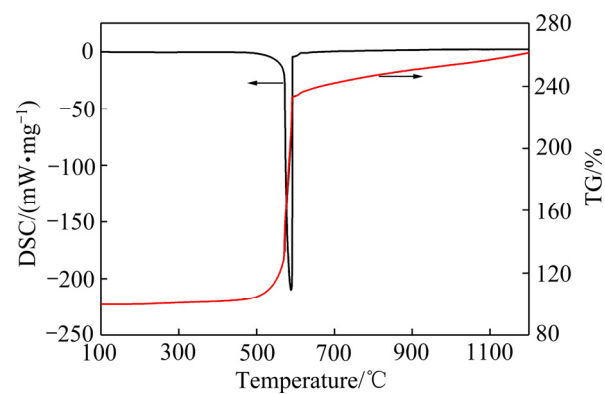


图 7 无定形硼粉在氧气气氛中的 TG-DSC 曲线
Fig. 7 TG-DSC curve of amorphous boron powder in oxygen atmosphere

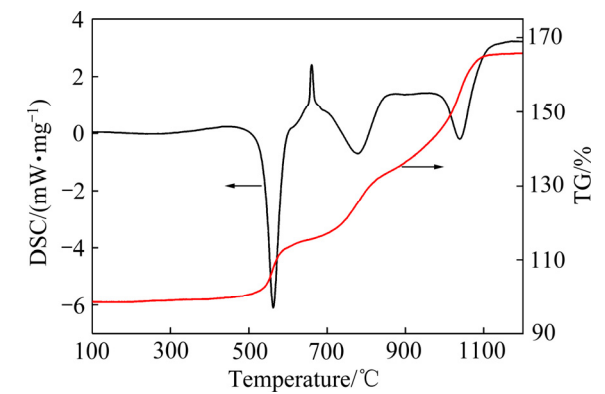


图 8 纳米铝粉在氧气气氛中的 TG-DSC 曲线
Fig. 8 TG-DSC curve of nano-aluminum powder in oxygen atmosphere

660 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现微弱的铝熔化吸热峰。在 700~850 $^{\circ}\text{C}$ 区间, 四种硼铝合金粉均开始氧化, 并出现明显的放热峰。表 4 所示为不同硼铝合金粉的热氧化温度参数。由表 4 可知, 硼铝合金粉的氧化放热起始温度、放热峰值温度、氧化终止温度随合金粉

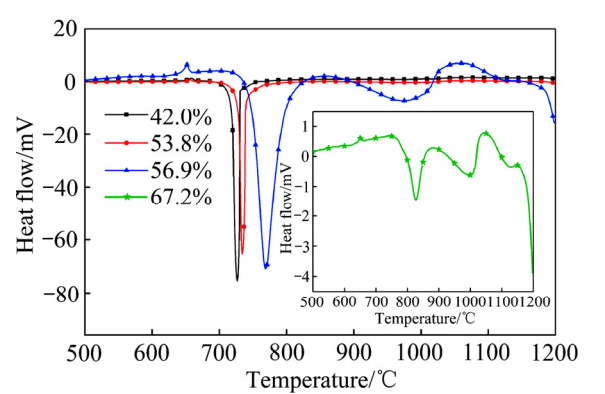


图 9 不同 AlB_2 含量的硼铝合金粉在氧气气氛中的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves of boron-aluminum alloy powders with different AlB_2 contents in oxygen atmosphere

中 AlB_2 含量增大逐步升高, 放热峰对应的温度区间也相应增大, 且其氧化起始温度均明显高于无定形硼粉的氧化起始温度。其中当硼铝合金粉中 AlB_2 含量为 56.9% 和 67.2% 时, 其在更高温度下还呈现出了放热峰。

图 10 所示为对应的不同硼铝合金粉在氧气气氛中的 TG 曲线。由 TG 曲线可以发现, 硼铝合金粉中 AlB_2 含量不同, 其在从室温加热至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 过程中增质特点明显不同。在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 各样品增质缓慢。对应于其在约 700~850 $^{\circ}\text{C}$ 区间的放热峰, 各样品出现明显增质, 增质率随硼铝合金粉中 AlB_2 含量增加而相应减小。

表 5 反应了不同硼铝合金粉在氧化过程中不同升温区间的重量变化。由表 5 可知, 对 AlB_2 含量相对较少、分别为 42.0% 和 53.8% 的两种硼铝合金粉, 在 700~850 $^{\circ}\text{C}$ 放热区间内发生快速且显著增质, 其增质量分别为 43.9% 和 33.9%。而后随温度继续升

表 4 不同硼铝合金粉的热氧化温度参数

Table 4 Thermal oxidation temperature parameters of different boron-aluminum alloy powders

Sintering temperature/℃	AlB ₂ /%	Initial oxidation temperature/℃	Peak temperature/℃	End temperature/℃	Δt/℃
750	42.0	718.7	727.1	732.0	13.3
800	53.8	729.5	734.4	742.3	12.8
850	56.9	751.0	772.5	800.0	49.0
900	67.2	797.6	826.9	853.2	55.6

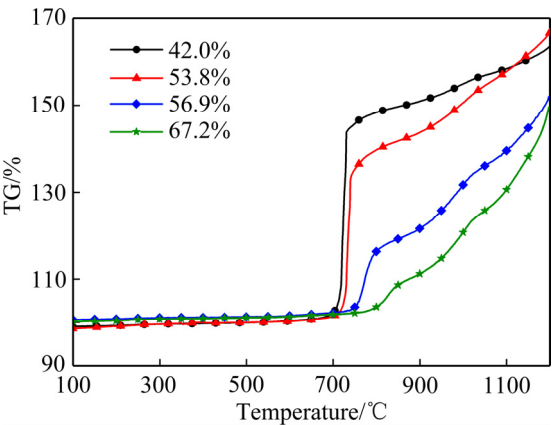


图 10 不同 AlB₂ 含量的硼铝合金粉在氧气气氛中的 TG 曲线

Fig. 10 TG curves of boron-aluminum alloy powders with different AlB₂ contents in oxygen atmosphere

表 5 不同硼铝合金粉氧化过程中质量变化

Table 5 Quality change during oxidation of different boron-aluminum alloy powders

Sintering temperature/℃	w(AlB ₂)/%	ΔM ₁ /%	ΔM ₂ /%
750	42.0	43.9	20.1
800	53.8	33.9	32.0
850	56.9	16.6	35.4
900	67.2	8.6	41.0

高至 1200 ℃，增质缓慢约呈线性上升，其增质量分别仅为 20.1%和 32.0%。对 AlB₂ 含量相对较多、分别为 56.9%和 67.2%的两种硼铝合金粉，其在约 700~850 ℃放热区间增质较少，仅分别为 16.6%和 8.6%。而后随温度升高至 1200 ℃，其增质以较高的增加率约呈线性上升，均超过其在 700~850 ℃区间的增质，分别达 35.4%和 41.0%。

查阅 Al-B 相图可知，由铝和 AlB₂ 构成的硼铝合金粉在加热至 660 ℃时，其中铝完全熔化，AlB₂

也开始随温度升高而逐渐熔化为含有硼原子的液态铝。在 980 ℃，AlB₂ 恒温完全分解为含有硼原子的液态铝和固相 AlB₁₂，而后随温度进一步升高，AlB₁₂ 逐渐分解为含有硼原子的液态铝。结合 Al-B 相图分析认为，硼铝合金粉在约 700~850 ℃区间的放热应主要源于铝和 AlB₂ 在 660 ℃以上熔化产生的含硼液态铝的氧化。因此，AlB₂ 含量少，也即铝相含量多的硼铝合金粉在该温度区间出现显著的放热和氧化增质。此后的增质因需通过剩余的少量 AlB₂ 随温度上升逐渐熔化而发生，故其 TG 曲线显示增质较少且缓慢。AlB₂ 含量较多的硼铝合金粉因在 700~850 ℃区间形成的液态铝相对较少，故对应的氧化增质较少。随着温度上升，其大量的 AlB₂ 逐渐熔化并氧化，从而使其增质随温度上升而有明显增加。而 AlB₂ 含量较多的两种硼铝合金粉在 980 ℃附近出现的放热峰应由对应于 Al-B 相图上 AlB₂ 在 980 ℃恒温分解产生较大量的液态铝氧化所致。

3 结论

- 1) 利用粉末烧结法制备的硼铝合金粉在氧弹量热仪测试中表现出了较高的燃烧热值和燃烧效率，其机制在于硼铝合金粉在燃烧过程中形成了高熔点的硼铝复合氧化物，避免了液态 B₂O₃ 的存在，有利于氧气与合金粉进一步发生氧化放热反应，进而导致了合金粉燃烧热值和燃烧效率的提升。
- 2) 硼铝合金粉中 AlB₂ 的含量对硼铝合金粉的燃烧热值有重要影响。当硼铝合金粉中 AlB₂ 含量为 53.8%时，硼铝合金粉燃烧热值可达 33.3 MJ/kg，较无定形硼粉提升了 139.6%。对应其燃烧效率为 77.0%，较无定形硼粉提升了 53.4%。

3) 硼铝合金粉中 AlB_2 含量对硼铝合金粉的热氧化性能有重要影响。随着所制备硼铝合金粉中 AlB_2 含量增加,其氧化起始温度、氧化峰值温度、氧化终止温度逐渐升高,且均高于无定形硼粉。

REFERENCES

- [1] 于 丹,卓建坤,姚 强. 硼颗粒点火与燃烧性能的研究进展[J]. 燃烧科学与技术, 2014(1): 48–54.
YU Dan, ZHUO Jian-kun, YAO Qiang. Research progress on ignition and combustion properties of boron particles[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2014(1): 48–54.
- [2] 庞维强,樊学忠,胥会祥,等. 硼镁复合粉的特性及对富燃料推进剂燃速特性影响[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(3): 363–367.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, WU Hui-xiang, et al. The characteristics of boron-magnesium composite powder and its influence on the burning rate characteristics of fuel-rich propellant[J]. Solid Rocket Technology, 2013, 36(3): 363–367.
- [3] JING P M, WANG M G, WEI Z K, et al. Explosion performance of thermobaric fuel containing boron[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 1–5.
- [4] AO W, ZHOU J H, YANG W J, et al. Ignition, combustion, and oxidation of mixtures of amorphous and crystalline boron powders[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2014, 50(6): 664–669.
- [5] XI J, LIU J, WANGY, et al. Effect of metal hydrides on the burning characteristics of boron[J]. Thermochimica Acta, 2014, 597: 58–64.
- [6] HUSSMANN B, PFITZNER M. Extended combustion model for single boron particles—Part I: Theory[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(4): 803–821.
- [7] HUSSMANN B, PFITZNER M. Extended combustion model for single boron particles—Part II: Validation[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(4): 822–833.
- [8] KARMAKAR S, WANG N, ACHARYA S, et al. Effects of rare-earth oxide catalysts on the ignition and combustion characteristics of boron nanoparticles[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(12): 3004–3014.
- [9] 席剑飞,刘建忠,李和平,等. 促进硼颗粒点火和燃烧的方法的研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 533–538.
XI Jian-fei, LIU Jian-zhong, LI He-ping, et al. Progress in methods of promoting the ignition and combustion of boron particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(4): 533–538.
- [10] MOTA J M, ABENOJAR J, MARTINEZ M A, et al. Borides and vitreous compounds sintered as high-energy fuels[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(2): 619–627.
- [11] LIU J Z, XI J F, YANG W J, et al. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles[J]. Acta Astronautica, 2014, 96: 89–96.
- [12] GUO Y, ZHANG W, ZHOU X, et al. Magnesium boride sintered as high-energy fuel[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2013, 113(2): 787–791.
- [13] 胥会祥,赵凤起. 高纯硼粉的特性及其在富燃料推进剂中的应用研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(4): 368–373.
WU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi. Study on the characteristics of high purity boron powder and its application in fuel-rich propellants[J]. Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 368–373.
- [14] 陈 涛,张先瑞,肖金武,等. 镁粉对含硼富燃料推进剂能量释放特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(4): 458–461.
CHEN Tao, ZHANG Xian-rui, XIAO Jin-wu, et al. Effect of magnesium powder on energy release characteristics of boron-containing fuel-rich propellant[J]. Solid Rocket Technology, 2018, 41(4): 458–461.
- [15] KUO K K, RISHA G A, EVANS B J, et al. Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion[C]//Materials Research Society Symposium. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, 800: AA1.1.
- [16] 胥会祥,李兴文,赵凤起,等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232–239.
WU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(2): 232–239.
- [17] 张 伟,谢五喜,樊学忠,等. 纳米铝粉对少烟 NEPE 推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(4): 516–520.
ZHANG Wei, XIE Wu-xi, FAN Xue-zhong, et al. Effects of nano-aluminum on combustion characteristic of low smoke NEPE propellants% nano-aluminum powder on combustion performance of low-smoke NEPE propellant[J]. Solid Rocket Technology, 2014, 37(4): 516–520.
- [18] WANG W, ZOU H, CAI S. The oxidation and combustion properties of gas atomized aluminum-boron-europium alloy

- powders[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44(6):725–732.
- [19] 郭洋, 张炜, 周星, 等. 二硼化镁的热氧化特性研究[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(8): 873–878.
- GUO Yang, ZHANG Wei, PENG Lei, et al. Research on thermal oxidation characteristics of MgB_2 [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(8): 873–878.
- [20] RAI A, PARK K, ZHOU L, et al. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation[J]. *Combustion Theory & Modelling*, 2006, 10(5): 843–859.
- [21] STORASKA G A, HOWE J M. In-situ transmission electron microscopy investigation of surface-oxide, stress-relief mechanisms during melting of sub-micrometer Al-Si alloy particles[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 368(1/2): 183–190.
- [22] ROSENBAND V. Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals[J]. *Combustion & Flame*, 2004, 137(3): 366–375.
- [23] LEE D, PARK K, ZACHARIAH M R, et al. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(39): 14793–14795.

Preparation and oxidative combustion property of boron-aluminum alloy powder

ZHANG Hao, LIU Ying, LI Hong-yang, LI Hong, ZHAO Xiu-chen

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Boron powder and nano-aluminum powder were used as raw materials to prepare boron-aluminum alloy powder that mainly composes of two phases: Al and AlB_2 . Scanning electron microscope, X-ray diffractometer, oxygen bomb calorimeter and synchronous thermal analyzer were used to study the energy release characteristics and thermal oxidation performance. The results show that the AlB_2 content of the boron-aluminum alloy powder increases with the sintering temperature, and the combustion heat value and combustion efficiency of the boron-aluminum alloy powder are higher than those of the amorphous boron. When the mixed molar ratio of boron powder and nano-aluminum powder is 2:1, and sintered at 800 °C for 2 h, the measured combustion heat value of the boron-aluminum alloy powder is 33.3 MJ/kg, and the corresponding combustion efficiency is 77.0%. Compared with amorphous boron powder, the measured combustion heat value increases by 139.6%, and the combustion efficiency increases by 53.4%. The mechanism is that a high-melting boron-aluminum composite oxide forms during the combustion of the boron-aluminum alloy powder, which effectively reduces the generation of low-melting liquid B_2O_3 layer, thereby promoting the oxidation and exotherm of the boron-aluminum alloy powder. The thermal oxidation characteristics test shows that the oxidation starting temperature, peak oxidation temperature, and oxidation termination temperature of the boron-aluminum alloy powder are significantly higher than those of the amorphous boron powder, and they increase with the content of AlB_2 .

Key words: aluminum alloy; borides; sintering; combustion heat

Received date: 2020-02-25; **Accepted date:** 2020-06-28

Corresponding author: LIU Ying; Tel: +86-10-68913877; E-mail: yingliu@bit.edu.cn

(编辑 何学锋)