

不同温湿度条件下微米硼的氧化过程研究

何志成^{1,2*}, 吴建军¹, 杨述明¹, 车碧轩¹, 欧阳¹, 李健¹, 郑鹏¹,
段炼¹, 张宇¹, 程玉强¹

(1.中国人民解放军国防科技大学, 长沙 410000; 2.应用物理化学重点实验室, 西安 710000)

摘要: **目的** 探究不同温湿度条件下微米硼的氧化层结构特征。**方法** 利用高温水浴浸泡处理去除原料微米硼的表面氧化层, 然后在恒温恒湿条件下对微米硼进行加速氧化, 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 X 射线光电子能谱对加速氧化后硼颗粒的氧化层厚度及组成进行分析, 总结表面氧化层结构及成分组成变化规律, 揭示温湿度条件下微米硼的氧化机制。**结果** 微米硼经高温水浴浸泡处理后, 表面氧化层去除率达到 50%。随着加速氧化时间的延长, 硼颗粒氧化层的厚度逐渐增大, 由内向外硼颗粒表面可以用 $B-B_xO_y-B_2O_3$ 三层结构来表示, B_xO_y 总是伴随着 B_2O_3 同时出现的, 且随着氧化反应的进行, 颗粒表面 B_xO_y 的含量将超过 B 的含量。**结论** 不同温湿度条件下微米硼的氧化机制为 O_2 向 B 颗粒内部单向扩散的反应机制, B 先与 O_2 反应, 形成低氧化物 B_xO_y , B_xO_y 进而与 O_2 反应生成 B_2O_3 。随着氧化层厚度的增加, O_2 向 B 颗粒内部扩散的阻力增大, 氧化反应速率随之降低。相比湿度的影响, 温度的升高可显著加快硼表面氧化层的形成; 温度一定时, 湿度的增加可促进硼氧化层的形成。

关键词: 温度; 湿度; 微米; 硼; 氧化层; 推进剂; 点火药

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)02-0012-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.02.002

Oxidation Process of Micron Boron under Different Temperature and Humidity Conditions

HE Zhicheng^{1,2*}, WU Jianjun¹, YANG Shuming¹, CHE Bixuan¹, OU Yang¹, LI Jian¹,
ZHENG Peng¹, DUAN Lian¹, ZHANG Yu¹, CHENG Yuqiang¹

(1. National University of Defense Technology, Changsha 410000, China;

2. Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, Xi'an 710000, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the structural characteristics of the oxide layer of micro boron under different temperature and humidity conditions. The surface oxide layer of raw material micron boron was removed by high-temperature water bath soaking treatment, and then accelerated oxidation of micron boron was carried out under constant temperature and humidity conditions. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy were used

收稿日期: 2024-01-15; 修订日期: 2024-02-04

Received: 2024-01-15; Revised: 2024-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(22205258); 国家自然科学基金创新群体项目(T2221002); 应用物理化学重点实验室基金(6142602220304)

Fund: National Natural Science Foundation of China (22205258); National Natural Science Foundation for Creative Research Groups (T2221002); Science and Technology on Applied Physical Chemistry Laboratory, China (6142602220304)

引文格式: 何志成, 吴建军, 杨述明, 等. 不同温湿度条件下微米硼的氧化过程研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(2): 12-18.

HE Zhicheng, WU Jianjun, YANG Shuming, et al. Oxidation Process of Micron Boron under Different Temperature and Humidity Conditions[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(2): 12-18.

*通信作者 (Corresponding author)

to test the thickness and composition of the oxide layer of boron particles after accelerated oxidation. The changes in surface oxide layer structure and composition were summarized, and the oxidation mechanism of micro boron particles under temperature and humidity conditions was revealed. The results showed that the surface oxide layer of micron boron particles could be removed by 50% after high-temperature water bath soaking treatment. As the accelerated oxidation time prolonged, the thickness of the boron particle oxide layer gradually increased. The surface of the boron particles could be represented by a $B-B_xO_y-B_2O_3$ three-layer structure from the inside out. B_xO_y always appeared with B_2O_3 simultaneously, and as the oxidation reaction continued, the content of B_xO_y on the particle surface exceeded that of B. The oxidation mechanism of micro boron under temperature and humidity conditions is a reaction mechanism of unidirectional diffusion of O_2 into the interior of B particles. B firstly reacts with O_2 to form B_xO_y , which then reacts with O_2 to form B_2O_3 . As the thickness of the oxide layer increases, the diffusion resistance of O_2 towards the interior of particle B increases, and the oxidation reaction rate decreases accordingly. Compared to the effect of humidity, an increase in temperature can significantly accelerate the formation of an oxide layer on the surface of boron. When the temperature is constant, an increase in humidity can promote the formation of a boron oxide layer.

KEY WORDS: temperature; humidity; micron; boron; oxide layer; propellant; igniting powder

硼(B)粉具有较高的能量密度^[1-2],其体积热和质量热分别为 135.8 kJ/cm³和 58.5 kJ/kg^[3],在点火药及固体燃料中具有重要的应用价值^[4]。无定形硼的活性比较高,其表面跟空气接触时,会与空气中的氧气发生缓慢氧化反应,形成三氧化二硼(B₂O₃)氧化层^[5]。氧化层的存在会影响硼的点火和燃烧性能,导致硼点火困难,且使硼不能充分发挥出其高燃烧热值的优势^[3]。硼的熔点为 2 076 ℃^[6],而硼在反应过程中生成的氧化产物 B₂O₃ 的熔点为 450 ℃,沸点高达 1 860 ℃^[7-8]。B₂O₃ 在硼的点火起始阶段并不容易去除,且随着反应过程的进行,氧化层越来越厚,阻碍了硼与氧气的反应,从而导致硼颗粒点火困难^[9]。因此,硼颗粒的燃烧一般分为 2 个阶段来进行:第一阶段是硼颗粒点着以后,表面的氧化层随着温度的升高,黏度逐步降低,直至沸点;第二阶段是 B₂O₃ 熔化挥发后,硼颗粒直接和氧气接触,进行充分燃烧^[10]。经研究发现,硼颗粒的点火和燃烧性能受到颗粒粒径大小^[11]、环境温湿度^[12]、环境压力^[13]、氧浓度^[14]等多种因素的影响。

由于硼的点火和燃烧性能与其表面氧化层密切相关,受到氧化层的严重制约,现阶段国内外关于硼氧化层的研究主要是基于硼颗粒点火延迟时间长短、燃烧效率等展开^[4,15-17],而关于硼氧化层的试验数据则较为缺乏。目前,高温(>600 ℃)加热快速氧化是硼颗粒氧化规律研究的主要方法。Yu 等^[18]利用透射电子显微镜获得了微米硼(2.545 μm)和纳米硼(10.638 nm)的初始氧化层厚度分别为 3~6 nm 和 1~3 nm,主要探究了 50~1 200 ℃内硼颗粒快速氧化的反应过程。Liang 等^[19]利用聚焦离子束切片技术分析了无定形微米硼(5 μm)在 600~700 ℃下热氧化后表面氧化层的厚度,发现经热氧化后,硼的氧化层平均厚度约为 379.3 nm。Pivkina 等^[20-21]研究发现,硼表面氧化层中存在亚氧化物 B₆O,并分析了线性加热

条件下硼颗粒氧化反应过程的主要参数,包括强氧化起始温度、放热量及质量增量。公开文献主要集中于硼的高温快速氧化规律研究,以期为硼的点火和燃烧性能改善提供理论支撑。硼在生产、制备、运输及使用过程中,会经历较长的贮存期,基于硼的火工品在生产后也不一定在当期全部使用。在温湿度交变条件下,长期非密封存放会导致硼颗粒氧化层结构发生改变^[22],从而对硼的点火和燃烧性能产生不良影响,给硼基火工品的性能及生产制造带来影响,增加火工品的使用风险。硼的贮存温度通常较低(<100 ℃),已有研究^[4,15-17,19]中关于硼在高温(>600 ℃)环境下的快速氧化规律不能直接反映 100 ℃以下以及湿度条件变化对其缓慢氧化过程的影响。因此,探究微米硼在不同温湿度条件下表面氧化层的形成及演变规律,对改善硼基火工品的服役性能具有重要的意义。为了进一步掌握微米硼在低温贮存条件下氧化层的演变规律,本文通过对微米硼开展不同温湿度条件下的加速氧化试验,以期获得温度、湿度及时间等对微米硼氧化层厚度及组成的影响规律。

1 试验

1.1 材料

本研究中使用的硼粉从天元航材(营口)科技股份有限公司获得,其基本参数见表 1。试验前,采用高温水浴浸泡对硼粉进行预处理,以去除其表面的氧化膜。具体方法:称取适量的微米硼粉加入到 70~80 ℃的热水中,机械搅拌至粉末完全分散于水中,

表 1 硼粉基本参数

Tab.1 Basic parameters of boron powder

形态	纯度/%	直径 $D_{50}/\mu\text{m}$	比表面积 BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
无定形	99	1.7	1.4

水洗 30~60 min 后抽滤, 滤饼置于 70~80 °C 下进行真空干燥后粉碎, 即得到预处理后微米硼粉。

将预处理后的微米硼粉分装于敞口扁形称量瓶中, 然后置于恒温温湿试验箱 (型号 HT-HW-50, 东莞市滙泰机械有限公司) 中进行加速氧化。加速氧化试验条件为 20 °C-80%RH、70 °C-80%RH、70 °C-20%RH, 每个试验条件下样品加速氧化处理时间均为 7、14、21、28、35 d, 从试验箱中取出样品后进行分析测试。

1.2 表征方法

样品形貌和元素组成分别采用扫描电子显微镜 (型号 Hitachi Regulus8100) 和能谱仪进行分析, 测试过程中选取 B 粉颗粒中 3 个不同的区域进行元素组成分析, 对 3 次的元素分析结果取平均值。样品的氧化层结构采用透射电子显微镜 (型号 JEOL JEM-F200) 进行分析: 将测试样品分散于乙醇溶液中进行超声, 然后取几滴分散好的液体逐滴滴加在铜网上, 晾干后进行观察, 试验加速电压为 200 kV, 试验过程中对同一样品边缘区域进行 3 次拍摄, 记录氧化层的厚度信息, 并计算平均值。微米硼表面元素组成及价态分布采用 X 射线光电子能谱 (XPS) (型号 Thermo Scientific K-Alpha) 进行测试: X 射线激发源为 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6$ eV), 束斑为 400 μm , 分析室真空度优于 5.0×10^{-5} Pa, 工作电压为 12 kV, 灯丝电流为 6 mA; 全谱扫描: 通能为 100 eV, 步长 1 eV; 窄谱扫描: 通能为 50 eV, 步长 0.1 eV, 窄谱至少进行 5 次循环信号累加。

2 结果及分析

2.1 微观形貌

预处理后微米 B 粉的 SEM 形貌和元素组成如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知, 微米 B 粉为无定形结构, 颗粒呈不规则的片状形态, 且存在一定的团聚现象。由图 2 可知, 经预处理后, 微米硼粉主要由 B 和 O 组成, 元素含量分析结果见表 2。经预处理后, B 粉表面的 B 和 O 的质量分数分别为 84.74% 和 15.56%, 表明其表面仍然存在少量的氧化硼。



图 1 预处理后微米 B 粉的 SEM 形貌

Fig.1 SEM image of micron B powder after pretreatment

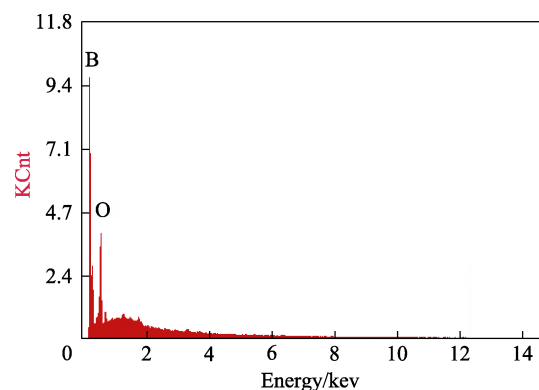


图 2 预处理后微米 B 粉的元素分析

Fig.2 Element analysis results of micron B powder after pretreatment

表 2 预处理后微米 B 粉的元素分析结果 (质量分数, %)
Tab.2 Element analysis results of micron B powder after pre-treatment (mass fraction, %)

元素	编号			平均值
	1	2	3	
B	85.98	83.50	84.75	84.74
O	14.92	16.50	15.25	15.56

2.2 氧化层厚度

原料微米 B 的形态、氧化层及预处理后样品的氧化层如图 3 所示。从图 3a 中可以看到, 经过处理后, 微米 B 颗粒具有较好的分散性, 可以获得单颗粒的硼。图 3b、3c 显示, 纯 B 区域呈现出显著的规整结

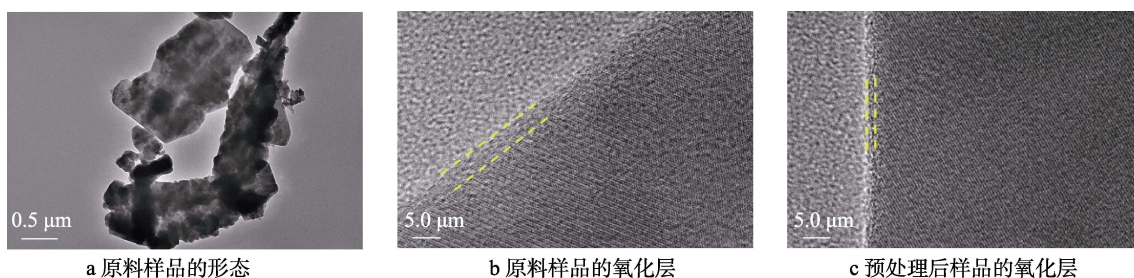


图 3 微米 B 原料样品的形态和预处理前后样品的氧化层

Fig.3 Micron B: a) morphology of raw material sample; b) oxide layer of raw material; c) oxide layer of pretreated sample

构,而在颗粒边缘区域则存在一层薄薄的非规整区域,即为氧化层。氧化层的厚度测试结果见表 3。

表 3 原料及预处理后微米 B 粉的氧化层厚度					
Tab.3 Thickness of the oxide layer of raw material and pre-treated micron B powder					
粉末类型	氧化层厚度/nm			平均值/nm	去除率/%
	1	2	3		
原料	3.37	3.31	3.61	3.43	/
预处理后	1.57	1.87	1.59	1.68	51.02

原料微米 B 的氧化层平均厚度约为 3.43 nm。经预处理后,微米 B 颗粒表面的氧化层厚度降低至 1.68 nm。表明水洗处理 B 粉可以去除 B 粉表面部分的氧化物,但是由于裸露的 B 粉迅速与空气中的氧气反应而生成新的氧化层,因此预处理后 B 粉表面依旧存在氧化层,氧化层去除率为 50%。

微米 B 氧化层厚度及其增长率随时间的变化规律分别如图 4 和图 5 所示。随着氧化时间的延长,硼表面的氧化层厚度及其增长率呈逐渐增大的趋势。相比预处理 B 粉,20 ℃-80%RH 条件下加速氧化处理 7 d 后,硼的氧化层厚度增至 2.44 nm,厚度增长率为 45.24%。在加速氧化 35 d 后,硼的氧化层厚度增至

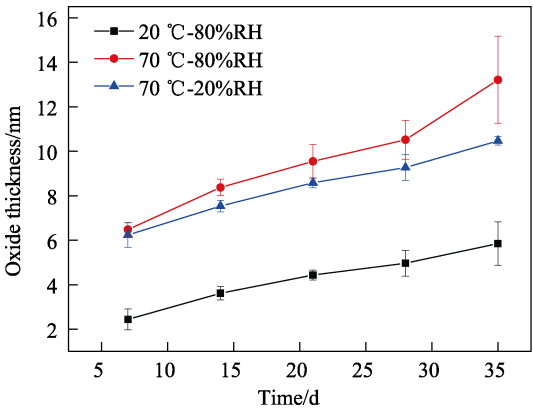


图 4 氧化层厚度变化规律曲线
Fig.4 Variation curve of oxide layer thickness

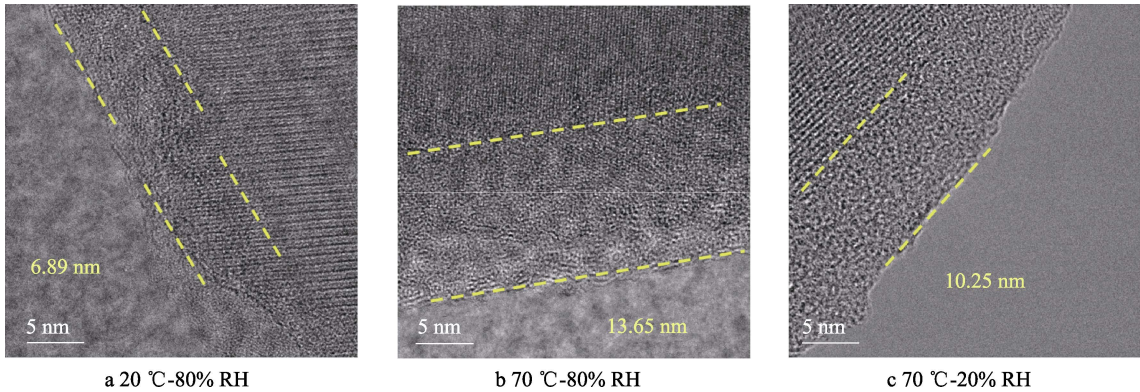


图 6 不同温湿度条件下加速氧化 35 d 后 B 的氧化层厚度
Fig.6 Oxide layer thickness of B after 35 days of accelerated oxidation under different temperature and humidity conditions

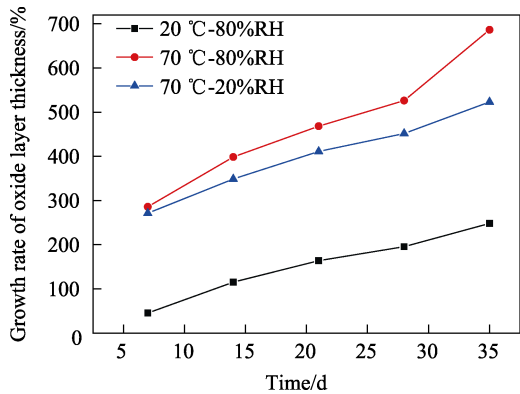


图 5 氧化层厚度的增长率曲线
Fig.5 Growth rate curve of oxide layer thickness

5.85 nm,厚度增长率为 248.21%。
70 ℃-80%RH 条件下,在氧化处理 7 d 后,B 的氧化层厚度增至 6.48 nm,厚度增长率为 285.71%,已超过了 20 ℃-80%RH 条件下 B 加速氧化 35 d 后氧化层的厚度增长率;加速氧化 35 d 后,B 氧化层厚度增至 13.21 nm,厚度增长率达到了 686.31%。显然,在湿度保持不变的前提下,温度的升高显著增大了硼颗粒表面氧化层的增长速率。70 ℃-20%RH 条件下,B 粉的氧化程度较 70 ℃-80%RH 条件下低。在加速氧化处理 7 d 后,B 的氧化层厚度增至 6.24 nm,增长率为 271.23%;35 d 后,B 的氧化层厚度增至 10.47 nm,增长率为 523.02%。这比 20 ℃-80%RH 条件下 B 氧化层的增长率(248.21%)大,表明在 B 缓慢氧化过程中,温度的影响较湿度更大。不同温湿度条件下加速氧化 35 d 后,微米 B 的氧化层厚度参数如图 6 所示。

2.3 氧化层成分组成

微米 B 粉在不同温湿度条件下加速氧化 7、21、35 d 后的 XPS 测试结果如图 7~9 所示。B 1s 的高分辨率光谱结果表明,其光谱主要由 2 个组分组成,即结合能为 187.3 eV 的峰 1(纯 B)和结合能为 188.7 eV 的峰 2(亚氧化物 B_xO_y),而纯 B 表面形成的

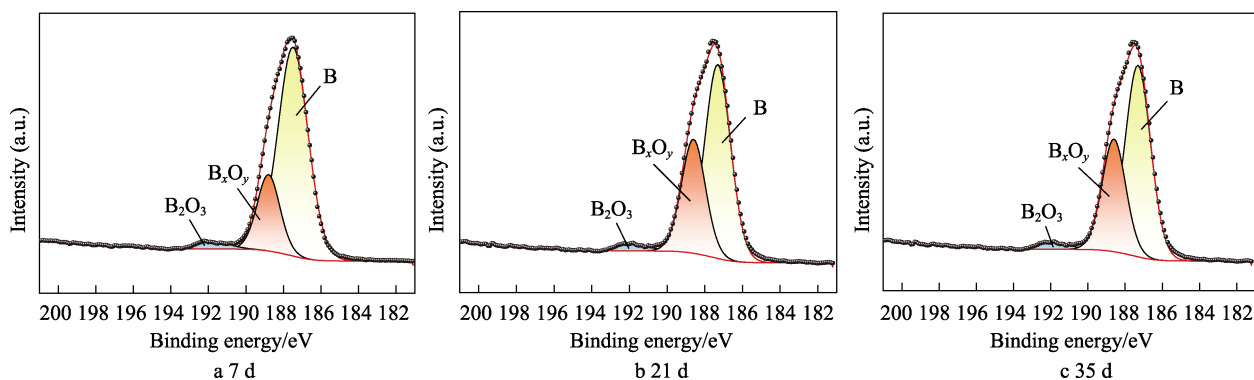


图7 20 °C-80%RH 条件下加速氧化 7、21、35 d 后 B 的 XPS 测试结果
Fig.7 XPS test results of B after accelerated oxidation at 20 °C-80%RH for 7, 21, and 35 days

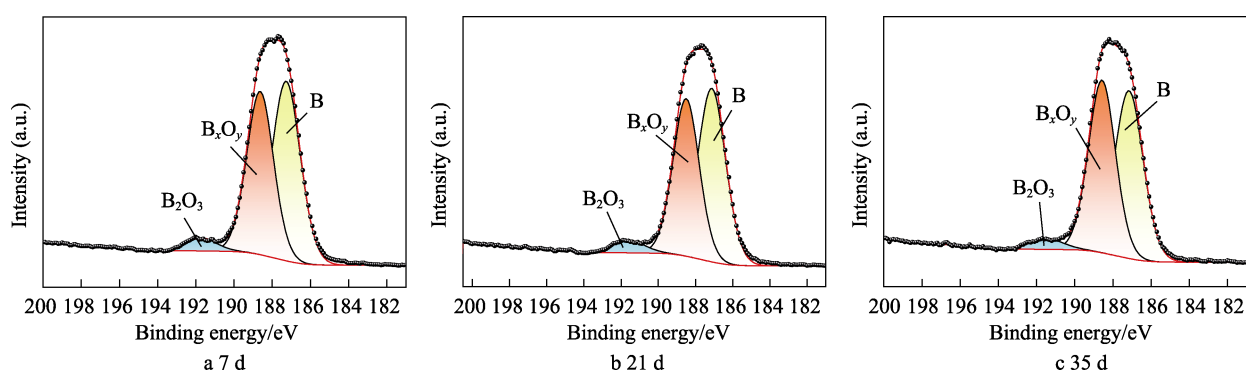


图8 70 °C-80%RH 条件下加速氧化 7、21、35 d 后的 XPS 测试结果
Fig.8 XPS test results of B after accelerated oxidation at 70 °C-80% RH for 7, 21, and 35 days

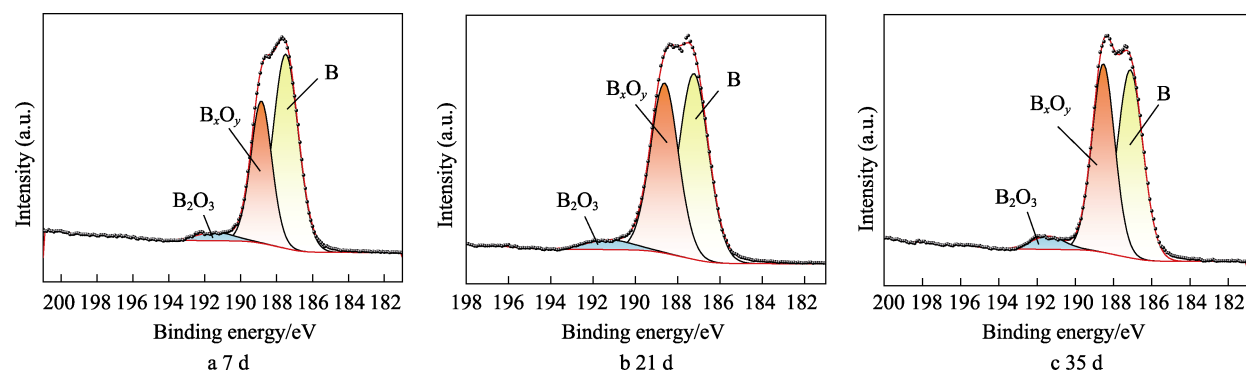


图9 70 °C-20%RH 条件下加速氧化 7、21、35 d 后的 XPS 测试结果
Fig.9 XPS test results of B after accelerated oxidation at 70 °C-20%RH for 7, 21, and 35 days

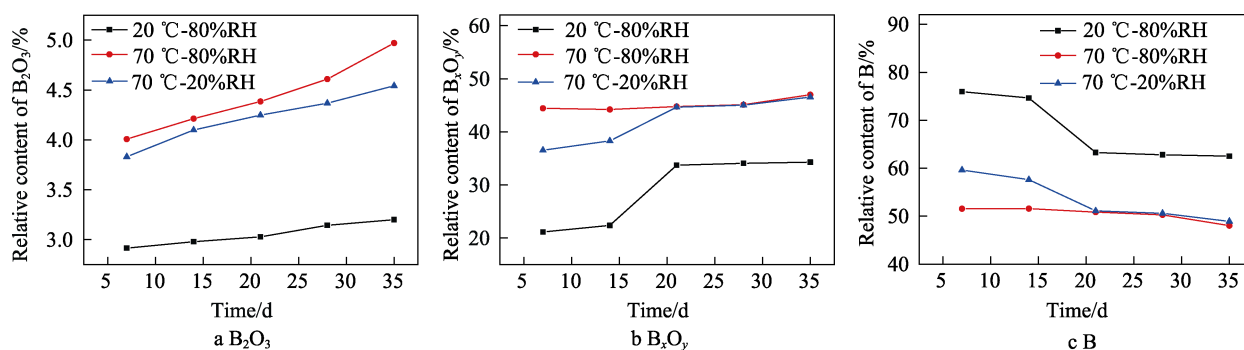
B_2O_3 结合能为 192.4 eV^[22-23]。在所有的样品中,都观察到了纯 B、 B_xO_y 和 B_2O_3 的结合能峰。但是,无论是在低温高湿 (20 °C-80%RH) 还是高温高湿 (70 °C-80%RH) 环境中, B 粉样品的 B_2O_3 的结合能峰变化很小,而亚氧化物 B_xO_y 与纯 B 的相对含量则发生了显著的变化。在温湿度交变作用下,样品中 B_xO_y 的含量随着氧化时间的延长而逐渐增大。湿度保持不变,当温度由 20 °C 增至 70 °C 时, B_xO_y 的含量显著增加。在氧化 35 d 后,其结合能峰强度甚至超过了纯 B 的结合能峰强度。

依据所测样品中的 B1s 高分辨率光谱中 B_2O_3 、

B_xO_y 和 B 的光谱峰强度,对峰面积进行积分,计算三者的相对含量,结果如图 10 所示。在温湿度交变作用下,微米 B 粉表面的 B_2O_3 和 B_xO_y 含量随氧化时间的延长而逐渐增大, B 的含量则逐渐降低。70 °C-80%RH 条件下, B 颗粒表面的 B_2O_3 的含量最多,氧化程度最深。在加速氧化 21 d 后, B_xO_y 的增长速率和 B 的减少速率降低,表明在其表面的氧化反应速率随着氧化层厚度的增加逐渐减缓。

2.4 氧化层形成机理

微米 B 粉的温湿度交变加速氧化试验结果表明,

图 10 温湿度交变作用下颗粒表面 B_2O_3 、 B_xO_y 和 B 的相对含量变化Fig.10 Changes in relative content of B_2O_3 , B_xO_y and B on particle surfaces under alternating temperature and humidity

在 20 °C-80%RH 条件下, B 粉颗粒氧化层厚度增长速率较小, 而在 70 °C-80%RH 条件下, B 的氧化层厚度增长速率较大, 且 7~35 d 内, 其氧化层厚度几乎呈线性增长。与湿度相比, 温度的升高对 B 颗粒氧化层厚度的影响更为显著。分析认为, 微米 B 经预处理后, 氧化层厚度减小, 外部空气或水容易扩散至 B 内部, 与其发生氧化反应, 形成氧化层, 因此氧化层的厚度逐渐增大。温度升高后, 氧气的扩散速率增大, B 粉表面氧化层的增长速率随之显著增大。但是, B 表面的氧化层结构是多孔的^[19], 形成致密的氧化层需要较长的时间, 氧气可持续扩散至 B 内部, 与其发生氧化反应。随着形成的氧化层厚度增大, 氧向 B 内部的扩散阻力增加, B 表面的氧化反应进程也逐渐降低。

经研究表明, B 颗粒表面的化学组成决定了其氧化作用。硼的高温 (>600 °C) 快速氧化过程为 B 和 O 的双向扩散机制, 即熔融的 B 向颗粒外部扩散, O_2 向颗粒内部扩散^[24]。对于不同温湿度条件下硼粉的缓慢氧化过程, 温度较低 (<100 °C), 没有达到 B 及其氧化物的熔点和沸点, 在氧化过程中主要是空气中氧气向 B 颗粒内部进行的单向扩散机制, 结构上从内向外由 B、低氧化物 B_xO_y 及 B_2O_3 组成, 如图 11 所示。

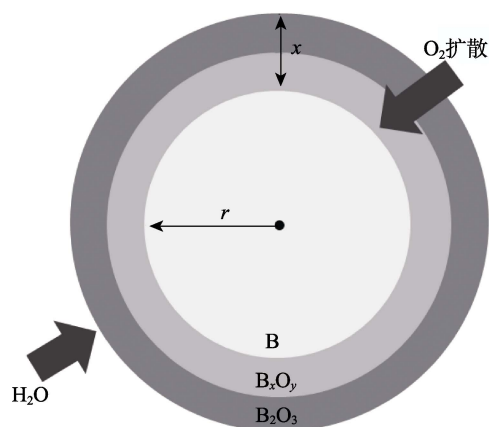


图 11 低温 (<100 °C) 缓慢氧化过程中微米 B 的氧化层结构

Fig.11 Structure of the oxide layer of micron B during slow oxidation at low temperature (<100 °C)

水则主要吸附于 B 颗粒表面与 B_2O_3 反应形成 H_3BO_3 ^[25-27]。

O_2 向 B 颗粒内部扩散形成低氧化物 B_xO_y , 低氧化物进而再与 O_2 反应生成 B_2O_3 。低氧化物的存在导致 B 表面在氧化反应中具有高的化学活性, 因为 B 向 B_xO_y 的转变速率较快, 且试验结果表明, B_xO_y 总是伴随着 B_2O_3 同时出现的。 B_xO_y 和 B_2O_3 的形成对颗粒形成了包覆作用, 随着时间的延长, 包覆层逐渐增厚, 氧向颗粒内部单向扩散的阻力增大, 在形成低氧化物后, 不能够快速转化为 B_2O_3 , 从而表现出低氧化物 B_xO_y 的增长率大于 B_2O_3 增长率的现象。

3 结论

1) 原料硼粉的初始氧化层厚度约为 3.43 nm, 经高温水浴浸泡处理后, 微米 B 表面氧化物的去除率达到 50%。

2) 温度对微米 B 颗粒氧化层形成的影响显著大于湿度, 氧化层的形成主要由 B 与 O_2 的氧化反应所决定。环境中 H_2O 含量的增加促进了 B_2O_3 向 H_3BO_3 的转化, 从而加快了氧化层的形成。

3) 低温 (<100 °C) 条件下, 微米 B 的氧化过程为 O_2 向 B 内部单向扩散的反应机制, B 先与 O_2 快速形成 B_xO_y , B_xO_y 进而与 O_2 转化为 B_2O_3 。

4) 温湿度交变作用下, B_2O_3 含量的变化幅度较小, 而 B_xO_y 与 B 的相对含量变化较大。随着氧化反应的进行, 颗粒表面 B_xO_y 的含量增大, 而 B 的含量逐渐减小。

参考文献:

- [1] GANY A, TIMNAT Y M. Advantages and Drawbacks of Boron-Fueled Propulsion[J]. Acta Astronautica, 1993, 29(3): 181-187.
- [2] GANY A. Thermodynamic Limitation on Boron Energy Realization in Ramjet Propulsion[J]. Acta Astronautica, 2014, 98: 128-132.
- [3] VAN DEVENER B, PEREZ J P L, JANKOVICH J, et al.

- Oxide-Free, Catalyst-Coated, Fuel-Soluble, Air-Stable Boron Nanopowder as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(12): 6111-6120.
- [4] LIU Y, WANG Y L, LIU Y Z, et al. High Calorific Values Boron Powder: Ignition and Combustion Mechanism, Surface Modification Strategies and Properties[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3209.
- [5] LIANG D L, LIU J Z, CHEN B H, et al. Improvement in Energy Release Properties of Boron-Based Propellant by Oxidant Coating[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 638: 58-68.
- [6] HORIUCHI K, HUYNH A, KALMAN J. Reactivity of Boron Carbide and Metal Oxide Mixtures[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(3): 3313-3321.
- [7] YOUNG G, STOLTZ C A, MAYO D H, et al. Combustion Behavior of Solid Fuels Based on PTFE/Boron Mixtures[J]. *Combustion Science and Technology*, 2013, 185(8): 1261-1280.
- [8] HAN L K, WANG R D, CHEN W Y, et al. Preparation and Combustion Mechanism of Boron-Based High-Energy Fuels[J]. *Catalysts*, 2023, 13(2): 378.
- [9] CHINTERSINGH K L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Oxidation Kinetics and Combustion of Boron Particles with Modified Surface[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 173: 288-295.
- [10] 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.
- [11] YOUNG G, SULLIVAN K, ZACHARIAH M, et al. Combustion Characteristics of Boron Nanoparticles[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 322-333.
- [12] FOELSCH R, BURTON R, KRIER H. Boron Particle Ignition and Combustion at 30-150 Atm[J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(1/2): 32-58.
- [13] AO W, YANG W J, WANG Y, et al. Ignition and Combustion of Boron Particles at one to Ten Standard Atmosphere[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2014, 30(3): 760-764.
- [14] DUAN L, XIA Z X, CHEN B B, et al. Ignition and Combustion Characteristics of Boron Agglomerates under Different Oxygen Concentrations[J]. *Acta Astronautica*, 2022, 197: 81-90.
- [15] JAIN A, ANTHONYSAMY S, ANANTHASIVAN K, et al. Studies on the Ignition Behaviour of Boron Powder[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 500(1/2): 63-68.
- [16] 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.
- [17] OBUCHI K, TANABE M, KUWAHARA T. Ignition Characteristics of Boron Particles in the Secondary Combustor of Ducted Rockets -Effects of Magnalium Particle Addition[C]// *Proceedings of the 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno: AIAA, 2008.
- [18] YU D, KONG C D, ZHUO J K, et al. Oxidation Characteristics of Boron Particles[J]. *Science China Technological Sciences*, 2015, 58(12): 2016-2024.
- [19] LIANG D L, LIU J Z, LI H P, et al. Generation and Evolution of Surface Oxide Layer of Amorphous Boron during Thermal Oxidation: A Micro/Nanofabricated Slice Measurement[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(5): 532-540.
- [20] PIVKINA A N, MURAVYEV N V, MONOGAROV K A, et al. Comparative Analysis of Boron Powders Obtained by Various Methods. I. Microstructure and Oxidation Parameters during Heating[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2018, 54(4): 450-460.
- [21] PIVKINA A N, MEEROV D B, MONOGAROV K A, et al. Prospects of Using Boron Powders as Fuel. II. Influence of Aluminum and Magnesium Additives and Their Compounds on the Thermal Behavior of Boron Oxide[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2020, 56(2): 148-155.
- [22] MODDEMAN W E, BURKE A R, BOWLING W C, et al. Surface Oxides of Boron and $B_{12}O_2$ as Determined by XPS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1989, 14(5): 224-232.
- [23] ONG C W, HUANG H, ZHENG B, et al. X-Ray Photoemission Spectroscopy of Nonmetallic Materials: Electronic Structures of Boron and B_xO_y [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(7): 3527-3534.
- [24] AO W, ZHOU J H, LIU J Z, et al. Kinetic Model of Single Boron Particle Ignition Based Upon both Oxygen and (BO)ndiffusion Mechanism[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2014, 50(3): 262-271.
- [25] NANDI A K, GHOSH M, NEWALE S, et al. Formation of Boric Acid by Surface Oxidation of Amorphous Boron Powder: Characterization and Quantitative Estimation[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9: 387-398.
- [26] SPADARO F, ROSSI A, RAMAKRISHNA S N, et al. Understanding Complex Tribofilms by Means of H_3BO_3 - B_2O_3 Model Glasses[J]. *Langmuir*, 2018, 34(6): 2219-2234.
- [27] MA X D, UNERTL W N, ERDEMIR A. The Boron Oxide-Boric Acid System: Nanoscale Mechanical and Wear Properties[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(8): 3455-3466.