

二硼化镁的热氧化特性研究

郭洋^{1,2}, 张炜², 周星², 邓蕾²

(1. 军事科学院, 北京 100091; 2. 国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘要: 利用氧弹式量热计、热分析仪器、高温管式炉等实验装置及手段, 研究了 MgB_2 颗粒的热氧化特性和能量释放特性。结果表明, MgB_2 的实测燃烧热值和燃烧效率均高于无定型硼。在 298~1673 K 的温度区间内, MgB_2 在缓慢升温条件下的热氧化反应包含四个阶段, 其主要的氧化放热和增重都发生在 1200~1665 K 之间。而无定型硼主要的氧化放热和增重都发生在 1919 K 附近。在 1665 K 时, MgB_2 的氧化率高达 94.3%, 而无定型硼的氧化率仅为 43.6%。与无定形硼相比, MgB_2 可以在更低温度下充分氧化, 热氧化特性优于无定形硼。

关键词: 硼; 二硼化镁; 氧化特性; 燃烧效率

中图分类号: TJ55 文献标识码: A

Oxidation Characteristics of Magnesium Diboride

GUO Yang^{1,2}, ZHANG Wei², ZHOU Xing², DENG Lei²

(1. PLA Academy of Military Science, Beijing 100091, China; 2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The oxidation characteristics and energy releasing characteristics of MgB_2 were studied using oxygen bomb calorimeter, thermal analyzer and tube furnace. Results show that the combustion heat and combustion efficiencies of MgB_2 are all higher than those of amorphous boron. In the temperature range explored (298–1673 K), four successive phases are observed in the oxidation process of MgB_2 under slow heating rate. The primary oxidation stage of MgB_2 occurs between 1200 K and 1665 K. However, the primary oxidation stage of amorphous boron occurs nearly 1919 K. At 1665 K, the oxidation percentage of MgB_2 is 94.3%, compared to 43.6% of amorphous boron. Compared with amorphous boron, the fact that complete oxidation of MgB_2 can be achieved at lower temperature indicates its superiority.

Key words: boron; magnesium diboride; oxidation characteristics; combustion efficiency

硼具有极高的质量热值和体积热值, 是最具前景的高能金属燃料, 并广泛应用于含硼富燃料推进剂。但单质硼的熔点和沸点较高, 导致其点火和燃烧性能较差, 进而影响其化学潜能的发挥。为解决该难题, 现阶段主要有以下技术方案: (1)在含硼推进剂制备过程中添加镁、铝等易燃金属^[1-3]; (2)采用氟化物^[4]、AP(高氯酸铵)^[5-6]、PGAP(聚叠氮缩水甘

油醚)^[7]及镁^[8-9]等物质包覆硼颗粒表面, 改善其点火和持续燃烧性能; (3)对硼颗粒进行团聚造粒^[10-13], 改善推进剂的工艺性能, 并提高推进剂的燃烧性能; (4)在推进剂配方中采用含能粘合剂^[7, 14-15], 改善含硼富燃料推进剂的燃烧性能。虽然上述方法可改变硼颗粒燃烧时的外部环境, 并部分改善其点火和持续燃烧性能, 但它们并未改变单质硼自身的燃烧特

收稿日期: 2018-09-14; 收到修改稿日期: 2019-02-02

基金项目: 武器装备预研基金项目(9140A28020312KG01082)

Weapons and Equipment Advanced Research Program (9140A28020312KG01082)

作者简介: 郭洋(1984-), 男, 助理研究员. E-mail: guoyangnudt@gmail.com

通讯作者: 张炜, 教授. E-mail: wzhang_nudt@nudt.edu.cn; 周星, 讲师. E-mail: xingzhou_nudt@nudt.edu.cn

性, 硼颗粒的燃烧效率仍有待提升。

本研究提出采用二硼化镁替代单质硼来制备富燃料推进剂, 以期提升含硼推进剂的燃烧效率。Hsia^[16]、Mestwerdt 等^[17-18]、Mota 等^[19-21]分别研究了镁硼化合物、锂硼化合物及铝硼化合物的点火和燃烧性能。研究表明, 上述硼化合物具有燃烧速度快、燃烧效率高的优点。但上述研究侧重于硼化合物性能的特征, 而对于其在能量释放过程中发生的反应及其相关机理阐述不足。鉴于此, 本研究选取 MgB_2 作为研究对象, 对其氧化反应历程进行深入研究, 并与无定型硼的热氧化特性进行对比, 综合分析 MgB_2 在富燃料推进剂中的应用前景。

1 实验方法

1.1 燃烧热测试实验

采用 GR3500 型氧弹式量热计, 测定 MgB_2 (纯度: 93.6%)及无定型硼(纯度: 93.0%)的燃烧热, 样品用量约为 40 mg, 充氧气压强为 2.6 MPa。

1.2 热分析及管式炉实验

无定型硼和 MgB_2 的热分析实验采用 STA449C 热重-差热分析(TG-DTA)仪进行, 空气流量为 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品质量为 10~20 mg, 加热速率 $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热范围为室温至 1665 K。

由于热分析仪器所用样品量较少, 不便于对热氧化产物进行后续检测分析, 故采用高温管式炉模拟热分析实验, 以批量获取 MgB_2 在不同热氧化阶段的氧化产物。向管式炉中通入空气流, 以相同的升温速率将装有粉状 MgB_2 样品的刚玉坩埚加热至目标温度, 然后停止加热, 样品随炉自然冷却, 并分别记录样品氧化前后的质量。

1.3 氧化产物分析实验

采用 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)仪等仪器对 MgB_2 的热氧化产物进行检测。同时, 参考硼镁矿石的成分分析方法^[22], 对 MgB_2 的氧化产物进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 无定型硼和 MgB_2 的能量释放特性

无定型硼和 MgB_2 的燃烧热及燃烧效率如表 1 所示。在纯氧环境中, MgB_2 的燃烧热值略高于无定型硼, 但燃烧效率(62%)却明显高于无定型硼(38%), 具备良好的应用基础。

2.2 MgB_2 的热氧化特性

如图 1 所示, 根据热重曲线的变化和 DTA 曲线

表 1 无定型硼和 MgB_2 的燃烧热及燃烧效率

Table 1 Combustion heats and combustion efficiencies of amorphous boron and MgB_2

Sample	Theoretical combustion heat /($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Experimental combustion heat /($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Combustion efficiency /%
B	-58826	(-22465±114)	38
MgB_2	-38781	(-23943±788)	62

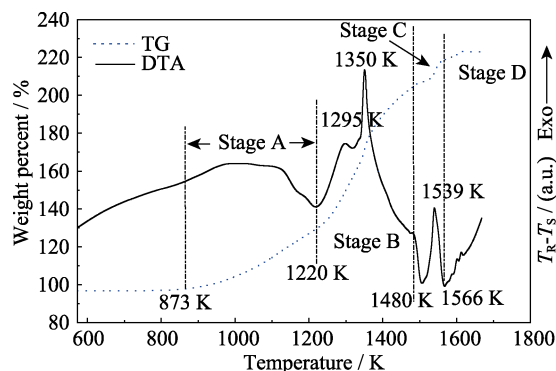


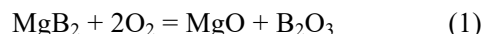
图 1 空气气氛中 MgB_2 的热氧化 TG 和 DTA 曲线
Fig. 1 TG and DTA curves of MgB_2 oxidation in air flow

中的放热峰位置可将 MgB_2 的热氧化曲线分割为四段进行分析。(1) 873~1220 K 为第一段, 增重量为 29.4%, 并伴有放热峰; (2) 1220~1480 K 为第二段, 增重量为 74.8%。 MgB_2 的氧化增重主要发生在该阶段, 并在 1295、1350 K 处伴有较强的放热峰; (3) 1480~1566 K 为第三段, 增重量为 14.4%, 并在 1539 K 处伴有放热峰; (4) 1566 K 以上为第四段, 增重量为 4.4%。实验结束时, 样品最终的总增重为 123.0%, 而 MgB_2 样品完全氧化后的理论增重为 130.4%。因此, 当加热至 1665 K 时, MgB_2 样品已基本完全氧化。

MgB_2 各阶段氧化产物的 SEM 照片和 XRD 图谱分别如图 2 和图 3 所示, 化学分析结果如表 2 所示。

(1) MgB_2 氧化反应第一阶段

样品加热至 1165 K 时, 处于 MgB_2 氧化的第一阶段。氧化产物主要由 MgO 和未被氧化的 MgB_2 构成。化学分析结果显示, MgO 和 B_2O_3 的摩尔比为 1.14 : 1, 与 MgB_2 中镁元素和硼元素的摩尔比接近。故推测此时发生了如下反应。



与此同时, MgB_2 样品中尚未发生氧化反应的硼与镁的摩尔比约为 2.06 : 1, 亦与图 3(a)中显示的信息吻合。对比图 2(a~b)可知, 与未氧化前的微观形貌相比, MgB_2 的晶体形状变得模糊, 且在其表面覆盖了一层由 MgO 和 B_2O_3 组成的疏松氧化层, 对反应物扩散的阻碍作用较小, 氧化反应平稳进行, 表现为 TG 曲线基本呈线性。

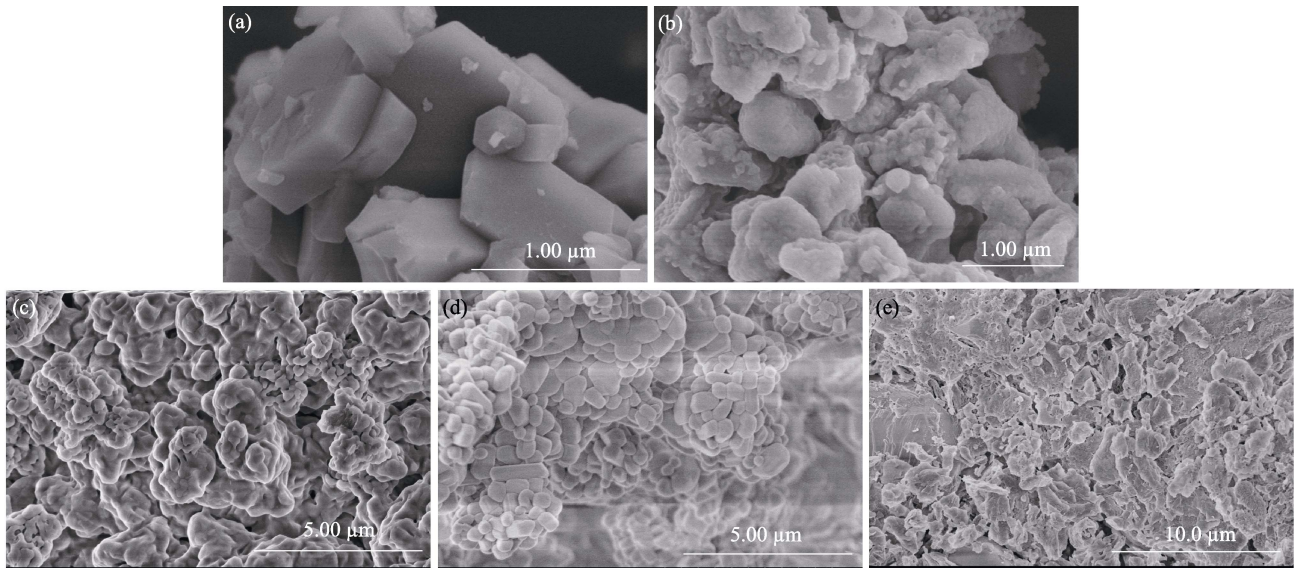


图 2 MgB₂ 氧化产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of MgB₂ oxidation residues

(a) Without oxidation; (b) 1165 K; (c) 1300 K; (d) 1405 K; (e) 1520 K

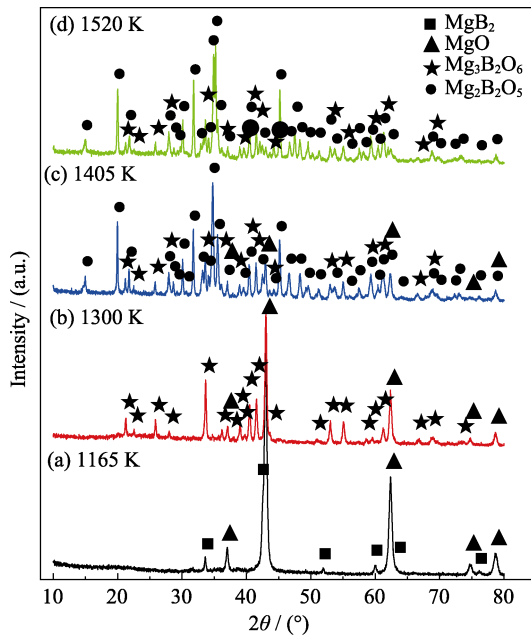
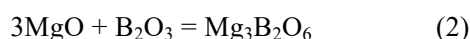


图 3 MgB₂ 氧化产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of MgB₂ oxidation residues

(2) MgB₂ 氧化反应第二阶段

由图 3(b)可知, 1300 K 时 MgB₂ 氧化产物中主要物相为 Mg₃B₂O₆ 和 MgO, 而 MgB₂ 的衍射峰消失。MgB₂ 氧化产物中的 MgO 和 B₂O₃ 会进一步发生反应, 形成 Mg-B-O 三元氧化物。



B₂O₃-MgO 二元相图如图 4^[23]所示。由表 2 可知, 1300 K 时 MgO 和 B₂O₃ 的摩尔比为 3.04 : 1, 体系状态处于图 4 中 A 点位置。在此条件下, 该体系的稳态产物应为 MgO 和 Mg₃B₂O₆, 这与 XRD 图谱

表 2 MgB₂ 热氧化产物的化学分析结果

Table 2 Chemical analytical results of MgB₂ oxidation residues

Temperature /K	$n_{\text{MgO}} / n_{\text{B}_2\text{O}_3}$	Fraction of unoxidized Mg/mol%	Fraction of unoxidized boron/mol%	$n_{\text{B}} / n_{\text{Mg}}$
1165	1.14 : 1	81.11	83.38	2.06 : 1
1300	3.04 : 1	22.73	74.62	6.56 : 1
1405	1.52 : 1	6.35	38.35	12.08 : 1
1520	1.26 : 1	2.14	22.30	20.89 : 1

n_{MgO} : mole content of MgO; $n_{\text{B}_2\text{O}_3}$: mole content B₂O₃; n_{B} : mole content of the unoxidized boron; n_{Mg} : mole content of the unoxidized magnesium.

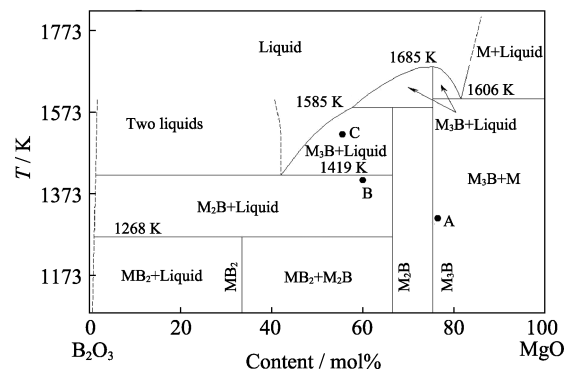


图 4 B₂O₃-MgO 二元相图^[23]

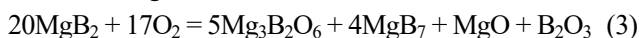
Fig. 4 B₂O₃-MgO binary phase diagram^[23]

M: MgO; MB₂: MgB₄O₇; M₂B: Mg₂B₂O₅; M₃B: Mg₃B₂O₆

所反映的产物信息相吻合。

此外, 1165 K 时 MgB₂ 样品中未氧化的镁元素的摩尔百分数为 81.11%, 而当温度升高至 1300 K 后, 这一比例仅为 22.73%, 降幅较大。与此同时,

MgB_2 样品中未氧化的硼元素与镁元素的摩尔比为 6.56 : 1 (接近 MgB_7 分子的化学组成), 远高于第一阶段的 2.06 : 1。这表明, 随着温度的升高, MgB_2 中的镁元素会优先发生氧化反应。结合氧化产物的构成, 推测 MgB_2 氧化第二阶段中会发生如下反应:



当温度升高至 1405 K 时, 样品仍处于氧化过程的第二阶段。如图 3(c)所示, MgB_2 样品的氧化产物中除了 MgO 以外, 还包含 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 两种三元氧化物。且 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 的 X 射线衍射峰强度最高, 为主要氧化产物。湿法化学分析结果显示, 氧化产物中 MgO 和 B_2O_3 的摩尔比由 3.04 : 1 降低至 1.52 : 1 (如表 2 所示), 体系状态处于图 4 中 B 点位置。在此条件下, 体系中稳定存在的物相应为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, 这与图 3(c)所显示的信息吻合。同时, MgB_2 样品中未氧化硼元素与未氧化镁元素的摩尔比由 6.56 : 1 增大至 12.08 : 1, 硼元素的相对含量进一步增大。此外, 如图 2(c~d)所示, 此时 MgB_2 氧化产物的颗粒间有明显空隙, 微观结构较疏松, 有利于氧化反应的进行。

(3) MgB_2 氧化反应第三阶段

当加热至 1520 K 时, 进入 MgB_2 氧化反应的第三阶段, MgB_2 样品发生熔融现象, 冷却后形成质地坚硬的硬块。如图 2(e)所示, 与上一阶段颗粒分明的情况不同, 此时 MgB_2 样品的颗粒间呈现相互融合的趋势。如图 3(d)所示, 与上一阶段相比, MgB_2 氧化产物 XRD 谱图中的 MgO 消失, 只剩下 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 两种三元氧化物。此时, MgO 和 B_2O_3 的摩尔比为 1.26 : 1 (详见表 2), 体系状态处于图 4 中 C 点位置。在此条件下, 体系中稳定存在的物相应为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, 这与图 3(d)所显示的信息吻合。此外, 样品中未氧化的硼元素和镁元素的摩尔比由 12.08 : 1 进一步提高至 20.89 : 1。

(4) MgB_2 氧化反应第四阶段

上一阶段的研究表明, MgB_2 在高温氧化条件下会出现熔融现象, 无法从坩埚中取样分析。为进一步研究 MgB_2 第四阶段的氧化反应, 本文利用粉体挤压成型设备将 MgB_2 粉末压制密实的立方体样品, 并利用管式炉在空气环境下将其加热至 1665 K。待样品冷却后, 利用扫描电镜(SEM)对块体的表层结构进行观察分析, 其剖面形貌如图 5 所示。图 5 中左边为 MgB_2 块体内侧, 右边为外侧, 可见 MgB_2 块体的表面氧化层出现分层现象。外侧结构致密, 而内侧结构疏松多孔。在图 5 中横线指示的位置进行 X 射线能谱线扫描分析, 结果如图 6 和表 3 所示。

如图 6 所示, 硼元素的含量在分层位置呈现出

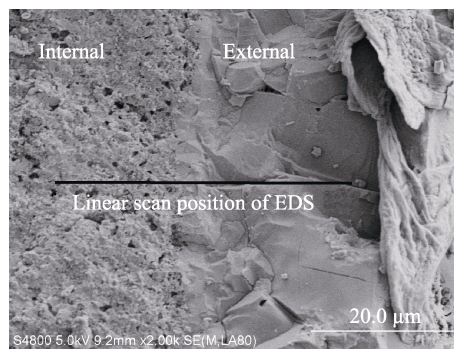


图 5 MgB_2 块体在 1665 K 氧化后的表层剖面 SEM 照片
Fig. 5 Cross-sectional SEM image of oxide layer structure of MgB_2 pellet after being heated up to 1665 K

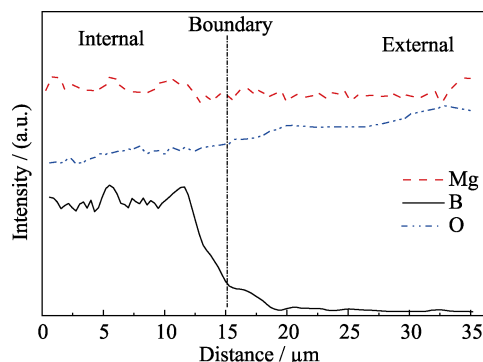


图 6 MgB_2 块体表层剖面的线扫描 EDS 能谱
Fig. 6 Linear EDS mapping of MgB_2 pellet across the oxide layer

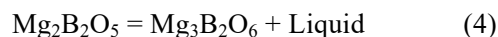
表 3 MgB_2 块体氧化表层的 EDS 能谱结果

Table 3 EDS results of the internal and external oxide layer of MgB_2 pellet

Position	B/mol%	O/mol%	Mg/mol%
Internal	11.78	51.22	37.00
External	—	56.43	43.57

阶梯变化现象。结合表 3 中的数据可知, 外侧致密结构主要由镁和氧两种元素组成, 即为 MgO 。打磨掉块体表面的 MgO 层后, 对内侧氧化产物进行了 XRD 测试, 发现其主要成分为 MgO 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 及 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (如图 7 所示)。此外, 在 MgB_2 块体周围的坩埚表面沉积了一层透明状物质, 推测其为结晶后的 B_2O_3 。

由图 4 可知, 当温度超过 1585 K 后, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 会发生如下分解反应:



文献研究成果表明, 液态 B_2O_3 能显著降低固态 MgO 的熔点^[23]。反应(4)生成的液相即为 $\text{MgO}(\text{s})$ 溶于 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ 后生成的溶液。故当加热至 1665 K 后, MgB_2 块体的表面也会生成这种溶液。在此高温环境下, 溶液中的 B_2O_3 逐渐挥发, 而溶液中的 MgO 最

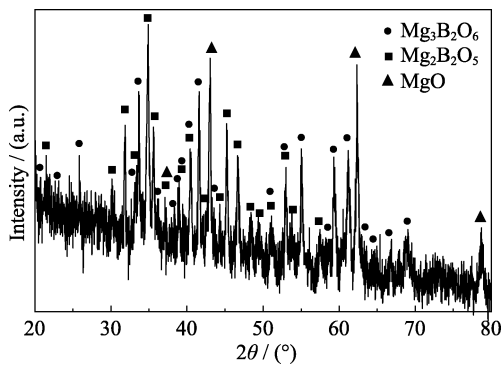


图 7 内层氧化物 XRD 图谱

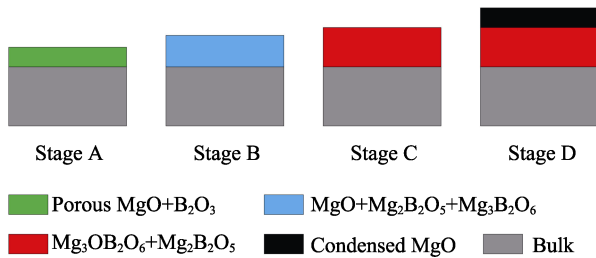
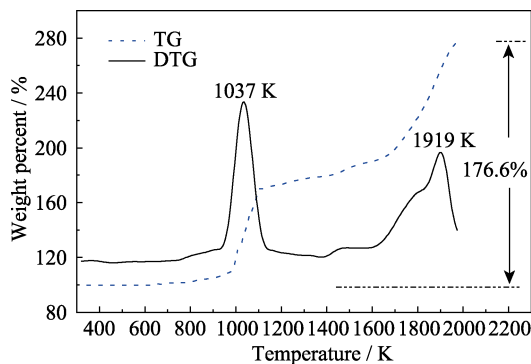
Fig. 7 XRD pattern of the internal porous oxide layer

终结晶成致密结构。综合上述四个阶段的研究, 本文揭示了 MgB_2 的氧化反应历程, 如图 8 所示。

2.3 MgB_2 和无定型硼热氧化特性的对比

张先瑞等^[24]采用超高温热重仪得到了无定型硼粉在氧气环境下的氧化曲线。无定型硼样品纯度为 90%, 热重仪升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为室温至 1973 K, 实验结果如图 9 所示。

如图 9 所示, 在实验温度范围内, 根据样品增重情况可将无定型硼粉的热氧化曲线分为两段进行分析: (1) 第一阶段增重出现在 1037 K。当第一阶段反应结束时(温度约为 1270 K), 样品的氧化百分数约为 38.2%。(2) 第二阶段的反应主要发生在 1919 K

图 8 MgB_2 的氧化反应历程Fig. 8 Schematic diagram of evolution of MgB_2 oxidation reaction图 9 超高温条件下无定型硼的热氧化 TG 和 DTG 曲线^[24]Fig. 9 TG and DTA curves of amorphous boron oxidation under ultra-high temperature^[24]

附近。在 1973 K 实验结束时, 无定型硼粉的氧化百分数为 88.4%。可知, 无定型硼粉在氧化反应第二阶段的增重远大于在第一阶段的增重, 即其主要的氧化增重发生在 1919 K 附近。

对比可知, MgB_2 的氧化反应主要发生在 873 K 至 1480 K, 该温度区间远低于无定型硼的主要氧化峰温度(1919 K)。当环境温度为 1665 K 时, MgB_2 的氧化百分数为 94.3%, 而无定型硼仅为 43.6%。

综合分析两者的热氧化历程, 无定型硼在 1037 K 发生第一阶段氧化反应后, 其表面即覆盖了 B_2O_3 氧化层。由于 B_2O_3 的熔点仅为 723 K, 沸点更是高达 2320 K, 导致该氧化层表现为粘度较高的液态氧化层, 紧密地包裹在了硼颗粒表面, 阻碍了后续氧化反应。只有在 1700 K 以上的高温条件下才能加速挥发, 发生无定型硼的第二阶段氧化。而 MgB_2 的氧化过程则不同, 反应产生的 MgO 与液态 B_2O_3 接触紧密, 并进一步反应生成 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 等三元氧化物。参照 B_2O_3 - MgO 相图可知, 这些三元氧化物的熔点相较于 B_2O_3 显著提升, 在氧化反应历程中主要呈固态, 避免了颗粒表面液态 B_2O_3 氧化层的聚集, 颗粒内部与氧化性气氛的接触更为顺畅, 使得 MgB_2 相较于无定型硼而言能够在较低的温度下充分氧化放热。

3 结论

1) MgB_2 的燃烧热值略高于无定型硼, 但燃烧效率(62%)却明显高于无定型硼(38%), 具备良好的应用基础。

2) 在氧化反应过程中, MgB_2 表面会生成 Mg-B-O 三元氧化物, 这些三元氧化物的熔点相较于 B_2O_3 显著提升, 在氧化反应历程中主要呈固态, 避免了颗粒表面液态 B_2O_3 氧化层的聚集, 这一特性有利于其快速氧化放热。与无定型硼相比, MgB_2 可在较低的温度下实现较高的氧化百分数, 热氧化特性更优。

参考文献:

- [1] MITSUNO M, KUWAHARA T, KOSAKA K, *et al.* Combustion of Metallized Propellants for Ducted Rockets. AIAA-87-1724, 1987.
- [2] MIYAYAMA T, OSHIMA H, TOSHIYUKI S, *et al.* Improving Combustion of Boron Particles in Secondary Combustor of Ducted Rockets. AIAA 2006-5250, 2006.
- [3] OBUCHI K, TANABE M, KUWAHARA T. Ignition Characteristics of Boron Particles in the Secondary Combustor of Ducted Rockets-Effects of Magnalium Particle Addition. AIAA 2008-943, 2008.

- [4] LIU T K, LUH S P, PERNG H C. Effect of boron particles surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, **16(4)**: 156–166.
- [5] BOYD D D, CHILDS L B. Method of Coating Boron Particles with Ammonium Perchlorate. USP 3976521, 1976–8–24.
- [6] LI S F, JIN R. Improvement of Combustion Characteristics of Solid Propellant with Coated Boron. AIAA 99–2633, 1999.
- [7] SHYU I M, LIU T K. Combustion characteristics of gap-coated boron particles and the fuel-rich solid propellant. *Combustion and Flame*, 1995, **100(4)**: 634–644.
- [8] YEH C L. Ignition and Combustion of Boron Particles. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 1995.
- [9] YEH C L, KUO K K. Ignition and combustion of boron particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, **22(6)**: 511–541.
- [10] BESSER H L, STRECKER R. Overview of Boron Ducted Rocket Development during the Last Two Decades. *Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels*. Boca Raton: Begell House Publishing Co. and CRC Press, 1993: 133–178.
- [11] LIU T K, SHYU I M, HSIA Y S. Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron-based fuel-rich propellants. *Journal of Propulsion and Power*, 1996, **12(1)**: 26–33.
- [12] MACRI B J. Process for Making Spheroidal Agglomerates. USP 3646174, 1972–2–29.
- [13] MACRI B J. Boron-Fuel-Rich Propellant Compositions. USP 3986909, 1976–10–19.
- [14] HSIEH W H, PERETZ A, HUANG I T, *et al.* Combustion behavior of boron-based BAMO/NMMO fuel-rich solid propellants. *Journal of Propulsion and Power*, 1991, **7(4)**: 497–504.
- [15] YANG A S, HUANG I T, HSIEH W H, *et al.* Burning-Rate Characteristics of Boron/[BAMO/NMMO] Fuel-Rich Solid Propellant Under Broad Ranges of Pressure and Temperature. *Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels*. Boca Raton: Begell House Publishing Co. and CRC Press, 1993: 412–426.
- [16] HSIA H T S. Air-Augmented Combustion of Boron and Boron-Metal Alloys. AFRPL-TR-71-80, 1971.
- [17] MESTWERDT R, SELZER H. The Combustion of a Boron-Lithium Compound with Respect to Air Augmented Rockets. AIAA 75–247, 1975.
- [18] MESTWERDT R, SELZER H. Experimental investigation of boron/lithium combustion. *AIAA Journal*, 1976, **14(1)**: 100–102.
- [19] MOTA J M, MARTINEZ M A, VELASCO F J, *et al.* A method of making boride and vitreous compound by powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **143–144**: 764–768.
- [20] MOTA J M, ABENOJAR J, MARTINEZ M A, *et al.* Borides and vitreous compounds sintered as high-energy fuels. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **117(2)**: 619–627.
- [21] MOTA J M, MARTINEZ M A, VELASCO F, *et al.* Preparation of aluminium boride by powder technology. *Ceramics International*, 2004, **30(2)**: 301–306.
- [22] Ascharite Ores-determination of Boric Anhydride Content-Volumetric Method. HG/T 2956. 3-2001, 2001.
- [23] MUTLUER T, TIMUCIN M. Phase equilibria in the system MgO–B₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, **58(5/6)**: 196–197.
- [24] ZHANG XIAN-RUI, WANG YUAN-YUAN, CHEN TAO, *et al.* Thermal Oxidation Characteristics of Amorphous Boron Powder. The 29th Academic Annual Conference of Solid Propulsion Committee of Chinese Society of Astronautics, Ningbo, 2012: 611–614.