

文章编号:1006-9941(2024)11-1206-19

# 含能材料的热学性能表征技术应用进展

王佳,郝平,冀占慧,高建兵,莫南芳

(内蒙合成化工研究所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

**摘要:** 含能材料是弹药毁伤的能量来源,直接影响弹药的打击范围与效能。随着现代武器系统对含能材料高能、高效、高安全性等战略需求的提高,含能材料的热学性能研究得到了越来越多的关注。含能材料的热学性能不仅直接影响含能材料的能量输出、控制和调节,更关系到安全运输、储存和使用。为了对含能材料的热学性能研究方法提供参考,研究系统综述了近年来应用于含能材料的热学性能表征技术以及理论预测模型,涉及热分解反应机理分析、燃烧性能测试、爆轰性能评估、安全性能预测方面,分析对比了各表征技术的特点及其适用范围,最后提出未来研究中实验表征技术还需向高度集成化、高时空分辨特性、小剂量无接触干扰、实时监测分析等方向发展;计算模拟研究则需根据含能材料实际生产情况进行标准数据库的共建共享,以期获得高精度、高效率性能预测模型。

**关键词:** 含能材料;热分解特性;燃烧性能;爆轰性能;感度预测

**中图分类号:** TJ55;TQ564

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2024093

## 0 引言

含能材料(EMs)是一类特殊的亚稳态物质,能够通过自分解而瞬间释放大量的气体和热量<sup>[1]</sup>。高强度气体和热量的释放是含能材料最显著的特点,也是其在军事领域广泛应用的根源<sup>[2]</sup>,高能量密度、热稳定、高生成热、高能量输出、低感度已成为新型含能材料追求的主要目标<sup>[3-5]</sup>。高能量密度要求含能材料分子具有高密度、良好的氧平衡等特点;热稳定意味着含能材料具有更低的热分解速率、更高的热分解温度,而这一特性不仅关系到含能材料能否有效分解和充分发挥性能,更关系到生产、运输、储存和使用安全;燃速可控是实现推进剂推力灵活调节的必要途径;高生成热、高能量输出特性赋予了炸药优异的爆轰性能;低感度则是含能材料安全应用的重要前提。因此,了解含能材料的热分解反应、燃烧特性、能量密度、释能效率以及热

危险性等热化学性能,对其设计合成、运输储存和安全使用具有极其重要的实际意义。

随着分析测试技术的进步,各种先进的光谱技术、实验测试装置、现代分析仪器被广泛应用于含能材料能量和安全性等多项性能的研究,实现了微观化、系统化、实时化地获得含能材料分解、燃烧、爆轰等化学反应过程的本质规律,对了解反应进程、揭示反应机理以及调节热学性能具有指导意义。而量子化学理论计算方法不断完善、机器学习的不断发展,使得密度泛函理论(DFT)、Reaxff分子动力学模拟以及人工神经网络模型在含能材料热学性能预测方面取得了可观的成果<sup>[6-9]</sup>。将实验测量与模拟计算相结合,可达到互相佐证、更加准确地明晰含能材料热反应机理的效果。基于国内外相关研究工作,系统总结了含能材料在热分解、点火燃烧、爆轰方面的表征技术以及感度预测方法的应用现状,分析了具体表征技术在探究含能材料热学性能中的优势与不足,对今后含能材料在热学性能研究方面的表征技术发展及需求提出了展望。

## 1 热性能分析

含能材料的热性能普遍通过热分析技术进行研究。热分析技术的主要原理为物质在加热过程中,物

收稿日期:2024-03-28;修回日期:2024-06-05

网络出版日期:2024-09-03

作者简介:王佳(1996-),女,助理工程师,主要从事含能材料研究。e-mail:wj812913@163.com

通信联系人:高建兵(1974-),男,研究员,主要从事固体推进剂研究。e-mail:13847106088@139.com

引用本文:王佳,郝平,冀占慧,等.含能材料的热学性能表征技术应用进展[J].含能材料,2024,32(11):1206-1224.

WANG Jia, HAO Ping, Ji Zhan-hui, et al. Advances in the Application of Thermal Property Characterization Technology for Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(11):1206-1224.

理状态和化学状态发生变化(如升华、氧化、聚合、固化、硫化、脱水、结晶、熔融、晶型改变或发生化学反应)时,往往伴随着热力学性质(如热焓、比热、导热系数等)的变化,因此可通过测定其热力学性能的变化,了解物质物理或化学变化的过程<sup>[10-11]</sup>。常见的热分析技术包括差示扫描量热法(DSC)、热重法(TG/TGA)、动态热机械分析法(DMA)、绝热加速量热法(ARC)等;其中,DSC通常用来获取物质在温度程序过程中的吸热、放热、比热变化等相关热效应信息,从而计算热效应的吸放热量(热焓)与特征温度;TG(TGA)主要分析物质的质量随温度或时间的变化过程,以此获取失重比例、失重温度、以及分解残留量等相关信息;TMA通常用来测量程序温控下样条尺寸随温度的变化,包括膨胀系数、玻璃化转变温度、软化点或热变形温度等;DMA一般用来测量程序控温和加载周期变化载荷下试样的动态模量、力学损耗等对温度、频率等变化;ARC是一种用于危险品评估的热分析仪器,可以提供绝热条件下化学反应的时间-温度-压力数据。基于绝热原理,能精确测得样品热分解初始温度、绝热分解过程中温度和压力随时间的变化曲线,尤其是能给出DTA和DSC等无法给出的物质在热分解初期的压力缓慢变化过程。通过测试起始放热温度、样品起始升温速率、样品的最大升温速率以及样品的绝热温升等数据,可以分析出物质的自加速分解温度、热动力学参数等特性<sup>[12-14]</sup>。

区别于其他材料的热分解行为,含能材料存在自热特性,即含能材料在发生热分解后,当条件适当时会发生自催化反应,形成具有自持特征的放热化学反应过程,最终可能形成燃烧爆炸等剧烈反应,造成不可估量的人员和财产损失。由于含能材料的热分解是其发生自加速反应的开始,也是含能材料应用过程中控制其燃烧特征的基础。因此,对于含能材料热分解特征的研究一直是含能材料研究领域的一个重要方向。近年来,热分析联用技术、原位红外热分解技术和激光加热量热技术被广泛用于含能材料的热行为、分解机理研究。

### 1.1 热分析联用技术

近年来,人们为获得更高能量密度的EMs,胺基、硝基、叠氮基等不稳定基团的比例不断提升,其感度显著提高。分析测试含能材料在生产、储存、使用、运输等全生命周期内的热分解过程及稳定性就显得尤为重要。常规的热分析技术在含能材料性质以及变化过程中所获得的信息较为单一,其结果也往往存在较大的

片面性,例如从热重分析、差热分析中无法获得含能物质热分解所产生的气体产物信息。因此,研究者们将热分析技术与傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质谱(MS)、气相色谱(GC)等技术联用,通过检测含能材料在受热过程中逸出的挥发性组分和结构,研究其热分解反应进程,推断反应机理及计算反应动力学参数,对含能材料的燃烧性能调控和燃烧模拟计算具有重要意义。热分析联用技术在含能材料领域的创新应用,使得各技术之间相互补充、相互印证,从而快速、全面、高效认识含能材料热行为,为含能材料性能研究和应用提供数据支撑。目前,国内外陆续报道了很多关于TG-MS<sup>[15]</sup>、TG-FTIR<sup>[16]</sup>、TG-FTIR-MS<sup>[17]</sup>、DSC-TG-IR<sup>[18]</sup>、TG-DSC-MS<sup>[19]</sup>、TG/DTG-DSC-IR-MS<sup>[20]</sup>、TG-FTIR-GC-MS<sup>[21]</sup>、Thermolysis/RSFT-IR<sup>[22]</sup>等联用技术在含能材料领域的研究成果,联用技术已成为研究含能材料热行为、分解机理不可或缺的分析手段。

Fang等<sup>[23]</sup>通过超声法制备了嵌入一维碳纳米管的钴镍纳米复合材料,并表明这些纳米复合材料在高氯酸铵(AP)和环三亚甲基三硝铵(RDX)热分解过程中表现出良好的催化活性。为了深入了解RDX的热分解机理,采用TG-FTIR-MS联用技术对RDX和RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)体系热分解过程中产生的气相物质进行检测。结果表明,纳米复合材料Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)促进了RDX的C—N键断裂和N<sub>2</sub>O的气体释放,同时H<sub>2</sub>C=N—NO<sub>2</sub>通过另一种分解途径裂解生成NH<sub>3</sub>,对RDX热分解具有显著的催化作用。图1反映了复合材料RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)的RDX热分解机理。Chen等<sup>[24]</sup>通过调整硝酸甘油醚纤维素(NGEC):RDX的质量比(0:5~2.5:2.5),采用静电喷涂技术对RDX晶体表面进行改性,合成了一种新型纳米复合含能材料(nEMs)(六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪)RDX@NGEC,并采用DSC-TG-IR联用技术系统地研究了复合材料的热分解机理,通过Kissinger和Ozawa两种传统方法计算了热分解反应的动力学参数。通过气体产物检测推断出复合材料的分解过程主要分为2个过程。首先,NGEC化学键断裂并加速NGEC的分解,包括NGEC大分子主链中的分子支链(—NO<sub>2</sub>, C—CH<sub>2</sub>, O—C)和NGEC环(C—O)。然后随着复合材料的颗粒尺寸减小,界面相互作用增强,复合材料的热分解速度明显加快。因此,当温度增长到一定值时,RDX中心也会从周围环境和NGEC分解过程中吸收能量,并且当NGEC含量较低(10%~20%)时,NGEC的分解过程主要受RDX控制,随着

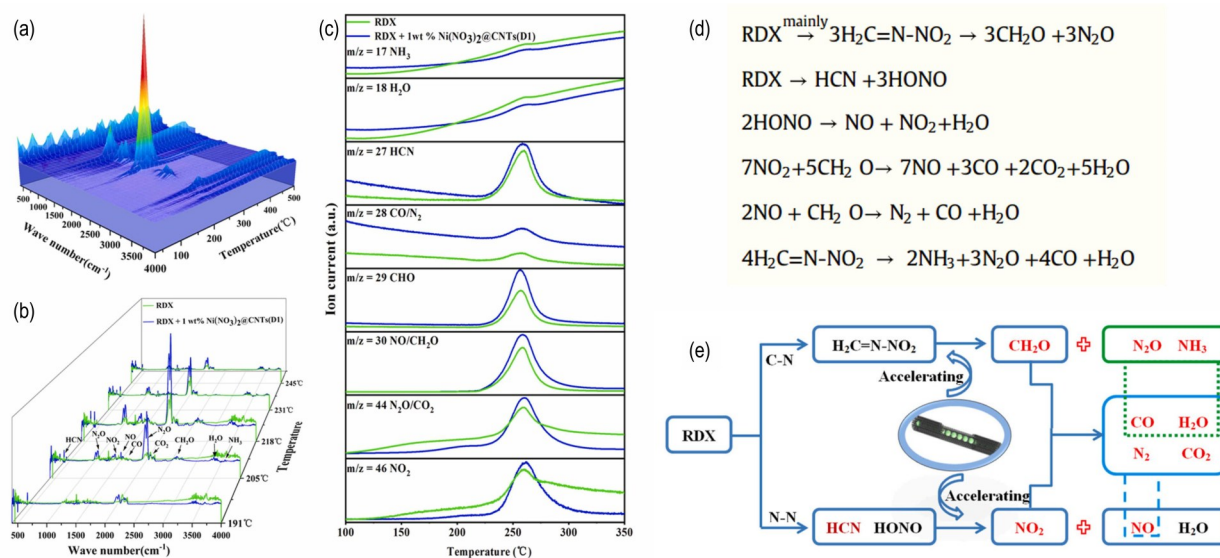


图1 (a)纯RDX的三维气相FTIR光谱;(b)不同温度下RDX和RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)热分解生成的气态产物的三维气相FTIR光谱;(c)RDX和RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)气态产物的离子电流强度-温度曲线;(d)RDX催化降解机理;(e)1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1)催化RDX分解机理图<sup>[23]</sup>

**Fig. 1** 3D Gas-phase FTIR spectra of (a) pure RDX and (b) 3D Gas-phase FTIR spectra of gaseous products resulting from the thermal decomposition of RDX and RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1) at different temperatures. (c) Ion current intensity-temperature profiles for the gaseous products of RDX and RDX+1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs(D1), respectively. (d) Catalytic degradation mechanism of RDX. (e) Schematic diagram of catalytic decomposition mechanism of RDX with 1% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>@CNTs as catalyst<sup>[23]</sup>

NGEC含量的增加(30%~50%),NGEC的分解峰逐渐出现。

综合以上论述,可以看出,热分析联用技术通过FTIR、MS、GC对含能材料分解(逸出)气体定性,结合TG、DSC曲线,推断含能材料的分解过程或机理。但该技术更侧重于气体产物的分析,获得的数据并不能直接阐明含能材料受热分解过程中凝聚相反应物和产物特征官能团随温度的变化。尤其在推进剂中,燃烧分解形成的凝聚相产物是揭示推进剂性能与机理的关键。

## 1.2 原位红外热分解技术

原位测试技术是利用现代分析仪器跟踪反应微观动态信息的检测手段,它能够获得实际条件下的反应信息,进而阐明反应机理<sup>[25]</sup>。将傅里叶变换红外光谱和原位反应技术进行联用(Thermolysis/RSFT-IR),可实时跟踪测试含能材料线性升温过程凝聚相反应物和分解产物的红外特征吸收,所测定化合物凝聚相的热分解特征即以不同时间点或温度点红外光谱的形式表现出来;将傅里叶变换红外光谱和快速热裂解原位反应技术进行联用(T-Jump/RSFT-IR),可实时跟踪测定含能化合物在线性升温 and 跳跃式升温条件下的热分解气相产物的红外吸收光谱<sup>[26-27]</sup>。相比于热分析联用

技术主要测定含能材料热分解过程中气相产物,原位红外热分解技术更关注含能材料本身热分解反映过程的变化,两者结合优势互补,从而全面反映含能材料热分解反应历程和阐释热分解机理。

南海等<sup>[28]</sup>采用快速扫描傅里叶变换红外光谱分析了3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的凝聚相分解特性,并利用变温红外原位池技术研究了DNTF在2.5、5.0、10 °C·min<sup>-1</sup>等三种升温速率下特征基团随温度的变化(图2),同时结合Coats-Redfern法对DNTF的特征基团(硝基、呋咱环、氧化呋咱环)的热分解动力学参数进行计算,推测了DNTF的热分解机理。周静等<sup>[29]</sup>采用同步热分析-红外-质谱联用技术结合原位红外技术探索了新型含能钙钛矿化合物的典型代表(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)[Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]的气相分解产物及分解历程,为了进一步阐明(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)[Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]的分解机理,采用原位红外技术对比分析(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)[Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]及质子化的三乙烯二胺(DABCO)受热分解的固相分解产物,通过固相分解过程的监测与气相分解产物的相互佐证,得出结论:加热条件下,(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)[Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]分子中的有机阳离子H<sub>2</sub>DABCO<sup>2+</sup>与ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>之间的相互作用强到足以破坏笼状骨架时,触发氧化还原反应,充当燃料组分的有机结构被氧化,形成氮氧化物等气相产



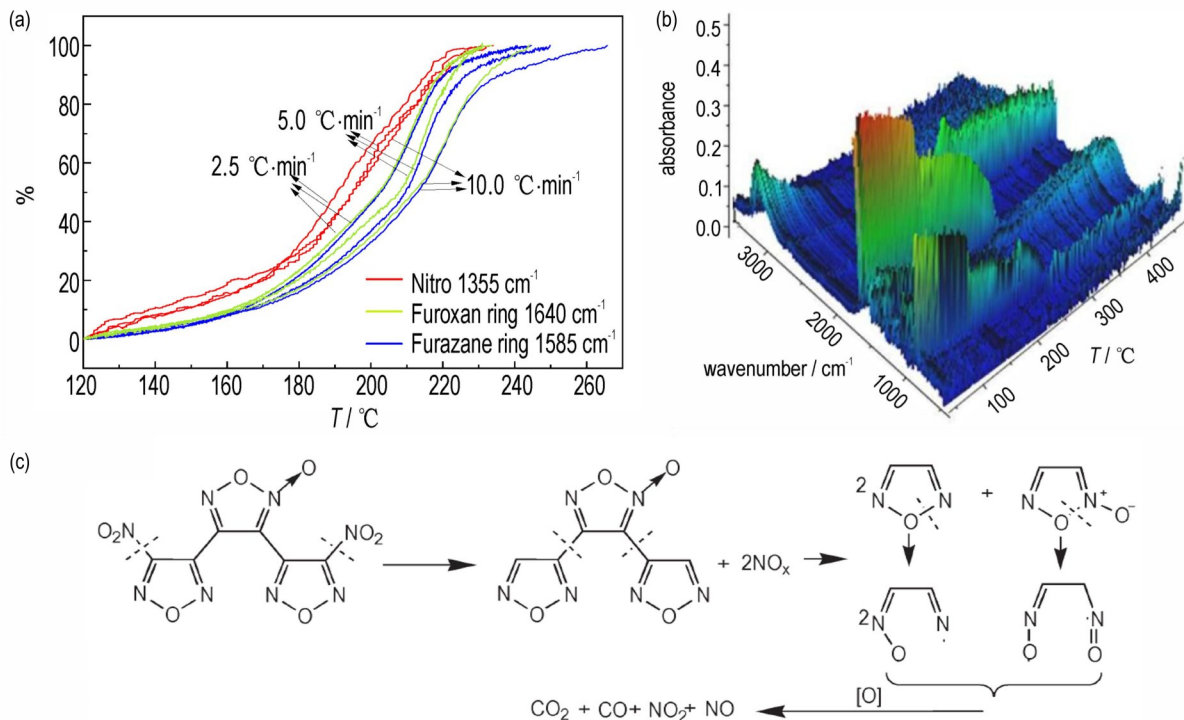


图2 (a)硝基、呋唑环和氧化呋唑环的红外热解曲线;(b)DNTF三维红外光谱;(c)DNTF热分解机制<sup>[28]</sup>

**Fig.2** (a) Decomposition curves of nitro, furazan ring and furoxan ring, (b) three dimensional IR spectra of DNTF, (c) thermal decomposition mechanism of DNTF<sup>[28]</sup>

物,而 $\text{ClO}_4^-$ 被还原为 $\text{HCl}$ 。王晓红等<sup>[30]</sup>采用T-Jump/FTIR联用技术,在高纯氮气气氛、不同压力、不同裂解温度和 $1000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的快速升温速率条件下,研究了CL-20的快速热裂解过程,并通过快速扫描傅里叶变换红外光谱实时跟踪分析分解产物的种类和浓度变化,探究了实验温度和压力对CL-20快速热裂解气相产物 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2$ 和 $\text{NO}/\text{NO}_2$ 比值的影响。刘学涌等<sup>[31]</sup>采用原位红外光谱技术研究了HMX在程序升温过程中凝聚相的结构变化和气相产物的生成,并测定了气相产物的组成和含量,初步探讨了HMX的分解机理。由此可以看出,原位红外热分解技术在实时跟踪凝聚相反应物在不同温度下特征官能团的变化方面很好地填补了热分析联用技术的缺陷,通过测量微观结构与温度的关系,更全面地解释了含能材料的热分解特性。

### 1.3 激光加热量热技术

激光加热量热技术(LDTR)作为一种新兴技术,近年来逐渐被用来研究含能材料的热化学特性及热物理参数<sup>[32]</sup>。LDTR方法主要测量热化学过程中与周围环境交换能量的物质不同时间的温度响应(热图)。对于痕量含能物质,LDTR的一个显著优点是原始样品及其物理特性在高温热分析之前被保留(例如,封装、预

干燥或添加助剂以确保样品反应),这允许将先前收集的样品的LDTR测量结果与高温热分析之后的结果进行直接比较。此外,LDTR能够更快捷、更广泛地检测含能材料的热分解行为。当前普遍使用的热分析技术,如热重分析、差示扫描量热法、热弹量热法等,通常会受到样品质量或可用加热速率的限制。一般来说,TGA、DSC系统运行需要900到3600秒,加热速率为 $0.08\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $4.2\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ,温度可达1100 K左右,而LDTR系统可在20秒内记录反应,加热速率可达 $100\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ,温度可达1200 K以上(当使用熔点约为1358 K的铜锅时)<sup>[33]</sup>,其真空室及其子系统示意图见图3a。Ashot Nazarian等<sup>[34]</sup>利用激光加热量热法对六亚甲基三过二胺(HMTD)、三过氧三丙酮(TATP)、硝酸尿素(UN)等六种简单含能材料进行了热化学分析,该方法可以提供不同的热特征和材料保质期信息。通过测量记录温度随时间的升高,从而预估材料的吸热/放热行为、能量释放率、总比能释放(热值、爆炸焓)以及样品的质量变化率(图3b、3c)。虽然LDTR具有高加热效率、快速加热、温度可控性强等优点,但设备昂贵、操作复杂,并且需要精确的对准和稳定的环境,使其应用受到限制。因此,对于一些在高温、高压等极

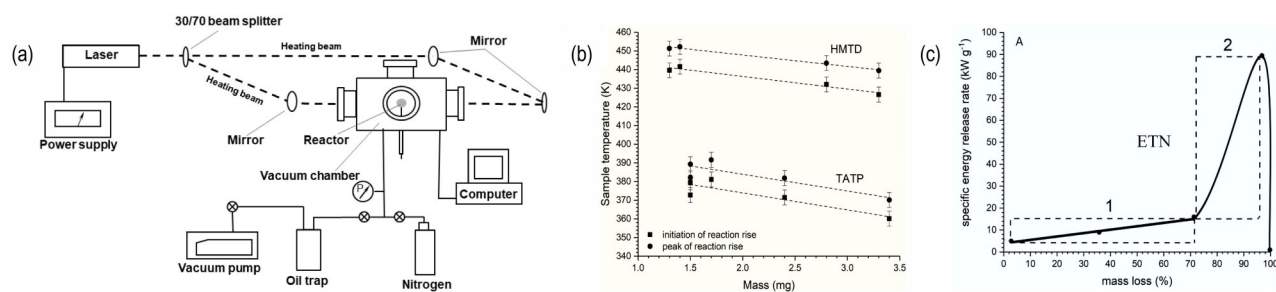


图3 (a) LDTR真空室及其子系统示意图;(b) HMTD和TATP的样品点火温度随初始样品质量的变化;(c) ETN比能释放速率随质量损失的变化<sup>[34]</sup>

Fig.3 (a) Schematic of the LDTR vacuum chamber and subsystems. (b) Variation of the sample ignition temperature with initial sample mass for HMTD and TATP. (c) Variation of the specific energy release rate with sample mass loss for ETN<sup>[34]</sup>

端条件下难以实现原位追踪的超快热分解化学反应,可通过DFT、Reaxff分子动力学模拟、从头计算方法等模拟手段进行热分解性能预测。

## 2 燃烧性能研究

含能材料由于含有硝基等爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物,能独立进行燃烧化学反应并输出能量,在极短时间(百万分之一秒)内能够迅速释放大量能量,并对外产生数千度的高温和几十万个大气压的强大压力<sup>[35]</sup>。为精确控制及调节含能材料的燃烧性能,实验测试方面,研究者们对其展开了点火引燃、燃烧火焰诊断以及燃烧热测量方面的研究,从宏观和微观的角度阐释含能材料燃烧反应过程及机理。理论计算方面,ALE3D预估软件可模拟高能推进剂和炸药的对流燃烧过程<sup>[36]</sup>,ReaxFF模拟也已经广泛应用于含能材料的燃烧机理研究<sup>[37]</sup>。以下综述了各种表征技术在含能材料燃烧机理研究的应用现状。

### 2.1 点火引燃技术

点火引燃是含能材料在外部能量激励下,由失稳状态开始至刚好实现稳定自持燃烧这一期间的瞬态过程<sup>[38]</sup>。点火引燃技术不仅是实现含能材料燃烧释能的基础,还对含能材料的高效利用与控制释能具有重要意义<sup>[39]</sup>。当前已报道的点火引燃技术有很多,主要有点火药点火、微波点火、激光点火、聚光点火和电能激发点火等。其中,点火药点火通过快速燃烧化学反应释放出大量气体和灼热的固体残渣来引燃火药、炸药及固体推进剂等其他含能材料<sup>[40]</sup>。微波点火通过频率300 MHz~300 GHz或波长1 mm~1 m电磁波对含能材料进行加热,使物质内部或表面升温进而实现点火燃烧。根据实现方式的不同,微波点火又具体分为了微波谐振炬点火、微波等离子体助燃点火和微波

辐射空间点火<sup>[41-42]</sup>。激光点火是将受激辐射放大的激光能量作用在固体颗粒表面,通过增加颗粒表面的动力学能量,促使颗粒中的分子键断裂或发生化学反应,进而引发着火燃烧的一种技术手段<sup>[43-45]</sup>。聚光点火以功率较大或瞬时功率极强的氙气灯等光源作为点火热源,通过光的几何特性进行传输和聚焦来实现点火引燃<sup>[46-47]</sup>。电能激发点火通过电能来降低燃烧反应活化能,实现含能材料的点火引燃<sup>[48-49]</sup>。虽然报道的点火引燃方法很多,但对于点火引燃技术的具体选择,还需综合考虑含能材料的传热特性、升温速率和点火引燃技术特点等。

目前,国内外对点火引燃技术进行了广泛研究。点火药点火因通过传统经验公式计算点火药量、设计点火器,经过发动机试验分析点火性能,在含能材料实际工程化应用最为广泛。如王金华等<sup>[50]</sup>以黑火药为点火药,通过传统经验公式计算点火药量,进行了多个型号双基推进剂固体火箭发动机地面点火试验研究,其中采用的点火器结构如图4a所示。微波点火因具有加热速率快、可控性高等优点而在实验室规模应用较多。Pantoy等<sup>[51]</sup>采用微波谐振腔体将碳纳米管、球形碳粉、纳米金刚石颗粒、片状纳米石墨烯和片状微米石墨等5种碳添加剂与TNT构成的复合材料完全暴露于1.7 GHz的微波中60 s,研究了TNT复合材料对微波吸收特性的影响;Shen等<sup>[52]</sup>基于微波等离子体点火技术,搭建了微波点火试验平台,采用试验的方法研究了微波功率、气体流量、ADN基液体推进剂流量对于微波等离子体点火和ADN基液体推进剂燃烧的影响规律;而Zachariah等<sup>[53]</sup>研究了纳米钛复合材料在2.45 GHz微波辐射下的点火机理,并通过微波点火探针针对纳米铝热剂Al/PVDF薄膜和Ti/PVDF薄膜进行局部微波点火(图4b)。激光点火因具有点火温度高、点火时间和能量可控、升温速率快、抗干扰能力强和安全

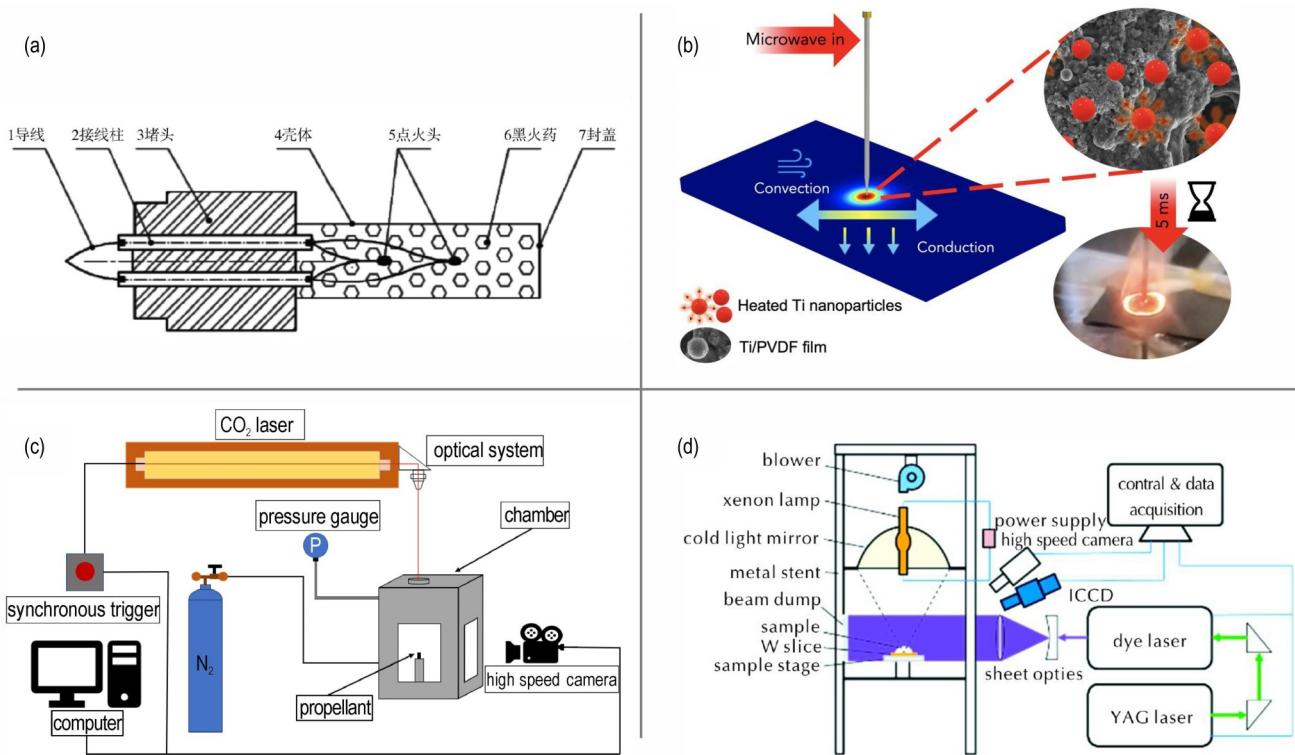


图4 (a)点火器结构示意图<sup>[50]</sup>; (b)微波辐射点火系统示意图<sup>[53]</sup>; (c)激光点火系统示意图<sup>[54]</sup>; (d)聚光点火实验系统结构图<sup>[56]</sup>

Fig.4 (a) Schematic diagram of igniter structure<sup>[50]</sup>. (b) Schematic diagram of the microwave radiation ignition system<sup>[53]</sup>. (c) Schematic diagram of the laser ignition experimental system<sup>[54]</sup>. (d) Schematic diagram of concentrated ignition experiment system<sup>[56]</sup>

性高等优点,逐渐成为研究固体推进剂点火性能的一种可靠手段。涂乘崑等<sup>[54]</sup>通过搭建小型封闭CO<sub>2</sub>激光点火实验平台(实验装置见图4c),在0.1~3 MPa氮气及空气气氛下对NEPE推进剂进行点火燃烧特性研究,采用高速摄像机记录其点火燃烧过程,通过光电二极管测量其点火延迟时间。Wang等<sup>[55]</sup>在大气和环境压力条件下,通过CO<sub>2</sub>激光点火装置进行了铝热剂复合材料的激光点火实验,该实验采用直径为5mm的激光束照射样品表面实现点火,通过光信号来研究点火性能,即由光学传感器立即检测并记录在数字示波器上,然后根据激光触发与初始光信号的时间差计算点火延迟时间。聚光点火由于具有点火温度高、光路可调节、直流供电安全等特点,更适合引燃高压密闭燃烧室内的含能固体颗粒。张坤等<sup>[56]</sup>采用图4d所示的聚光点火实验系统,将3 kW的球形氙灯作为光源,通过椭圆形冷光镜将光束聚焦于下方的点火焦点处,焦点处因产生局部高温而引燃载样台上的5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(TKX-50)样品,研究了TKX-50在聚光作用下的点火反应特性。电能激发点火通常用于较为复杂的点火引燃实验装置设计,具有可控性强、集成度高等优点。如Hu等<sup>[57]</sup>开发了一种燃烧装置来实现

B/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(F-x)/AP球形复合材料的点火引燃(图5)。该燃烧装置利用点火线施加点火电压,通过设置同步开关,指示灯和点火线可以同时接收到相同的电压信号,从而精确获得点火延迟时间和燃烧时间。其中,点火延迟时间是指指示灯亮起和样品第一次点火之间的时间差,燃烧时间是样品第一次点火和最终燃烧之间的时间差。燃烧时间和点火延迟时间越短,燃烧性能越好。基于含能材料点火内在机制与点火燃烧控制机理的基础研究需求,点火引燃技术还需向测量仪器的高度集成化、能量转换与输出的精确控制和不受环境限制等方向进行发展。

## 2.2 燃烧诊断技术

研究含能材料的化学动力学和热力学性质是评价含能材料燃烧性能的重要任务,因为这些信息可以用来预测燃烧速率和了解详细的燃烧行为<sup>[58]</sup>。目前使用的燃烧性能指标(点火延迟时间、加压率和最大压力)高度依赖于特定的实验条件,这导致了在不同条件和实验室测试的材料性能存在一定误差。恒容燃烧试验是表征含能材料动力学性能的传统而简单的方法。在恒容燃烧试验中,恒容反应器受到化学反应产生的膨胀和气体而加压。因此,压力历程可以用来确定点



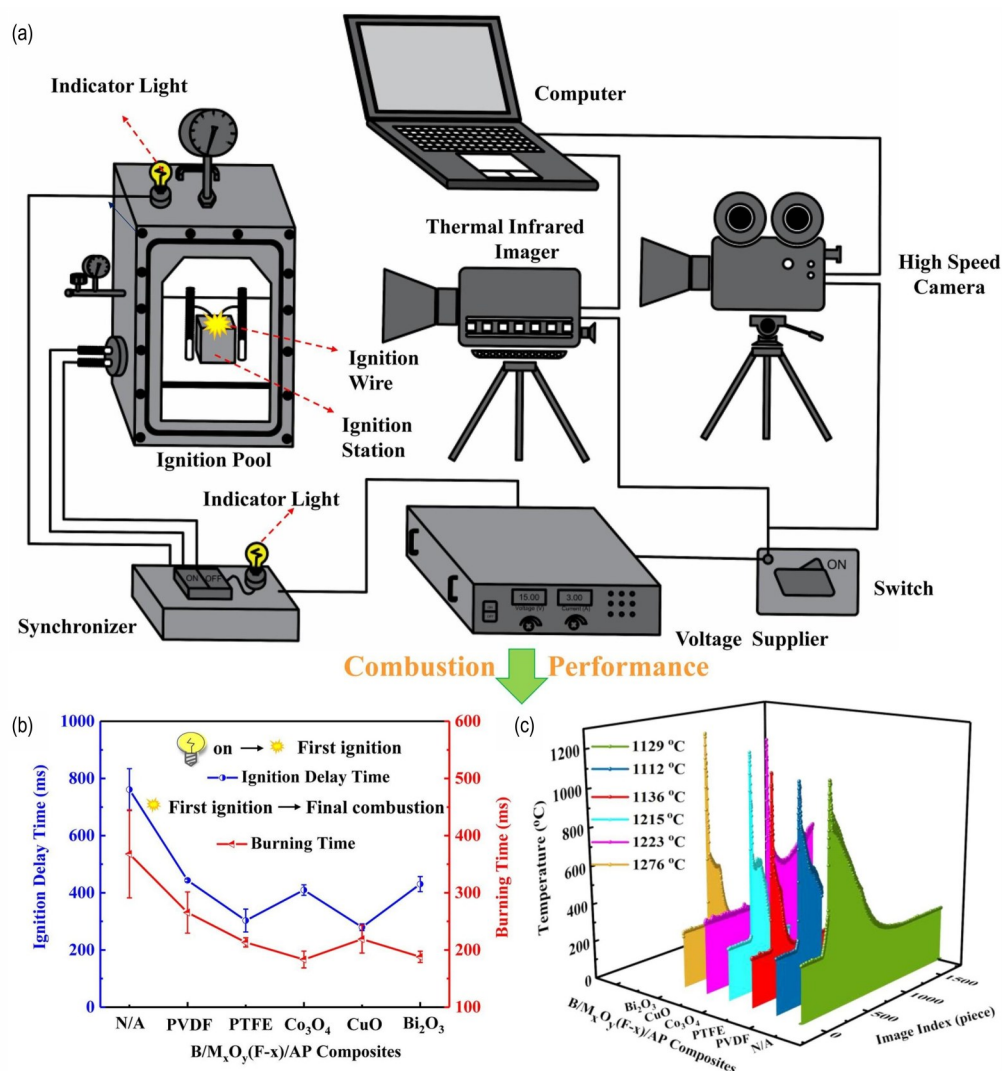


图5 (a)燃烧装置;(b)燃烧时间和点火延迟时间;(c) B/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(F-x)/AP 复合材料燃烧温度<sup>[57]</sup>

**Fig.5** The (a) combustion device, (b) burning time and ignition delay time, and (c) combustion temperature of B/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(F-x)/AP composites. (Image index represents the number of thermal infrared snapshots from the thermal infrared imager started to the final ignition of the sample) (N/A is B/AP composites without M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> or F-x)<sup>[57]</sup>

火延迟时间、最大压力和加压速率,从而用于定性地了解活化能、气体释放趋势、燃烧效率和反应性。由于这些定性分析具有简单和高通量特性,恒容燃烧试验已被广泛用于设计量化含能材料的性能。S. Kim 等<sup>[59]</sup>设计了图6的恒容燃烧实验装置,结合动态压力传感器和信号调节器采集实时压力信号,开展了铝热剂等体积燃烧实验,并提出了一个从等体积燃烧试验的压力分布推断含能材料化学动力学和热力学性质的动力学建模框架,在该框架中,物理模型预测系统在等体积燃烧过程中的热力学状态,而逆模型则通过敏感度分析校准模型参数以使模型与实验观测相拟合,从而通过合成数据和实验测量证明了该框架在推断化学动力学和热力学性质方面的成功。虽然恒容燃烧实验已广泛

用于表征含能材料的反应性、燃烧效率和产气性能,但由于实验装置气密性要求较高,通常需要自行设计实验装置,研究成本高、难度大、周期长,因此,燃烧仿真技术得到快速发展,如通过任意拉格朗日-欧拉(ALE)技术研究含能材料热传导、化学动力学性质等<sup>[36]</sup>。

对于含能材料燃烧机理的研究,除了传统实验测试,光学诊断技术由于具有高时空分辨率、组分选择性强、灵敏度高和在线诊断等优势,已广泛用于含能材料的燃烧诊断中<sup>[60]</sup>。常见的光学诊断技术主要有激光诱导荧光法(LIF)、相干反斯托克斯拉曼散射法(CARS)和激光诱导击穿光谱法(LIBS)。LIF技术是使用频率可调的激光器产生激光照射原子或基团,使其从低能级的亚稳态跃迁至高能级的激发态,由于激发

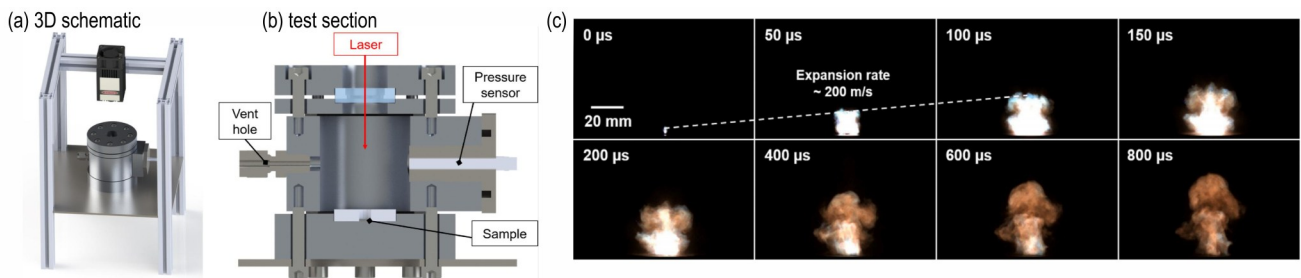


图6 恒容燃烧试验装置示意图:(a)整个装置的3D示意图;(b)试验段的横截面图;(c)无约束环境下的燃烧过程<sup>[59]</sup>

Fig.6 Schematics of the experimental setup for constant-volume combustion tests: (a) 3D schematic of the entire setup, (b) cross-section view of the test section. (c) Recorded combustion process in the unconfined environment<sup>[59]</sup>

态不稳定,将自发地由激发态返回至基态,并以荧光形式释放能量,然后对荧光信号进行检测分析的测试技术<sup>[61]</sup>。由于含能材料发生燃烧反应时产生的活性组分(如OH、CN、NH、NO、Al等原子或基团)具有特定的能级结构,因此,不同组分与量子态的LIF信号均不相同且是特定的,进而可通过LIF信号的激发光谱、荧光光谱以及荧光强度等信息获取燃烧过程中的火焰瞬时结构、组分浓度、火焰温度等特征参数<sup>[62]</sup>。为了获得燃烧过程的二维信息参数,又发展了平面激光诱导荧光技术(PLIF)。PLIF技术是在LIF基础上,将激光整形成片状光,切入到燃烧场内,从而激发并探测二维的燃烧场信息。相较于LIF技术,PLIF不受自发辐射时间上积分效应的影响,时空分辨率更高<sup>[63]</sup>。CARS技术是一种非线性四波混频光谱技术,输入泵浦光( $\omega_1$ )、斯托克斯光( $\omega_2$ )、探测光( $\omega_3$ )与样品相互作用,获得反斯托克斯光( $\omega_4$ )即CARS信号。在泵浦光波长选定条件下,针对所测分子的拉曼频移选择合适的斯托克斯光可以实现能级共振产生较强的CARS信号<sup>[64]</sup>。由于CARS测温技术具有信号收集效率高、空间分辨率高等优点,特别适用于较复杂燃烧场温度的测量<sup>[65-66]</sup>。LIBS是一种以激光烧蚀为基础的等离子体发射光谱技术,其原理是利用显微聚焦后高能量激光脉冲对样品表面微米量级区域进行烧蚀产生等离子体,然后对等离子体发射光谱进行分析,再将整个表面进行逐点扫描即可实现对样品表面元素分布的快速成像<sup>[67]</sup>。该诊断方法具有分析速度快、空间分辨率高、不受样品类型限制、多元素同时成像等特点,可用于测量燃烧系统中的当量比、燃料成分和温度等<sup>[68]</sup>。

Ruesch等<sup>[69]</sup>采用图7a所示的PLIF技术研究了TNT/CL-20共晶、HMX/CL-20共晶、CL-20/HP溶剂化物和HMX/AP多晶复合晶体中CN和OH燃烧过程中的火焰结构,并通过PLIF观察到的火焰结构变化解释

了HMX/AP物理混合物和复合晶体燃烧速度的差异。速勇旭等<sup>[70]</sup>采用—OH基中的 $Q_2(11)$ 和 $P_1(7)2$ 对某型号推进剂开展了双色PLIF技术测温实验(图7d),结合采集到的一OH基荧光图像,获取推进剂火焰二维温度场分布。Kearney等<sup>[71]</sup>采用图7b所示的超快CARS技术对燃烧的铝化高氯酸铵推进剂产生的羽流温度和相对氧浓度进行测量,通过引入飞秒/皮秒(fs/ps)激光脉冲来消除强非谐振背景干扰来改善CARS检测,从而满足热金属颗粒散射的恶劣火焰环境下,金属基推进剂的燃烧诊断。Morgan等<sup>[72]</sup>采用80 fs的超短脉冲激光器(图7c)检测了端羟基聚丁二烯/高氯酸铵(HTPB/AP)固体推进剂链中不同质量百分比的Al、Cu、Pb、硬脂酸铅(PbSt)和氯化汞(HgCl)添加剂,值得一提的是,超短脉冲LIBS可以检测到纳秒级LIBS无法检测到的HTPB/AP推进剂燃烧时热气相反应区中除Al以外的任何已知其他金属添加剂。

根据上述研究进展,可以看出:由于含能材料的燃烧环境相对苛刻,不同的光学诊断技术均存在一定的局限性和适用性。如PLIF技术作为一种线性测量技术,虽然实验光路简便,在二维瞬态非稳定燃烧温度场的测量非常有优势,但容易受到复杂流场所引起的猝灭干扰,温度测量精度难以保证;CARS技术相比之下,测温精度较高,能够获取较复杂燃烧场信息,但受限于激光器的重复频率,不适用于快速动态的温度测量;LIBS技术是一种强大的元素分析技术,能够定性、定量测量多种复杂燃烧场的中间产物元素,但分析结果对仪器、燃烧环境依赖性较大,可重复性差。因此,如果要全面地了解含能材料的燃烧机理,则应根据材料特性和实际需求,将不同的分析手段相结合,优势互补,完善燃烧过程的各项实验参数,综合分析验证。

### 2.3 燃烧热测量技术

燃烧热是含能材料的重要物理化学参数,通过测定燃烧热,根据热化学关系式可计算其爆速、爆压等信



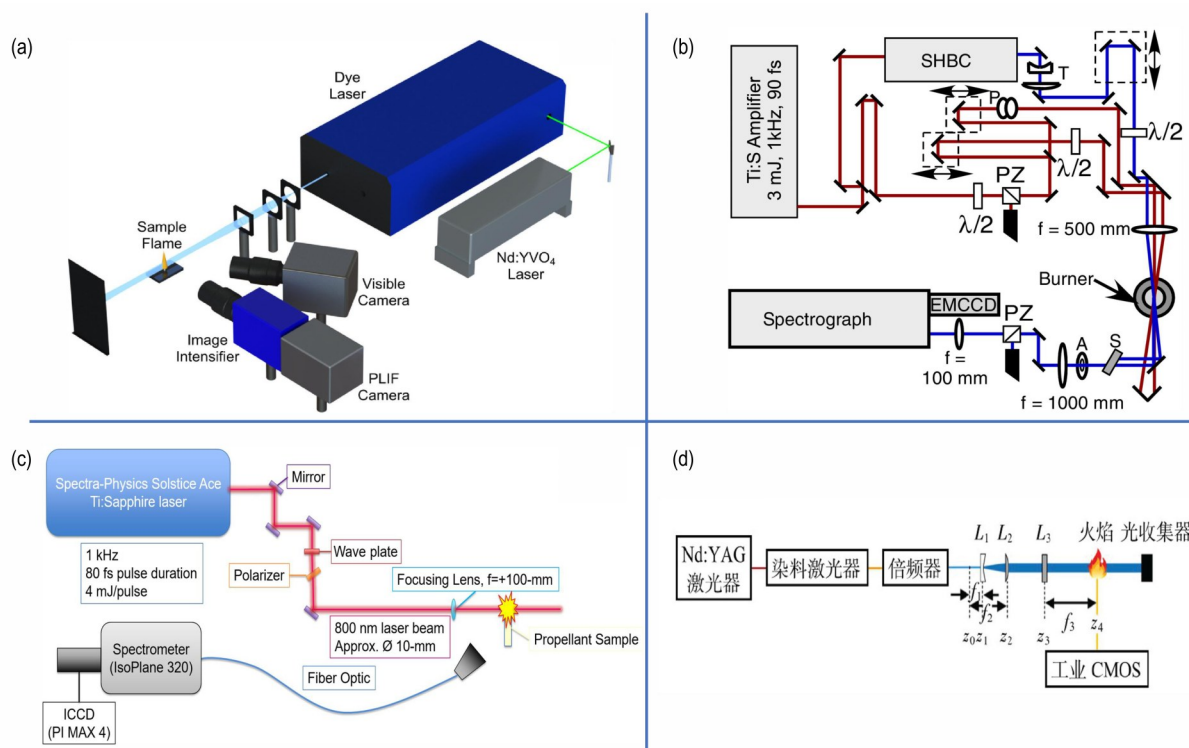


图7 (a) PLIF测试的实验装置示意图<sup>[69]</sup>; (b) 飞秒/皮秒旋转 CARS 仪原理图<sup>[71]</sup>; (c) 飞秒 LIBS 实验装置图<sup>[72]</sup>; (d) 双色 PLIF 实验测量系统<sup>[70]</sup>

Fig.7 (a) Diagram of experimental setup for PLIF testing<sup>[69]</sup>. (b) Schematic of the fs/ps rotational CARS instrument<sup>[71]</sup>. (c) Femtosecond LIBS experimental apparatus<sup>[72]</sup>. (d) Diagram of experimental measurement system for two-color PLIF<sup>[70]</sup>

息<sup>[73]</sup>。现有的含能材料燃烧热的测定方法主要分为基于水当量法的间接量热法和基于 Calvet 量热原理的直接量热法。水当量法中氧弹式量热计应用较为普遍,是目前获得物质燃烧热数据的主要装置,该装置的测量方法为将待测物质密封入氧弹内,然后将氧弹放入一定体积的水中,样品燃烧产生的热量将使水温升高,通过测定水温的变化,并进行标准状态修正即可获得恒容燃烧热<sup>[74]</sup>。Hu 等<sup>[57]</sup>依据国军标 GJB-770B 试验方法,采用 6200 型氧弹量热计在试验条件为 3 MPa  $O_2$  条件下对制备的含能复合材料进行燃烧热测试,在真空条件下进行爆炸热测试,从而代表富氧和贫氧条件下的燃烧反应,其实验装置图和测试结果见图 8。Calvet 量热仪是基于法国 E·Calvet 教授首次提出的热导式量热原理设计制造,这种量热计是由几十、甚至几百只热电偶组成的热电堆作为测温元件,可直接测定产生的热流,具有极高的灵敏度。20 世纪 80 年代,中国工程物理研究院因研究需要,成功研制出 RD496-I 型微量热计,其中, RD 表示热导式, 496 表示在孪生腔体两侧各放置了 496 对热电偶串联而成的热电堆,可精确测量反应系统的温度。之后绵阳中物热分析仪器有限公司

对该热量计进行不断升级,并摒弃过去众多的测量控制仪器,又研制出了 RD496-II 型微量热计、RD496-III 型微量热计、RD496-2000 微量热计等,可测量各种有机、无机物质的熔化、晶相转化、结晶、玻璃化转变等物理变化过程的热效应,测量物质的比热、导热系数以及分解、催化、聚合等化学反应过程的热动力学<sup>[75]</sup>。

传统的微量热仪通常适用于较小功率热流的测定,这是因为若热流过大,将会导致参考端温度改变从而导致测量误差。燃烧反应通常伴随大功率热流的释放,因此如果将微量热仪应用于燃烧热测定领域,需要对其进行结构改进,以保证热流被缓慢释放至热电堆,从而保证参考端温度的恒定。郭金坤等<sup>[76]</sup>对其进行改进,使用热电堆作为热流探测器,将热电偶作为基本的量热单元,基于希贝克效应,研制出新型燃烧热测定仪,其测定装置结构见图 9。该团队对 CL-20, HMX, RDX 等 6 种含能化合物进行燃烧热的测量,对比结果显示,在约 10 mg 样品质量水平得到的含能材料热值与文献值偏差大部分在 1% 以内。而该方法与传统的水当量法燃烧热测定仪相比,可以在保证精度的前提下,大大减少测试所需样品质量。

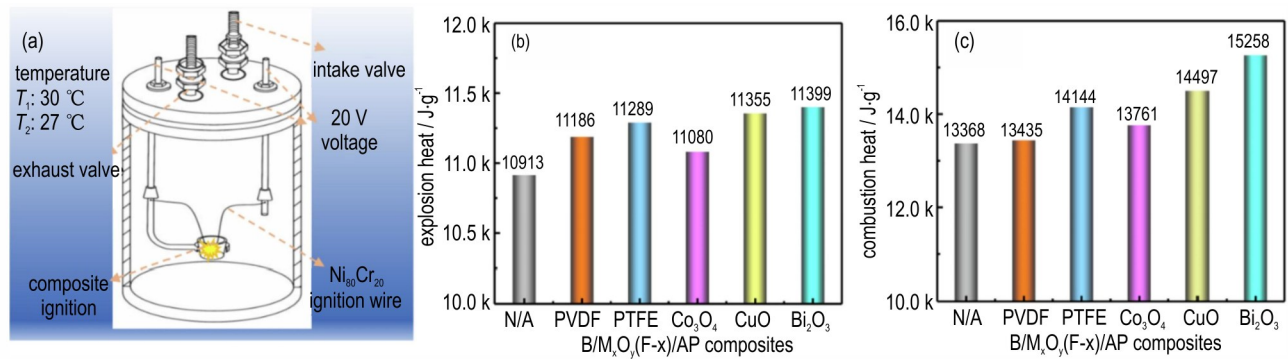


图8 (a)氧弹装置原理图;(b)爆炸热;(c) b /M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(F-x)/AP 复合材料燃烧热<sup>[57]</sup>

Fig.8 The (a) schematic diagram of oxygen bomb device, (b) explosion heat, and (c) combustion heat of B/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(F-x)/AP composites (N/A is B/AP composites without M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> or F-x)<sup>[57]</sup>

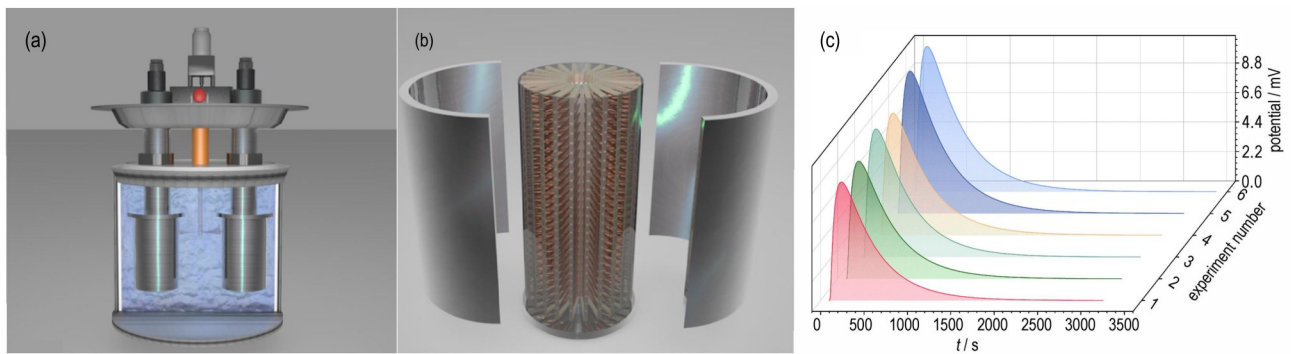


图9 燃烧热测定装置:(a)内筒;(b)热电堆;(c) HMX热流曲线<sup>[76]</sup>

Fig.9 Structure of the combustion calorimeter: (a) inner barrel, (b) thermopile, (c) Heat flow curves of HMX<sup>[76]</sup>

### 3 爆轰性能评估

爆轰性能是评价含能材料能量性能和指导应用的一项重要性能指标,通常用于预测新型炸药配方的潜力或验证炸药的理论模型<sup>[77-78]</sup>。一般来说,爆轰性能评估有5个关键参数,即爆速(DV)、爆热(HoD)、爆容(VoD)、爆压(DP)和爆温(DT)。传统的实验方法评估爆轰参数存在操作繁琐、安全风险高、成本高、可重复性低、不确定性高等缺点。例如,用电探针法进行爆速测试,用阻抗匹配法进行爆压测试,用弹式量热计进行爆热测试,由于稳定的爆轰试验需要的装药直径大于临界直径,每次测试都要消耗几十到几百克的样品,这导致一些新合成的炸药不足以完成一次试验<sup>[79-81]</sup>。此外,由于含能材料爆炸过程具有超高温、超高压和瞬时性等特点,这给爆温的试验测量带来极大的困难,传统方法的响应频率较低,难以直接测量爆温,因此早期的爆温测量只能通过间接测量爆热和爆炸产物的比热来对爆温值进行估算<sup>[82]</sup>。

随着光学诊断技术的进步,目前含能材料领域已

经发展了一系列有效的光学方法,如光致发光、紫外吸收和激光烧蚀等,来表征EMs的爆轰参数<sup>[83-84]</sup>。其中,含能材料的激光诱导空气冲击波方法(LASEM)被广泛应用于含能材料的爆轰性能测试。该方法是利用含能材料在激光诱导的作用下产生的冲击波特征速度推算出其实际的爆速、爆压等爆轰参数,其中冲击波特征速度是由纹影系统以及高速相机捕捉到激光诱导等离子体演化图像,进而拟合并反推出冲击波初始时刻速度,图像纹影系统实验平台示意图以及高速纹影照片见图10<sup>[85]</sup>。LASEM作为一种新型技术,凭借其实验室尺度等优势,利用光学平台在微秒量级时间尺度上直观地观察微爆炸反应的过程,从而能够在相对安全的环境下获得含能材料的爆轰参数。Wang等<sup>[86]</sup>提出了一种基于小剂量的替代方法,结合机器学习算法从激光诱导的冲击波图像(LASEM)中快速检测爆速、爆热、爆容、爆压和爆温。基于时间分辨的羽流动力学和光谱发射特性提出了一种基于25 μs左右的高速激光诱导冲击波图像的机器学习模型,并将其作为27种常规单分子炸药爆轰参数预测的新实验和检测策略。通过定向梯度直方图(HOG)和支持向量回归模型



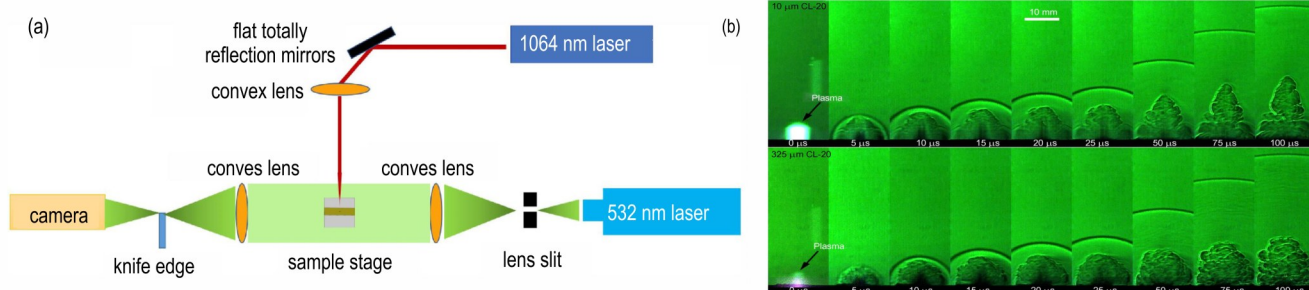


图 10 (a)图像纹影系统实验平台示意图;(b) 10  $\mu\text{m}$  和 325  $\mu\text{m}$  CL-20在等离子体形成开始后不同时间的高速纹影照片<sup>[85]</sup>

Fig.10 (a) Schematic diagram of the experimental platform. (b) High-speed grain shadow photographs of CL-20 with 10  $\mu\text{m}$  and 325  $\mu\text{m}$  at different time after the onset of plasma formation<sup>[85]</sup>

(SVR)算法给出了爆速、爆热、爆容、爆压和爆温的高精度标定模型,所有模型的平均相对误差均在5%以内,特别是爆速定量分析模型的最大相对误差仅为3.47%。

对于较难测量的爆温,目前也已发展出辐射测温法、光谱测量法、高频无线电干涉测温等方法,已能够较准确的进行爆温测量<sup>[87]</sup>。其中,辐射测温方法较为常见,辐射测温方法是将炸药爆轰过程中产生的辐射看作黑体辐射,然后根据普朗克定理解析出物体的真实温度。辐射测温方法又具体分为亮度测温法和比色测温法。亮度测温法根据物体在某一确定波长下的单

色辐射亮度,来确定物体的真实温度;而比色测温是通过测量物体在两个不同光谱范围内发出的红外辐射亮度并由这两个辐射亮度之比推断物体的温度<sup>[88]</sup>。如 Yao 等<sup>[89]</sup>利用比色测温技术测量了添加  $\text{TiH}_2$  粉末乳化炸药的爆炸温度场(图 11),同时对其爆炸冲击波参数、爆热和理论爆温进行了研究,验证了比色测温技术在炸药爆炸温度场测试中的可行性。虽然文献报道了很多测试方法,但由于测定温度变化剧烈且爆炸温度场不均匀,爆温的准确测量仍然是一个长期的技术挑战。因此,为保证高安全性,始终需要低剂量、先进的诊断技术和简单的实验室设备。

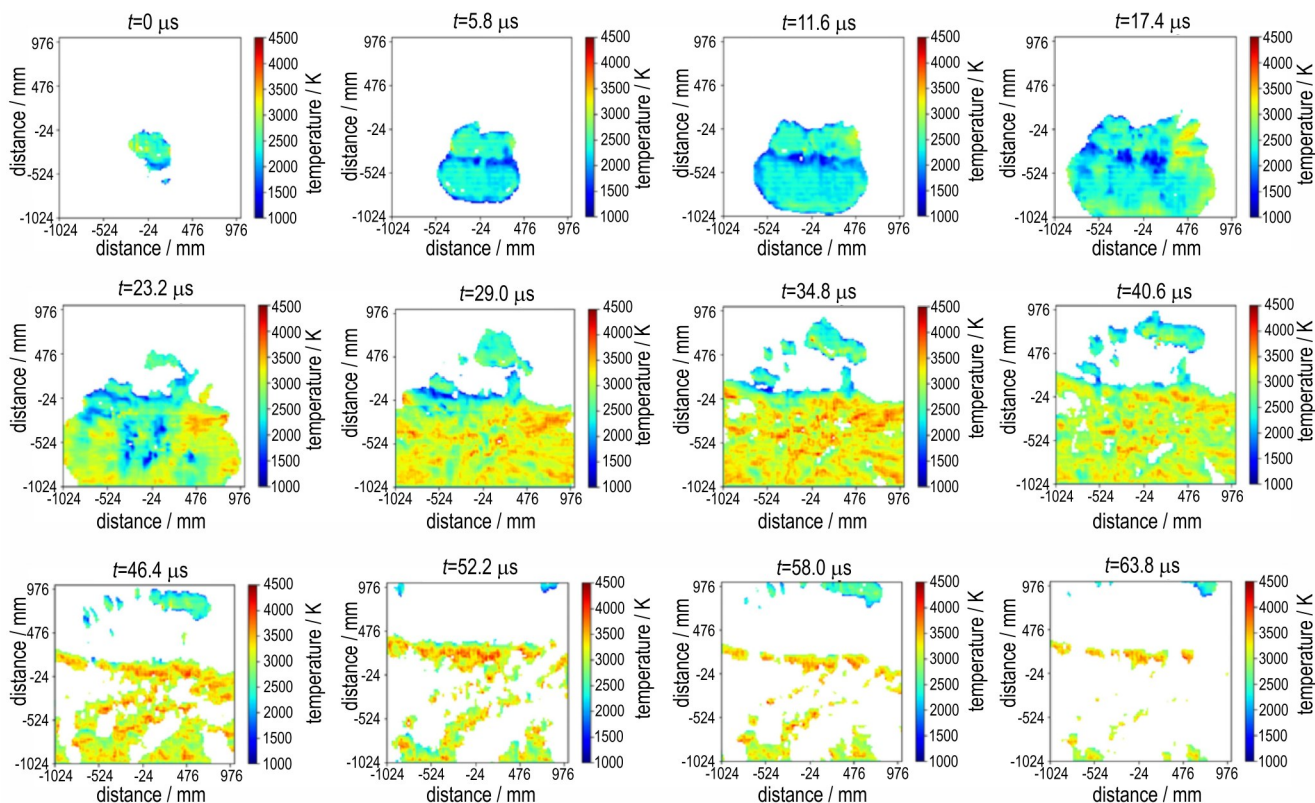


图 11 添加 4%  $\text{TiH}_2$  粉末乳化炸药的爆炸温度场图<sup>[89]</sup>

Fig.11 Explosion temperature distribution development of emulsion explosive with 4%  $\text{TiH}_2$  powders<sup>[89]</sup>



除了实验测量技术以外,准确高效地预测含能材料爆轰性能对武器设计及运用也具有重要的工程意义。目前应用较为普遍的爆轰性能预测方法主要有 Kamlet-Jacob 经验方程、EXPLO5 程序计算方法和量子化学计算方法。K-J 方程是由美国海军军械中心 Kamlet 和 Jacob 共同开发,该方法假定 CHON 炸药爆轰时,首先形成  $\text{CO}_2$  和 C 而不是 CO,从而写出爆炸反应方程式,通过测定生成焓和密度,并根据经验计算公式得到爆速、爆压、爆热<sup>[90]</sup>。事实上很多炸药,比如 TNT 爆轰时依然有 CO 生成,这可释放出更多能量,显然不满足 K-J 方程的假设,但在预测新型炸药的爆轰参数时,K-J 方程仍然是一种良好选择。EXPLO5 运用自由能最小化方法在指定的温度和压力下计算平衡组成和热力性质,基于气态爆轰产物的 Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) 和 Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ3) 状态方程、理想气体方程、维里状态方程,以及 Murnaghan 状态方程,并结合 Chapman-Jouguet 爆炸理论,能够计算含能材料的爆炸参数,如爆速,爆压,爆热和爆温等<sup>[91]</sup>。量子化学计算方法源于量子力学,一般包括 Hartree-Fock (HF)、半经验方法、密度泛函理论 (DFT) 和高精度从头算方法。其中,DFT 在含能材料爆轰性能预测方面应用较为广泛,DFT 的实质是将量子力学中复杂的多电子多核问题转化为有效的单电子 Kohn-Sham (KS) 方程。通过求解给定原子构型下的材料的 KS 方程,就可以得到该体系基态电子结构的信息,分别为单电子波函数(或电荷密度)和单电子特征值(或状态密度),并据此计算出含能材料的密度、爆轰性能和感度等数据<sup>[92-93]</sup>。随着计算机性能和深度学习方法的发展,人工神经网络模型在混合炸药的预测、炸药状态方程参数的预测、应用炸药配方的性质预测等方面具有很大潜力<sup>[94]</sup>。

#### 4 安全性能预测

安全性是含能材料的重要性能之一,是确保含能材料可靠有效和长期贮存的基础。工程上,含能材料的安全性以感度来衡量。含能材料的感度多种多样,根据外界能量刺激形式的不同,感度可区分为冲击波感度、撞击感度、摩擦感度、热感度和激光感度等,这些感度可以通过具体的标准进行实验测试<sup>[95]</sup>。比如,隔板试验、楔形试验、水下爆炸试验和殉爆距离测试等可以测定冲击波感度,落锤实验、Susan 实验可以测定撞击感度,BAM 摩擦仪可以测试摩擦感度,5 s 爆发点实

验、绝热加速量热法、铁板法可以测定热感度,激光实验可以测定激光感度等<sup>[96-99]</sup>。然而,由于测试条件及测试者的主观判断等因素,这些实验测试方法很难得到相同实验条件下的感度结果,即感度的实验测试值存在着不可避免的误差。并且由于实验手段和观测技术的限制,目前很难通过实验研究得到微观尺度上的感度机制。因此,为含能材料的安全性能评估研究,提供一种安全性高、样品消耗量小、操作简单、可靠性高的快速分析方法是含能材料及毁伤领域的重大需求。

针对上述技术需求,Wang 等<sup>[100]</sup>开发了一种简单的方法,只需消耗几毫克的 EMs,通过图 12 所示的激光火花光谱法 (LSS) 测定各种灵敏度,如撞击感度、摩擦感度、静电感度和激光感度,基于合适的 LSS 全谱相关预测模型和经物理参数校正的统计回归,可以很好地预测摩擦感度、静电感度和激光感度。Meysam Akhtar 等<sup>[101]</sup>通过高动态范围光学发射光谱与激光发射飞片引爆炸药实验(图 13)研究了 TATB、FOX-7、LLM-105 和 NTO 四种钝感的塑料粘合炸药 (PBXs) 的冲击感度,使用时间分辨光谱技术来探测它们对冲击强度的起爆和爆轰响应。当含能材料点燃时,含能材料产生的光辐射显著增加。辐射强度的增加表明以燃烧反应和高温形式的冲击响应强烈,所以绝对辐射强度可以用来衡量含能材料对撞击作用的敏感程度。

随着计算技术的发展,模拟计算手段逐渐用于揭示原子分子层次的微观机制,并且在模拟研究中能够对模型施加完全相同的加载条件,因此在 EMs 的感度研究中发挥着重要作用。比如,DFT 计算键解离能用于预测感度,结合反应性力场或紧束缚方法的 MD 模拟用于处理 EMs 感度机制中的反应路径和反应动力学等问题<sup>[102]</sup>; ReaxFF-MD 模拟通过计算不同载荷下炸药反应速率,然后根据反应速率和冲击波压力之间的关系,进而定量预测冲击感度<sup>[103]</sup>。此外,有限元方法能够模拟介观尺度上的 EMs 模型在外界刺激下的响应行为,用于研究影响感度的材料特性<sup>[104]</sup>。最近的研究中,Yang 等<sup>[105]</sup>建立了图 14 所示的高速活塞撞击炸药超晶胞的分子动力学计算模型,计算了不同冲击强度下各种常见高能炸药反应过程,并把计算得到的炸药反应分子数量与炸药总分子数量之比,作为炸药反应度,发现了炸药反应度随冲击波传播的相对距离呈线性变化,其斜率可被用来表示炸药反应速率,并进一步发现各种炸药反应速率随加载冲击波压力变化都明显呈现两段不同斜率的线性变化,两个拐点分别对

应炸药开始反应和向更快速率的反应转换,并与炸药的冲击点火和起爆反应阈值对应,以此确定出了炸药冲击点火和起爆压力阈值,实现了炸药感度的定量预测计算。Liu等<sup>[106]</sup>基于热点理论和声子泵浦的点火机制模型,首次建立了一个基于载流子能量传递的物理模型来计算撞击感度,通过研究16种含能化合物提供

的撞击能量  $E_{50}$  和参数  $\psi$  之间的相关性,发现带隙、电子态密度、载流子迁移率是控制撞击感度的主要因素。为了进一步验证模型的正确性,计算了含能材料硝基胍(NQ)的相关参数来预测其撞击感度,对比发现计算结果与实验值接近,从而为含能材料冲击感度的预测提供了新的机理模型。

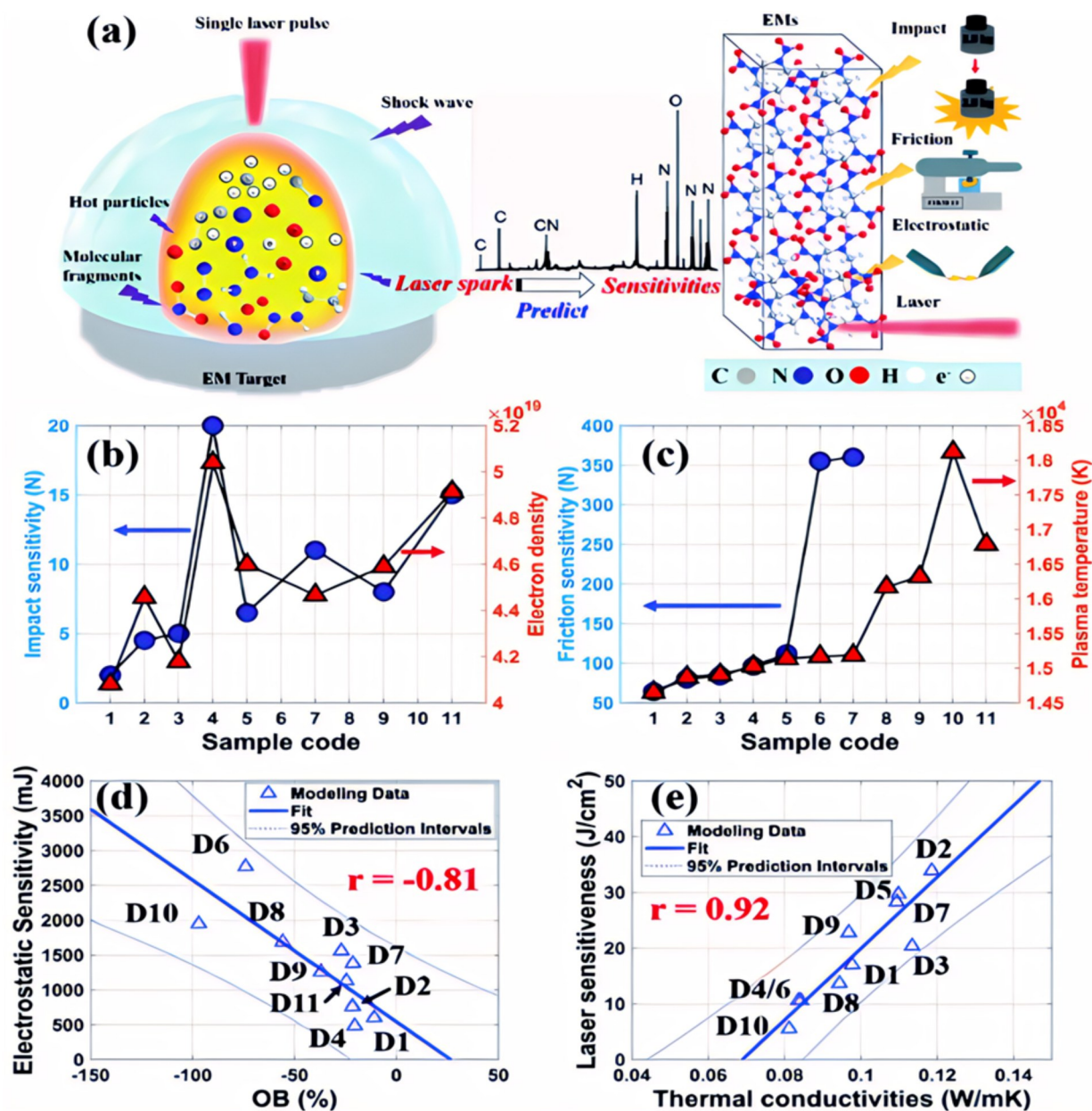


图12 (a) LSS测定EMs感度示意图;(b)冲击感度与样品电子密度的关系;(c)摩擦感度与样品等离子体温度的关系;(d)静电感度与氧平衡系数的关系;(e)激光感度与导热系数的关系<sup>[100]</sup>

Fig. 12 (a) A schematic diagram of the determination of EM sensitivity from LSS and the correlation between laser-induced spark parameters, intrinsic parameters, and sensitivity. (b) The impact sensitivity (left axis, blue solid circles) and electron density (right axis, red solid triangles) values of single-compound explosives. (c) The friction sensitivity (left axis, blue solid circles) and plasma temperature (right axis, red solid triangles) values of the tested samples. (d) The correlation between the electrostatic sensitivity and OB. (e) The correlation between laser sensitivity and thermal conductivity. The dotted lines in (d) and (e) indicate 95% prediction intervals for the linear fits<sup>[100]</sup>



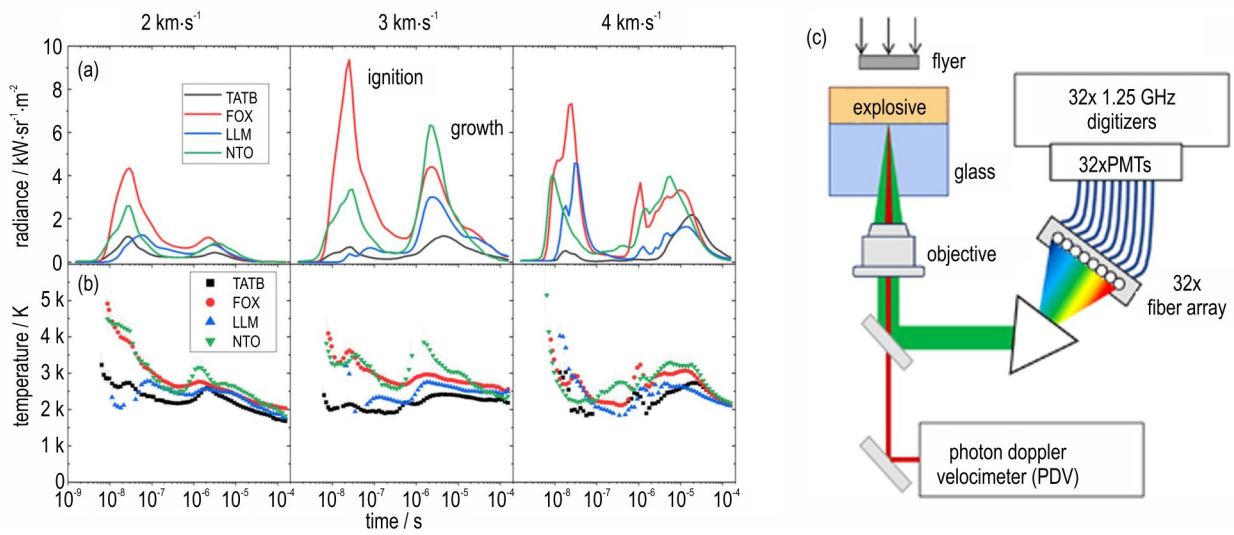


图 13 (a) 4 种不敏感炸药在 PBX 形式下以 2、3、4 km·s<sup>-1</sup> 的速度撞击后的辐射强度；(b) 对应炸药的灰体温度；(c) 用激光发射飞片引爆炸药实验示意图<sup>[101]</sup>

Fig. 13 (a) Radiance after 2, 3, or 4 km·s<sup>-1</sup> impacts with four insensitive explosives in PBX form. (b) Graybody temperatures for the same explosives. (c) Experimental schematic where a laser-launched flyer plate initiates the explosive<sup>[101]</sup>

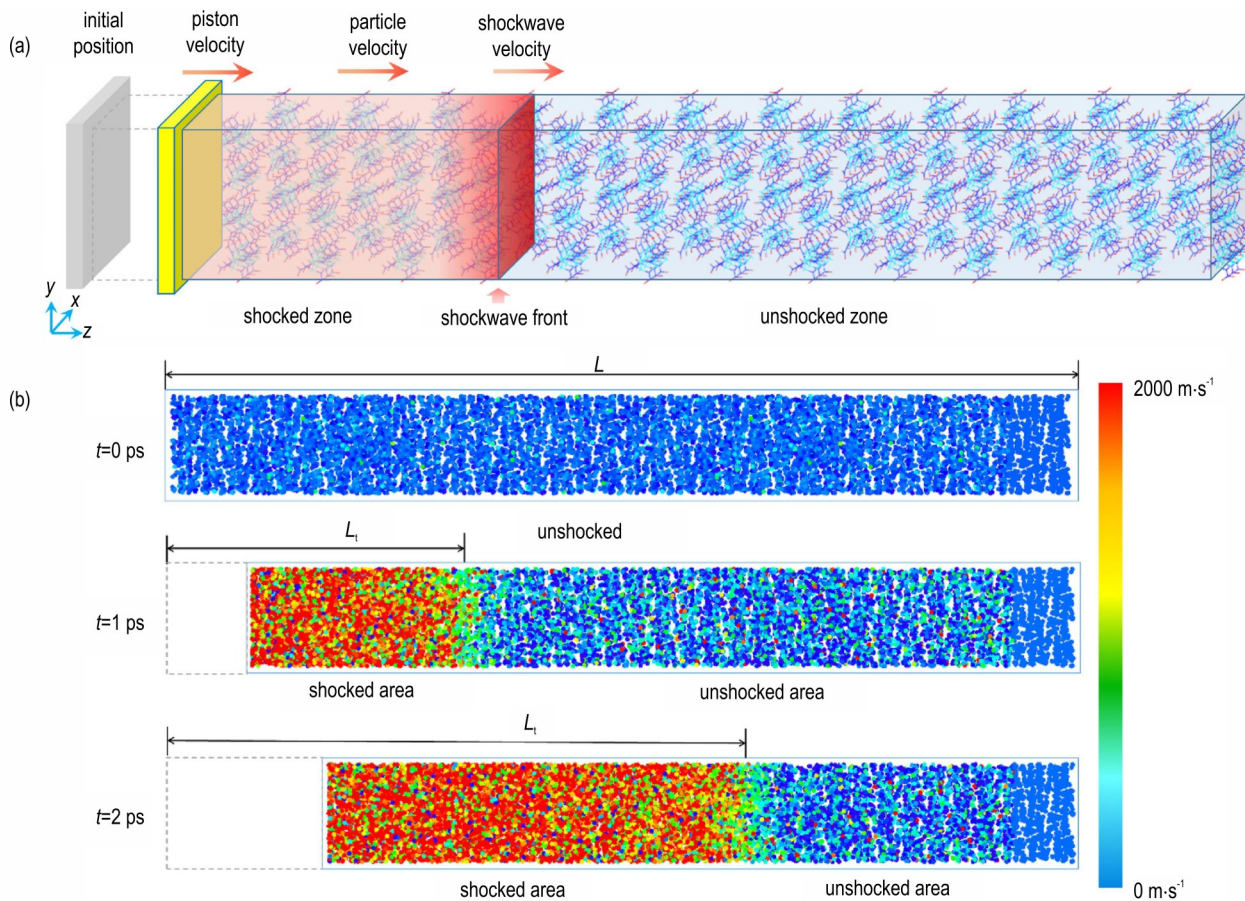


图 14 (a) 高速活塞撞击超级单体的反应性分子模拟模型；(b) 活塞以 2000 m·s<sup>-1</sup> 的速度撞击 CL-20 超级单体，不同时刻的原子速度分布快照<sup>[105]</sup>

Fig. 14 (a) Reactive molecular simulation model of high-speed piston impact on a supercell. (b) Snapshots of the velocity distribution of atoms in the CL-20 supercell at different times under piston impact at 2000 m·s<sup>-1</sup><sup>[105]</sup>



## 5 结论与展望

纵观含能材料的研究进展,热学性能一直是含能材料领域密切关注的问题。其中,热分解、燃烧、爆轰和安全性能的研究,为含能材料的设计合成、运输储存和安全使用提供了理论和技术支撑。先进测试手段的不断开发,使得先进测试仪器、现代光谱技术和机器学习在含能材料分析表征和性能预测方面发挥了越来越重要的作用。本文总结了含能材料热分解研究表征方法(包括热分析联用技术、原位红外热分解技术和激光加热量热技术)、燃烧性能研究技术(包括点火引燃技术、光学燃烧诊断技术和燃烧热测量技术)、爆轰性能评估手段(包括实验测量和理论模型)和感度预测计算模型,分析了各表征技术的特点及其适用范围。综合以上技术方法的应用现状,并结合新型含能材料表征技术小剂量测试、高时空分辨特性、多尺度测量等要求,做出以下展望:

(1)实验测量方面,分析表征仪器还需向小剂量无接触、无干扰、实时监测和高时空分辨率、高度集成化方向发展,适应新型含能材料高能、高安全和精确控制方面发展的需要;而光学诊断技术,虽然目前已经实现了在含能材料性能表征方面的广泛应用,但由于含能材料热化学反应过程相对复杂,不同光学手段都存在其局限性和适用性,应采用多种诊断方法,多维度测量,以获取更全面的数据信息。同时,还需为含能材料性能诊断技术开发高性能的计算分析软件,实现含能材料诊断过程的在线分析,发展高精度、高灵敏度、全自动化的含能材料诊断技术。

(2)计算模拟方面,机器学习模型的建立依赖于足够的训练数据、数据增强策略等。虽然现有数据库包含大量实验室条件下组分简化处理的样品数据,但与实际含能材料生产过程中的样品成分和温度等复杂环境条件存在差异。因此,应该根据实际情况,建立一个更全面、更通用的材料信息标准,使数据库之间的数据共享,更好地构建含能材料数据集,获得高精度的理论仿真模型。

### 参考文献:

- [1] ZHONG K, BU Ru-peng, JIAO Fang-bao, et al. Toward the defect engineering of energetic materials: A review of the effect of crystal defects on the sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429:132310.
- [2] FRIED L E, MANAA P F, PAGORIA P F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31:291-321.
- [3] ZHOU J, ZHANG J, WANG B, et al. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? [J]. *FirePhysChem*, 2022, 2(2):83-139.
- [4] 肖川,宋浦,张默贺.含能材料发展的若干思考[J].*火炸药学报*, 2022,45(4):3-6.  
XIAO C, SONG P, ZHANG Mo-he. Several Thoughts on the Development of Energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022,45(4):3-6.
- [5] ZLOTIN S G, CHURAKOV A M, EGOROV M P, et al. Advanced energetic materials: Novel strategies and versatile applications [J]. *Mendeleev Communications*, 2021, 31(6):731-749.
- [6] KESHAVARZ M H, KLAPÖTKE T M. The properties of energetic materials: sensitivity, physical and thermodynamic properties[M]. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*, 2021.
- [7] CHU Qing-zhao, CHANG Xiao-ya, MA K, et al. Revealing the thermal decomposition mechanism of RDX crystals by a neural network potential [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24:25885-25894.
- [8] LI Xiao-xia, ZHENG M, RENG Chun-xing, et al. ReaxFF Molecular Dynamics Simulations of Thermal Reactivity of Various Fuels in Pyrolysis and Combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15):11707-11739.
- [9] 黄鑫,章佩佩,卜舒,等.4,4'-偶氮-1,2,4三唑与4,4'-联-1,2,4-三唑含能性质的DFT研究[J].*火炸药学报*,2023,46(5):419-426.  
HUANG Xin, ZHANG Pei-pe, BU Shu, et al. DFT Calculation of Energetic Properties of 4, 4'-azo-1, 2, 4-Triazole (ATRZ) and 4, 4'-bi-1, 2, 4-Triazole (BTRZ) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(5):419-426.
- [10] SEIFI H, GHOLAMI T, SEIFI S, et al. A review on current trends in thermal analysis and hyphenated techniques in the investigation of physical, mechanical and chemical properties of nanomaterials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149:104840.
- [11] PEÑALVER R, ARROYO-MANZANARES N, LÓPEZ-GARCÍA I, et al. An overview of microplastics characterization by thermal analysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 242:125170.
- [12] 谢启源,陈丹丹,丁延伟.热重分析技术及其在高分子表征中的应用[J].*高分子学报*,2022,53(2):193-210.  
XIE Qi-yuan, CHEN Dan-dan, DING Yan-wei. Thermogravimetric analysis and its applications in polymer characterization [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022,53(2):193-210.
- [13] TRACHE D, MAGGI F, PALMUCCI I, et al. Thermal behavior and decomposition kinetics of composite solid propellants in the presence of amide burning rate suppressants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132: 1601-1615.
- [14] 刘颖,杨茜,陈利平,等.绝热加速量热仪表征含能材料热感度的探讨[J].*含能材料*,2011,19(6):656-660.  
LIU Ying, YANG Qian, CHEN Li-ping. Thermal sensitivity of energetic materials characterized by accelerating rate calorimeter(ARC)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011,19(6):656-660.
- [15] LIU N, ZHANG Q, DUAN Bing-hui, et al. Comparative study on thermal behavior of three highly thermostable energetic materials: z-TACOT, PYX, and TNBP[J]. *FirePhysChem*, 2021,

- 1(1): 61-69.
- [16] BENHAMMADA A, TRACHE D. Thermal decomposition of energetic materials using TG-FTIR and TG-MS: A state-of-the-art review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2019, 55 (8): 724-777.
- [17] LAN Guan-chao, LI J, ZHANG Guang-yuan, et al. Thermal decomposition mechanism study of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): Combined TG-FTIR-MS techniques and ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Fuel*, 2021, 295(1): 120655.
- [18] CHEN L, LI Q, WANG Xi-jin, et al. Electrostatic spraying synthesis of energetic RDX@NGEC nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133718.
- [19] WANG J, CHEN J, MAO Yao-feng, et al. Construct a 3D microsphere of HMX/B/Al/PTFE to obtain the high energy and combustion reactivity [J]. *Defence Technology*, 2024, 32: 45-54.
- [20] XIE Ming-zhao, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Research on the catalytic thermal decomposition of RDX-CMDB propellants by TG-DSC-IR-MS[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(5): 539-542.
- [21] 王晨, 万冲, 陈苏杭, 等. 热分析联用技术在含能材料热分析研究中的应用进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4): 411-423.
- WANG Chen, WAN Chong, CHEN Su-hang, et al. Advances in the application of hyphenated techniques in the thermal analysis of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(4): 411-423.
- [22] LI J, ZHANG G, FAN X, et al. Thermal behavior of 1, 3, 3-trinitroazetidine[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 76(1): 1-5.
- [23] FANG Hai-chao, XU Rui-zhe, YANG Lu-fei, et al. Facile fabrication of carbon nanotubes-encapsulated cobalt (nickel) salt nanocomposites and their highly efficient catalysis in the thermal degradation of ammonium perchlorate and hexogen [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 928: 167134.
- [24] CHEN L, LI Q, WANG X, et al. Electrostatic spraying synthesis of energetic RDX@ NGEC nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133718.
- [25] 张思华, 缪应菊, 史晓杰, 等. 原位测试技术在催化研究中的应用[J]. 工业催化, 2009, 17(2): 15-20.
- ZHANG Si-hua, MIU Ying-ju, SHI Xiao-jie, et al. Application of in situ characterization techniques in catalytic studies[J]. *Industrial Catalysis*, 2009, 17(2): 15-20.
- [26] 李吉祯, 刘小刚, 付小龙, 等. 红外光谱联用技术在材料热分解研究中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(3): 29-32.
- LI Ji-Zhen, LIU Xiao-gang, FU Xiao-long, et al. Application of IR combination techniques in material thermal decomposition studies[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(3): 29-32.
- [27] 金朋刚, 常海, 陈智群, 等. PYX 红外热行为研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 69-71.
- JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Investigation on thermal behavior of PYX by infrared spectral analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29 (2): 69-71.
- [28] 南海, 潘清, 姜帆, 等. DNTF 原位红外热分解动力学及机理[J]. 含能材料, 2022, 30(6): 604-610.
- NAN Hai, PAN Qing, JIANG Fan, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of DNTF by in situ infrared technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6): 604-610.
- [29] 周静, 张俊林, 丁黎, 等. 新型耐热含能钙钛矿化合物( $C_6H_{14}N_2$ ) [ $Na(ClO_4)_3$ ] 的热分解行为[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 681-686.
- ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Thermal decomposition properties of a novel heat-resistant energetic perovskite compound ( $C_6H_{14}N_2$ ) [ $Na(ClO_4)_3$ ] [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30 (7): 681-686.
- [30] 王晓红, 张皋, 谢明召, 等. T-Jump/FTIR 联用技术研究 CL-20 的热分解机理[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(6): 675-679.
- WANG Xiao-hong, ZHANG Gao, XIE Ming-zhao, et al. Investigation on thermal decomposition of CL-20 by T-Jump/FTIR [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33 (6): 675-679.
- [31] 刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等. 原位红外光谱法研究 HMX 炸药的热分解过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 251-254.
- LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al. In situ infrared spectroscopy study on the thermal decomposition process of HMX explosives[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(2): 251-254.
- [32] WERICKSON F, PRESSER C, BERNIER S, et al. Laser-driven calorimetry and chemometric quantification of standard reference material diesel/biodiesel fuel blends [J]. *Fuel*, 2020, 281: 118720.
- [33] PRESSER C, NAZARIAN A. Laser-Driven Calorimetry of Single-Component Liquid Hydrocarbons [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(7): 6732-6747.
- [34] NAZARIAN A, PRESSER C. Thermochemical analysis of improvised energetic materials by laser-heating calorimetry[J]. *Thermochimica acta*, 2022, 718: 179367.
- [35] 刘卫孝, 刘洋, 高福磊, 等. 微反应器在含能材料合成与品质提升中的应用[J]. 化工进展, 2023, 42(7): 3349-3364.
- LIU Wei-xiao, LIU Yang, GAO Fu-lei, et al. Application of microreactor in synthesis and quality improvement of energetic materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3349-3364.
- [36] 严启龙, 宋振伟, 安亭, 等. 含能材料物理化学性能理论预估研究进展[J]. 火炸药学报, 2016, 39(5): 1-12.
- YAN Qi-long, SONG Zhen-wei, AN Ting, et al. Research progress in theoretical prediction of physicochemical properties for energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(5): 1-12.
- [37] 宋亮, 梅争, 张天成, 等. ReaxFF 力场方法及其在含能材料中应用的研究进展[J]. 火炸药学报, 2023, 46(6): 465-483.
- SONG Liang, MEI Zheng, ZHANG Tian-chen, et al. Overview of ReaxFF force field method and its application in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(6): 465-483.
- [38] 刘鹤欣, 赵凤起, 秦钊, 等. 固体含能材料点火引燃技术研究进展[J]. 火炸药学报, 2023, 46(8): 669-687.
- LIU He-xin, ZHAO Feng-qi, QING Zhao, et al. Research progress on ignition technologies of solid energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46 (8): 669-687.
- [39] 钟海文. 半导体激光点火技术的研究与应用[D]. 长春: 中国科

- 学院长春光学精密机械与物理研究所,2020.  
ZHONG Hai-wen. Research and application of semiconductor laser ignition technology[D]. Changchun:Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [40] 允亮,盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2011.  
YUN Liang, SHENG Di-lun. Pyrotechnic pharmacy[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.
- [41] CHENG J, ZHANG Ze-hua, LI Fu-wei, et al. Microwave ignition characteristics and distinction of typical nanothermites under different electromagnetic radiation [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 260: 113217.
- [42] 周萌,毛岩鹏,王文龙. 应用于微波场的温度测量方法的研究进展[J]. 电子测量与仪器学报, 2022,36(11):221-235.  
ZHOU Meng, MAO Yan-peng, WANG Wen-long, et al. Research progress of temperature measurement methods applied to microwave field[J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2022, 36(11): 221-235.
- [43] WEINROTTER M, KOPECEK H, TESCH M, et al. Laser ignition of ultra-lean methane/hydrogen/air mixtures at high temperature and pressure[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2005, 29(5): 569-577.
- [44] FANG X, WALTON A J. Optical sensitising of insensitive energetic material for laser ignition[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 158: 108767.
- [45] HE Ya-ge, WANG Xian-shuang, REN Ye-ping, et al. Initial response and combustion behavior of microscale Al/PTFE energetic material by nanosecond laser ignition [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 254: 112838.
- [46] LIANG Dao-lun, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan, et al. Ignition and combustion characteristics of molded amorphous boron under different oxygen pressures [J]. *Acta Astronautica*, 2017, 138: 118-128.
- [47] 梁导伦. 硼基贫氧固体推进剂一次燃烧产物体系能量释放特性研究[D]. 杭州:浙江大学, 2018.  
LIANG Dao-lun. Study on energy release properties of boron-based fuel rich solid propellants primary combustion products systems[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [48] FEOKTISTOV D V, GLUSHKOV D O, NIGAY A G, et al. The effect of ceramic surface structure modification method on the ignition and combustion behavior of non-metallized and metallized gel fuel particles exposed to conductive heating[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125576.
- [49] KANG Xiao-li, LI Chun-hong, CUI W, et al. Facile electro-thermal igniters based on freestanding CNTs films for the ignition of energetic materials[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55: 485301.
- [50] 王金华,王大帅. 双基推进剂固体火箭发动机点火试验研究[J]. 军民两用技术与产品, 2022, 465:54-58.  
WANG Jin-hua, WANG Da-shuai. Experimental study on ignition of double base propellant solid rocket motor[J]. *Dual Use Technologies & Products*, 2022, 465: 54-58.
- [51] VARGAS E, PANTOYA M L, SAED M A, et al. Advanced susceptors for microwave heating of energetic materials[J]. *Materials and Design*, 2016, 90: 47-53.
- [52] SHEN Jian-nan, YU Yu-song, LIU Xu-hui, et al. Experimental research on microwave ignition and combustion characteristics of ADN-based liquid propellant [J]. *Micromachines*, 2022, 13: 510.
- [53] ALIBAY Z, KLINE D J, REHWOLDT M C, et al. Mechanism of microwave-initiated ignition of sensitized energetic nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128657.
- [54] 涂乘崑,陈雄,周长省,等. NEPE推进剂在氮气及空气中的点火燃烧特性[J]. 含能材料, 2022,30(8):811-818.  
TU Cheng-yin, CHEN Xiong, ZHOU Chang-sheng, et al. Ignition and combustion characteristics of NEPE propellant in nitrogen and air[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022,30(8):811-818.
- [55] WANG W, LI H, ZHANG M, et al. Effects of oxidizer and architecture on the thermochemical reactivity, laser ignition and combustion properties of nanothermite [J]. *Fuel*, 2022, 314: 123141.
- [56] 张坤,陶俊,薛乐星,等. 不同刺激方式下TKX-50的反应性[J]. 火炸药学报, 2022, 45(3):348-354.  
ZHANG Kun TAO Jun, XUE Le-xing, et al. Reactivity of TKX-50 under different stimulation methods[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(3):348-354.
- [57] HU Ying-hui, WANG Xu-wen, ZHANG J, et al. Encapsulated boron-based energetic spherical composites with improved reaction efficiency and combustion performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134478.
- [58] PANG Wei-qiang, DELUCA L T, GROMOV A A, et al. Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application[M]. Springer Singapore, 2020.
- [59] KIM S, DENG S. Inference of chemical kinetics and thermodynamic properties from constant-volume combustion of energetic materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023: 143779.
- [60] 王一平,徐司雨,姚二岗,等. 先进光学诊断技术在含能材料燃烧测试中的应用进展[J]. 火炸药学报, 2024,47(1):1-16.  
WANG Yi-ping, XU Si-yu, YAO Er-gang. Recent application progress of adVanced optical diagnosis techniques for combustion test of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2024, 47(1): 1-16.
- [61] SCHULZ C, SICK V. Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31(1): 75-121.
- [62] 朱家健,万明昱,吴戈,等. 激光诱导荧光技术燃烧诊断的研究进展[J]. 中国激光, 2021,48(4):73-105.  
ZHU Jia-jian, WAN Ming-gang, WU Ge, et al. Research progress of laser-induced fluorescence technology in combustion diagnostics [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48 (4) : 73-105.
- [63] KRANZ P, AISER S A. LIF-based imaging of preferential evaporation of a multi-component gasoline surrogate [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(2): 1365-1372.
- [64] 李国华,胡志云,王晟,等. 基于相干反斯托克斯拉曼散射的二维温度场扫描测量[J]. 光学精密工程, 2016, 24(1):14-19.  
LI Guo-hua, HU Zhi-yun, WANG S, et al. 2D scanning CARS for temperature distribution measurement[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(1): 14-19.
- [65] STUFFLEBEAM J H, ECKBRETH A C. CARS diagnostics of solid propellant combustion at elevated pressure [J]. *Combustion Science and Technology*, 1989, 66(4-6): 163-179.



- [66] SONG Yun-fei, WU Hong-lin, ZHU Gang-bei, et al. Real-time temperature monitoring technology for dynamic combustion processes using dual-probe femtosecond CARS[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2024, 175: 108001.
- [67] LI Wan-ting, LI Xiang-you, LI X, et al. A review of remote laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2020, 55(1): 1–25.
- [68] ZHANG Zhi-fei, LI T, XUE Xue-feng, et al. Simultaneous measurements of fuel concentration and temperature in gas jets by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 161: 105706.
- [69] RUESCH M D, POWELL M S, SATIJA A, et al. Burning rate and flame structure of cocrystals of CL-20 and a polycrystalline composite crystal of HMX/AP [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 219: 129–135.
- [70] 逯勇旭, 邓琥, 武志翔, 等. 基于双色 PLIF 的推进剂燃烧场定量测温方法[J]. 传感器与微系统, 2024, 43(4): 140–143.  
LU Yong-xu, DENG Hu, WU Zhi-xiang, et al. Quantitative temperature measurement method for propellant combustion field based on two-color PLIF[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2024, 43(4): 140–143.
- [71] KEARNEY S P, GUILDENBECHER D R. Temperature measurements in metalized propellant combustion using hybrid fs/ps coherent anti-Stokes Raman scattering [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(18): 4958–4966.
- [72] O'NEIL M, DEMKO A, PETERSEN E L, et al. Ultrashort-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for detecting airborne metals during energetic reactions [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(10): c79–c83.
- [73] JIN Zhi-yuan, GUO Jin-kun, PENG Ru-fang, et al. Determination of the combustion heat of several new energetic materials based on a small-mass combustion heat measurement device [J]. *Journal of Energetic Materials*, 23 Apr 2024: 1–14.
- [74] JIA Q, ZHANG J, ZHANG S, et al. Low-temperature heat capacities, standard molar enthalpies of formation and detonation performance of two CL-20 cocrystal energetic materials [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 518: 112638.
- [75] 杨奇, 陈三平, 谢钢, 等. RD496 微热量计的研制及其应用[J]. 中国科学(化学), 2014, 44(6): 889–914.  
YANG Qi, CHENG San-ping, XIE Gang, et al. Development and application of RD496 microcalorimeter[J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2014, 44(6): 889–914.
- [76] 郭金坤, 金波, 楚士晋, 等. 微小药量燃烧热测定装置及几种典型含能材料燃烧热的测量[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 641–647.  
GUO Jin-kun, JIN Bo, CHU Shi-jin, et al. A device for the determination of the heat of combustion of small mass and the measurement of the heat of combustion of several typical energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 641–647.
- [77] CAO Y, LAI W, YU T, et al. Can N-oxidation alleviate the energy-safety contradiction of energetic materials? [J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(1): 27–32.
- [78] BAI Shao-chuan, YAO Sheng-nan, JIN Xing-hui, et al. Investigation on detonation properties of bridged furazan energetic materials [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, 1227: 114249.
- [79] GUO Y, TAN Kai-yuan, LIU Hui-hui, et al. Incorporating fluoropolymer-coated micron-sized aluminum with enhanced reactivity into aluminized explosives to improve their detonation performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(2): 103–109.
- [80] LI Ke-bin, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, et al. Study of continuous velocity probe method for the determination of the detonation pressure of commercial explosives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2018, 36(4): 377–385.
- [81] PEPEKIN V I, GUBIN S A. Heat of explosion of commercial and brisant high explosives [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2007, 43: 212–218.
- [82] KESHAVARZ M H, JAFARI M, EBADPOUR R. Simple method to calculate explosion temperature of ideal and non-ideal energetic compounds [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(2): 206–213.
- [83] JUNJURI R, GUMMADI A P, GUNDAWAR M K. Single-shot compact spectrometer based standoff LIBS configuration for explosive detection using artificial neural networks [J]. *Optik*, 2020, 204: 163946.
- [84] REZAEI A H, KESHAVARZ M H, TEHRANI M K, et al. Quantitative analysis for the determination of aluminum percentage and detonation performance of aluminized plastic bonded explosives by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser physics*, 2018, 28(6): 065605.
- [85] 鲍圆, 郭伟, 李明, 等. 含能材料颗粒特性对激光诱导微爆炸冲击波的影响[J]. 含能材料, 2023, 31(3): 295–305.  
BAO Yuan, GUO Wei, LI Ming, et al. Effects of particle properties of energetic materials on laser-induced micro-explosive shock waves [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(3): 295–305.
- [86] WANG X, HE Y, CAO W, et al. Fast explosive performance prediction via small-dose energetic materials based on time-resolved imaging combined with machine learning [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(24): 13114–13123.
- [87] 张启威, 程扬帆, 夏煜, 等. 比色测温技术在瞬态爆炸温度场测量中的应用研究[J]. 爆炸与冲击, 2022, 42(11): 114101.  
ZHANG Qi-wei, CHENG Yang-fan, XIA Yu, et al. Application of colorimetric pyrometer in the measurement of transient explosion temperature [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2022, 42(11): 114101.
- [88] 孙红胜, 梁新刚, 马维刚, 等. 弥散介质条件下辐射测温方法(特邀)[J]. 红外与激光工程, 2022, 51(4): 20210985.  
SUN Hong-sheng, LIANG Xin-gang, MA Wei-gang, et al. Radiation thermometry method under diffuse medium conditions (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(4): 20210985.
- [89] YAO Y L, CHENG Y F, ZHANG Q W, et al. Explosion temperature mapping of emulsion explosives containing TiH<sub>2</sub> powders with the two-color pyrometer technique [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(10): 1834–1841.
- [90] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.
- [91] ŠTIMAC B, ŠKRLEC V, DOBRILLOVIĆ M, et al. Numerical modelling of non-ideal detonation in ANFO explosives applying Wood-Kirkwood theory coupled with EXPLO5 thermochemical code [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(5): 1740–

- 1752.
- [92] YANG J, BAI Tian-tian, GUAN Jun-xia, et al. Novel fluorine-containing energetic materials: How potential are they? A computational study of detonation performance [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2023, 29: 228.
- [93] GUO De-zhou, GUO De-zhao, HUANG Feng-lei, et al. Influence of Silicon on the Detonation Performance of Energetic Materials from First-Principles Molecular Dynamics Simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (42): 24481–24487.
- [94] CASEY A D, SON S F, BILIONIS I, et al. Prediction of energetic material properties from electronic structure using 3D convolutional neural networks [J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2020, 60(10): 4457–4473.
- [95] ZEMAN S, JUNGOVÁ M. Sensitivity and performance of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 426–451.
- [96] MATYÁŠ R, ŠELEŠOVSKÝ J, MUSIL T. Sensitivity to friction for primary explosives [J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 213: 236–241.
- [97] RICE B M, HARE J J. A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(9): 1770–1783.
- [98] WANG Q, FENG X, WANG S, et al. Metal-organic framework templated synthesis of copper azide as the primary explosive with low electrostatic sensitivity and excellent initiation ability [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5837–5843.
- [99] CAWKWELL M J, MANNER V W. Ranking the drop-weight impact sensitivity of common explosives using Arrhenius chemical rates computed from quantum molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 124(1): 74–81.
- [100] WANG X, WANG J, FU Y, et al. The sensitivity determination of energetic materials from laser spark spectrometry based on physical-parameter-corrected statistical methods [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(12): 2603–2611.
- [101] AKHTAR M, DLOTT D D. Comparing the shock sensitivity of insensitive energetic materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2022, 131(6).
- [102] ZANG X, ZHOU X, BIAN H, et al. Prediction and construction of energetic materials based on machine learning methods [J]. *Molecules*, 2022, 28(1): 322.
- [103] REED E J, FRIED L E, JoANNoPouLos J D. A method for tractable dynamical studies of single and double shock compression [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(23): 235503.
- [104] 韩小平, 张元冲, 沈亚鹏, 等. 含能材料在冲击载荷下动态响应的有限元分析及热点形成机理的数值模拟 [J]. *兵工学报*, 1996, 2: 17–22.  
HAN Xiao-ping, ZHANG Yuan-chon, SHEN Ya-peng, et al. Finite element analysis of dynamic response of energetic materials under impact load and numerical simulation of hot spot formation mechanism [J]. *Acta Armamentarii*, 1996, 2: 17–22.
- [105] YANG K, CHEN L, LIU Dan-yuan, et al. Quantitative prediction and ranking of the shock sensitivity of explosives via reactive molecular dynamics simulations [J]. *Defence Technology*, 2022, 18: 843–854.
- [106] LIU Wei-hong, LIU Qi-jun, ZHONG M, et al. Predicting impact sensitivity of energetic materials: Insights from energy transfer of carriers [J]. *Acta Materialia*, 2022, 236: 11837.

## Advances in the Application of Thermal Property Characterization Technology for Energetic Materials

WANG Jia, HAO Ping, JI Zhan-hui, GAO Jian-bing, MO Nan-fang

(Inner Mongolia Institute of Synthetic Chemical Industry, Hohhot, Inner Mongolia 010010, China)

**Abstract:** Energetic materials serve as the energy source for munition damage, directly impacting the strike range and effectiveness of munitions. With the increasing strategic requirements of modern weapon systems for high energy, high efficiency and high security, research on the thermal properties of energetic materials has gained more attention. The thermal properties of energetic materials not only directly affect the energy output, control and regulation of energetic materials, but also are related to the safe transportation, storage and use. In order to provide a reference for the research methods of thermal properties of energetic materials, this paper systematically reviews the thermal performance characterization techniques and theoretical prediction models applied to energetic materials in recent years, involving the analysis of thermal decomposition reaction mechanism, combustion performance test, detonation performance evaluation and safety performance prediction, and analyzes and compares the characteristics and application scope of each characterization technology. Finally, it proposes that the experimental characterization technology in future research should be developed in the direction of high integration, high spatiotemporal resolution, small dose non-contact interference, and real-time monitoring and analysis. In the computational simulation research, it is necessary to co-construction and share the standard database according to the actual production of energetic materials, in order to obtain a high-precision and high-efficiency performance prediction model.

**Key words:** energetic materials; thermal decomposition properties; combustion performance; detonation; sensitivity prediction

**CLC number:** TJ55; TQ564

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024093

(责编: 姜梅)