

文章编号:1006-9941(2023)02-0201-12

微波在含能材料中的应用研究进展

程 健^{1,2,3},张泽华^{1,2,3},李福伟^{1,2,3},汪 辉^{1,2,3},叶迎华^{1,2,3},沈瑞琪^{1,2,3}

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学空间推进技术研究所, 江苏 南京 210094; 3. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 微波作为一种清洁能源,因其独特的穿透性可在体积内与含能材料相互作用,安全性高,在含能材料中应用广泛。本文从微波在含能材料测试中的应用、微波辅助合成含能材料、微波激发含能材料以及微波增强推进剂燃烧等进行了总结,指出了微波辅助合成含能材料机理尚不明确、微波敏化炸药中引入的吸波材料较单一、微波增强燃烧只适用于部分推进剂等问题,提出了未来的发展方向:扩充吸波材料种类、通过纳米铝热剂的微波点火来激发非金属含能材料以及实现微波装置的灵巧、便捷性。

关键词: 微波;含能材料;微波辅助合成;铝热剂;微波点火;综述

中图分类号: TJ45; TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022089

0 引言

含能材料是一类储存大量化学能的物质,在一定的冲击、压力或温度下,产生剧烈的、瞬间的能量,在军民领域应用广泛^[1-3]。电^[4]、热^[5]、激光^[6]等形式的能量均是直接作用于含能材料的表面,而微波辐射可以穿透典型的含能材料,从而在整个体积内与材料产生相互作用,这是其他形式能量所不具有的优点,同时,微波能量较低,具有较好的安全性,近年来备受学者关注^[7]。

微波是指频率在 300 MHz~300 GHz 之间、波长 1 mm~1 m 之间的电磁波,具有易集聚成束、高度定向以及沿直线传播的特性^[8-9]。对于不同的材料,微波可呈现穿透(如玻璃、塑料、陶瓷等)、吸收(如水)和反射(如金属)3 种基本性质。本文对微波在含能材料中的应用相关研究进展进行了介绍,具体从微波在含能材

料测试中的应用、微波辅助合成含能材料、微波激发含能材料以及微波增强推进剂燃烧等 4 个方面进行了综述,指出了当前研究存在的问题,提出了未来微波在含能材料中进一步的应用和发展方向。

1 微波在含能材料测试中的应用

微波可以对含能材料进行无接触测量,减少对测试目标的外界干扰,提高测试安全性。微波主要用于测试炸药的爆速和弹丸内弹道特性参数、诊断等离子体密度以及测量含能材料的介电常数。前三者利用了基于多普勒效应的微波干涉法(Microwave Interferometry, MI),即运动目标反射的电磁波与入射电磁波产生频移现象,频差与运动目标速度成正比^[10-12],具体关系可表述为:

$$v(t) = \frac{\lambda_0}{2} f_d(t) \quad (1)$$

式中, $v(t)$ 为待测目标速度, $m \cdot s^{-1}$; λ_0 为自由空间电磁波波长, m ; $f_d(t)$ 为多普勒频移量, Hz ;对于非匀速运动目标, $f_d(t)$ 随时间变化。

1.1 用于测试炸药爆速

爆速是炸药性能的重要参数,利用 MI 测爆速的优点在于,微波可以在不影响材料的情况下深入到爆炸物中,并以毫米尺度的空间分辨率提供前沿位置信息。此外,爆轰前沿回波信号的幅值可以在一定程度上反

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2022-06-04

网络出版日期: 2022-08-19

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX22_0487)

作者简介: 程健(1998-),男,博士在读,主要从事含能材料与微波相互作用等研究。e-mail: chengjian0620@njjust.edu.cn

通信联系人: 沈瑞琪(1963-),男,教授,主要从事先进火工品技术、新型含能材料以及空间推进技术研究。e-mail: rqshen@njjust.edu.cn

叶迎华(1962-),女,研究员,主要从事先进火工品技术以及纳米含能材料研究。e-mail: yyinghua@njjust.edu.cn

引用本文: 程健,张泽华,李福伟,等. 微波在含能材料中的应用研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(2): 201-212.

CHENG Jian, ZHANG Ze-hua, LI Fu-wei, et al. Review on Microwave Application in Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2): 201-212.

映爆轰波在成长中产生的热点密度。

1944年, Koch等^[13]首次利用微波研究含能材料的爆速。1958年, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室^[14]利用MI研究了CHN基炸药的爆轰过程, 发现爆轰波前沿为高密度离子区, 微波无法穿透而使波阵面成为反射面, 通过将反射波导入微波干涉仪并结合入射波测得炸药的波阵面速度、Chapman-Jouguet(C-J)压力和温度。Owen等^[15]利用微波干涉仪对柱状1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯(TATB)基炸药爆轰前沿进行了诊断, 分别在26.5 GHz和39 GHz频段同时采集数据, 直接比较爆轰前沿特性, 发现微波干涉仪和光子多普勒测速探头(PDV)测量结果吻合, 验证了微波干涉仪的准确性。

2018年, Vuppuluri等^[16]利用MI测量了1-甲基-3, 5-二硝基-1, 2, 4-三唑(MDNT)和六硝基六氮杂钨烷(CL-20)摩尔比为1:1时共晶炸药的爆速, 并与相应的物理共混物进行比较, 测试装置如图1。结果表明, MDNT/CL-20共晶在相同电荷密度下, 爆速较物理共混物提高约 $500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 并且MI可以分辨低至 $100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的爆速差, 解决了因低产率而无法测量共晶炸药爆轰参数的问题。

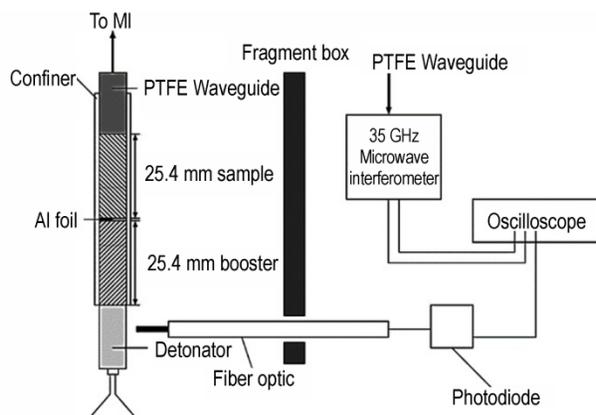


图1 基于MI测量炸药爆速实验装置^[16]

Fig.1 The experimental device for measuring the velocity of detonation for explosives based on MI^[16]

MI测量爆速在实际使用中的局限性在于, 微波会在试样表面发生一定程度的衰减, 同时, 试样的几何形状、粒度分布和金属含量都会对测量结果造成不同程度的影响, 这些是今后的研究方向。

1.2 用于测量弹丸内弹道特性参数

内弹道过程是弹丸获得动力的重要阶段, 研究弹丸内弹道特性参数, 对于发展内弹道理论, 研究新型的枪支、火炮、电磁炮, 以及膛管内磨损、内壁质量等检测

等都具有重要意义^[17]。目前, MI用于测量弹底压力、膛内过载以及弹丸运动速度等内弹道特性参数。

2010年, 柳斌等^[18]利用微波干涉仪对某型榴弹炮进行了测试, 获得了火炮发射时弹丸在膛内的运动参数, 并通过信噪比对数据进行分析。当信噪比为17.4 dB时, 弹丸在最大运动速度 $2000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的相对精度为0.134%, 在最小运动速度 $60\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的相对精度为0.398%, 从理论上验证了微波干涉仪的测量精度。与此类似, Ren等^[19]设计了基于MI的内弹道参数测试系统(如图2), 并对某炮弹进行了实测。利用二阶仿真多普勒信号对系统的有效性进行了验证, 对比发现, 当弹丸速度接近0时, 相对误差较大, 而当速度超过 $40.27\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 相对误差小于1%, 且随着速度的增加相对误差逐渐减小, 最终减小到-0.0184%, 弹丸速度最终增加到 $2124.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

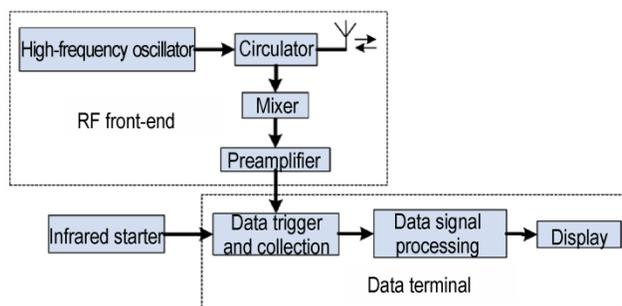


图2 基于MI的内弹道参数测试系统示意图^[19]

Fig.2 Schematic diagram of interior ballistic parameters test system based on MI^[19]

2019年, 赵煜华等^[20]利用微波干涉仪对弹丸在膛内运动的多普勒信号进行了研究, 获得了弹丸运动速度, 以及对应时间膛内的压力和过载曲线。结果表明, 微波干涉仪测得的弹丸炮口速度与光电测速靶所测值误差约为0.22%, 测得的弹丸膛内运动时间与基于压电压力的测试结果误差为0.17%, 表明微波干涉仪所测参数非常接近弹丸在膛内的实际运动状态。

MI实质是将时域速度信号调制到频域信号, 因此速度信号的获取相对于弹丸运动具有滞后性, 同时在测量小口径武器时, 膛壁回波对干涉信号干扰较大, 测量分辨率会有所降低, 将是今后亟需解决的重要问题。

1.3 用于诊断等离子体密度

等离子体诊断是获得等离子体特征参数及观测其相关物理现象的有效手段, 目前常用的方法有Langmuir探针法^[21]、发射光谱法^[22]、汤姆森散射法^[23]以及MI。与其他方法相比, MI属于非介入式测量, 可以观测瞬变等离子体, 同时也可测定传输信号的衰减量, 与

实验测试环境兼容性较好,在实际应用中潜力巨大。

2010年,王长健等^[24]利用微波干涉仪研究了火箭羽流中的等离子体密度对导弹隐身和制导性能的影响,装置如图3所示。微波源输出的微波一分为二,一路是通过待测等离子体的探测波束,另一路是途中没有等离子体的参考波束,两路波束重新会合后产生干涉条纹,干涉条纹的信息由接收端的电路部分分析处理,得到等离子体密度。与之相似,贺武生等^[25]利用微波干涉仪测量了微波等离子体推力器(MPT)羽流中的电子数密度,结果表明,通过该方法所得到的电子数密度的空间分布及变化规律与Langmuir诊断结果一致。

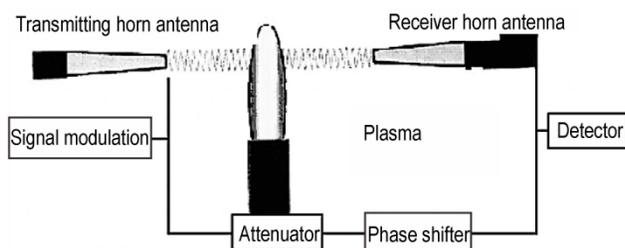


图3 微波干涉仪诊断等离子体密度装置图^[24]

Fig.3 Device diagram of microwave interferometer for diagnosing plasma density^[24]

2014年,谢中元等^[26]利用MI测量了含硝酸铯(CsNO_3)及不含 CsNO_3 推进剂燃烧产物的等离子体浓度,实验发现, CsNO_3 的添加可显著提高燃烧产物的电子浓度,含6%硝酸铯的丁羟推进剂燃烧产物的平均电子浓度为 $1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$,较不含 CsNO_3 推进剂燃烧产物提100倍以上。

2018年,Song等^[27]针对等离子体微波干涉诊断只能得到微波传播路径上的平均电子密度的问题,提出了一种基于流体动力学建模的微波干扰诊断方法,可获得精确的电子密度分布。该方法在COMSOL平台上采用多物理场耦合方法建立了电感耦合等离子体(ICP)的流体模型。然后引入一组玻尔兹曼方程求解电子能量分布函数、扩散系数和输运系数。基于流体动力学模型,通过求解电子漂移扩散方程、电子能量漂移扩散方程和动量通量守恒方程,得到了电子密度的二元分布,最终获得微波在传输路径上的电子密度分布函数。最后,建立了透明室ICP实验系统,验证了新方法的有效性。

利用微波干涉仪诊断等离子体密度数虽不会影响等离子体分布,但所获数据是等离子体电子密度总体平均的结果,在理论验证和分析过程中很难建立起之

间的联系来反映出等离子体的相关物理特性,将微波干涉仪和其他等离子体诊断方法融合测量是一个重要的发展趋势。

此外,研究人员还用微波来测试含能材料的介电常数^[28-30],介电常数反映了材料吸收电磁能,以及将电磁能转换为热能等其他能量的能力,能力越强越容易被微波加热甚至着火,体现了含能材料与电磁辐射相互作用的特性,对于含能材料在武器系统、采矿以及爆破等行业的正确使用和充分利用至关重要。

2 微波辅助合成含能材料

由于自身含能,含能材料的合成具有一定的危险性。近年来,利用微波技术和离子液体等新型环保方法合成高性能含能材料取得了长足进展^[31-32]。微波辅助合成可以追溯到1986年,RICHAR等^[33]用微波辐射和传统热流两种方法合成不同的有机化合物,发现条件合适时,微波辐射对于许多反应的增速可以达到200倍。

微波辅助合成是利用微波加热的优势^[34-35],主要作用于极性溶剂中的电介质,对于非极性材料难以进行有效加热。当电介质置于电磁场中时,介质材料中会形成偶极子或使已有的偶极子重新排列,并随着高频交变电磁场以每秒高达数亿次的速率摆动,分子在重新排列过程中克服原有的热运动和分子间相互作用的干扰和阻碍,产生类似于摩擦的作用,使电磁能逐渐转化成热能,大幅提升介质温度,单位体积内介质吸收的微波功率 P_a 与该处电场强度及频率有下列关系:

$$P_a = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \quad (2)$$

式中, P_a 为单位体积内介质吸收的微波功率,W; ϵ_0 为真空中的介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$; ϵ' 为介质的介电系数,是表征介质极化程度的参量, $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$; $\tan \delta$ 为介质的损耗正切,是表征介质损耗的参量; f 为微波工作频率,Hz。

传统的加热方式中,热源由外而内传递热量,导致材料受热不均,从而影响材料结构并引发安全事故。而微波可以直接激活反应混合物中具有偶极子或离子结构的分子,热量由内而外传递,使整个材料在合成中快速均匀地受热,安全性大幅提升。微波的高频(2.45 GHz)致使其能量的转移发生在1 ns内,远小于分子的弛豫时间(10^{-5} s),产生了一种瞬间非平衡状态,分子(热点)产生很高的瞬时温度,从而决定了微波反应的动力学。大量研究表明,微波增强的化学反应

速率可比传统加热方法高出1000倍之多^[36-38]。

2005年,Radhika等^[39]首次利用微波辅助合成了二氨基乙醛肟(DAG)和二氨基咪唑(DAF)。盐酸羟胺对乙醛肟的H进行亲核取代反应可获得DAG,与以往反应需要数小时相比,微波辐射将时间缩短到3 min,并在碱溶液中进一步照射20 min,可得DAF。反应示意图如图4所示。结果表明,使用微波辐射将乙醛肟转化为DAF的产量高达70%。

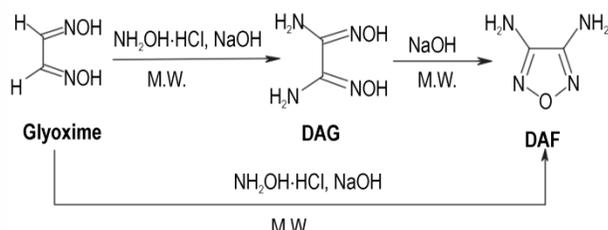


图4 DAF微波合成示意图^[39]

Fig.4 Schematic diagram on microwave synthesis of DAF^[39]

2009年,刘慧君等^[40]用微波加热代替常规加热,将1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)重排为2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI),反应原理如图5。实验发现,当微波功率为375 W时,重排时间由4~50 h缩短到10 min,操作时间缩短24倍以上。

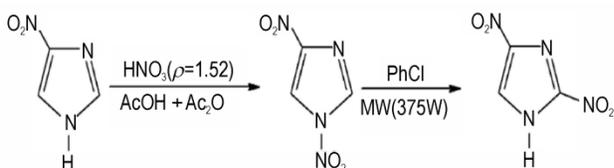


图5 2,4-二硝基咪唑合成原理图^[40]

Fig.5 Schematic diagram of synthesise 2,4-dinitroimidazole^[40]

程光等^[41]在微波加热条件下,以N-甲基咪唑为原料,用I₂/HIO₃的酸性溶液碘化合成1-甲基-2,4,5-三碘基咪唑(MTII),产物纯度超过98%。这一方法成本低廉、过程简单、时间周期短、安全可控,工业化应用前景巨大。余秦伟等^[42]在微波作用下,将不同有机腈与三聚甲醛反应合成乙酰基-、丙酰基-、丁酰基-和苯甲酰基-1,3,5-三取代六氢均三嗪化合物。Qi Yang等^[43]采用微波法合成了两种新型高能配合物Co(TO)₂(DNBA)₂(H₂O)₂(1)和Cu(TZA)(DNBA)(2),(TO:1,2,4-三唑-5-酮,HTZA:四唑-1-乙酸,HDNBA:3,5-二硝基苯甲酸)。结果表明,2种配合物均具有超分子结构和良好的热稳定性,可作为潜在炸药使用。

由此可见,相比于传统合成方法,微波辅助合成含能材料的反应时间大大缩短,操作简单且产物纯度较高。此外,微波合成含能材料的优点还包括:能在高于

溶剂沸点的高压和温度下进行反应,以及获得其他方法难以获得的化合物。但合成中反应物在微波辐射下变化的过程和机理尚不明确,难以实现批量化生产,未来应需要进一步深入研究。

3 微波激发含能材料

3.1 微波激发高能炸药

微波能量远小于分子内化学键的解离能,只能被分子吸收而不能直接引发化学键的断裂,难以直接引起炸药的燃烧或爆炸。1990年,日本空间与航天研究所Kazuo Hasue等^[44]将硝酸铵(AN)、特屈儿(Tetryl)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、黑索今(RDX)等炸药以固定密度放置在不同材质的微管中,观察炸药在微波加热下的激发情况。结果表明,由于炸药的介电常数很低,炸药对于微波能量的吸收较少,输入的微波能量一方面用于加热含能材料,另一方面用于加热容器。炸药通常在爆炸前就已经熔化了,起爆延迟时间在71~176 s,且微波入射功率越小,起爆延迟时间越长。

碳系材料作为“微波接受器”被引入到高能炸药中,来改善炸药对微波较为钝感这一现象。碳系材料(炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、碳纳米球等)属于电导损耗型吸波材料,吸收电磁能量后,在材料内部产生电流,以电热形式耗散掉,从而使材料升温。由于密度低、比表面积大、介电损耗强和导电性高等特点,逐渐发展为一类高性能吸波材料^[45-46]。

2003年,Helmut等^[47]设计了一种区别于传统推进剂点火方式的用于管道武器的推进装置,将炭黑等微波吸收介质均匀分布于推进剂的紧密装药内。当介质吸收微波能量被点火系统激活时,快速燃烧分解产生气体,在装药内提供均匀的点火和燃烧,可以在较长时间内保持最大压力,有效提高了弹丸等的初速。

2006年,PERRY等^[48]比较了纯奥克托今(HMX)和掺杂碳纳米管(CNTs,1%)的HMX在微波作用下的点火时间和点火能量。实验表明,在微波作用下,掺杂了CNTs的HMX,达到自燃温度所需的时间及能量更低。结果如图6所示,掺杂后的药剂在微波通入10 ms后被激发,这是由于HMX自身的介电损耗较低,对微波的吸收率较低,而CNTs由于较高的电磁损耗,当暴露于微波下时会吸波电磁能量产生“热点”,进而将热量传递给周围的炸药,实现炸药的快速引发,并且仅需少量CNTs就可提高整体的介电常数。同样地,Amanda等^[49]将HMX与多壁碳纳米管(MWCNTs,

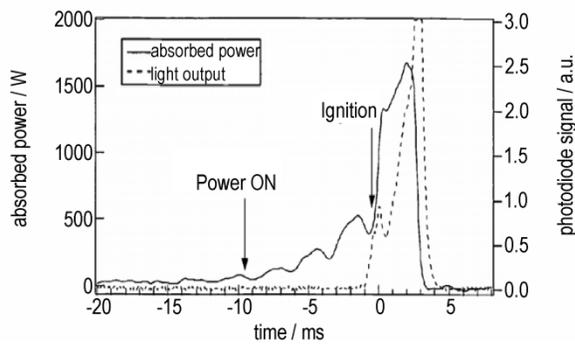


图6 HMX和CNTs(1%)混合后微波点火结果^[48]

Fig.6 Microwave ignition results of HMX mixed with carbon nanotubes (1%)^[48]

1%)混合,增强了炸药的微波响应特性,药剂吸收微波辐照的电磁能量持续升温,在平均功率750 W的情况下,点火能量仅需7.5 J。

2015年,Vargas等^[50]在TNT中分别添加了5种不同形状的碳材料(CNTs、球形粉末、金刚石纳米颗粒、GO纳米薄片以及石墨微米薄片),并观察其在微波作用下的效应。微波加热(1.7 GHz)60 s后,添加了5种复合材料的TNT红外热像如图7所示,CNTs和GO在微波作用下均产生了热点,引发了TNT的熔化,而金刚石纳米颗粒未出现加热现象。结果表明,碳材料的形状对微波加热效果影响较大,其中球形颗粒几乎没有加热,矩形和管状结构对微波的能量衰减最大。传热分析进一步表明,TNT基体内的颗粒互连性会显著影响能量累积,相比于金刚石颗粒,石墨烯能够产生更大的互连性,增强了复合材料的整体传热并致使TNT熔化。

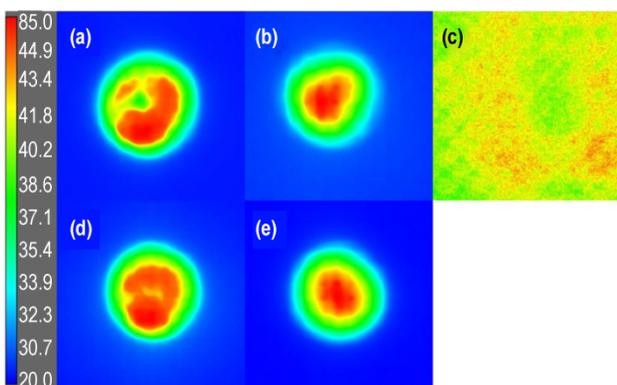


图7 添加了5种复合材料的TNT在微波辐射下的热成像^[50]

Fig.7 Thermal imaging of TNT adding five kinds of composites under microwave irradiation^[50]

目前研究仅限于添加单一组分的碳材料,而碳材料介电常数较大,在单独使用时阻抗匹配特性较差,存在损耗机制单一、吸收频带窄、吸收性能弱等缺点,吸

波性能的提高受限。研究人员通常将碳材料与其它吸波剂复合,如铁氧体^[51]、TiO₂^[52]等,来改善其吸波性能。随着吸波材料的快速发展,未来的研究应聚焦于其他高性能吸波材料对于微波激发高能炸药的影响。

3.2 微波激发纳米铝热剂

金属导电性较好,导致在常规微波频率(2.45 GHz)下,微波进入材料的深度仅在微米级别(穿透深度),大部分的电磁能量被材料表面反射^[53-54],微波能量难以与金属粒子耦合。对金属粒子建模并结合实验的研究表明^[55-56],粒径过大时,金属粒子只会在表面加热,而比穿透深度小得多的粒子只会吸收一小部分电磁能量,只有当颗粒直径与穿透深度处于同样的数量级时,金属粒子才能较好地耦合电磁能量。虽然磁性金属粒子经微波加热可以实现高温烧结^[57-58],但其能量密度差,烧结时间较长(10~30 min),难以短时间内发火。

纳米铝热剂由纳米铝与金属或非金属氧化物混合制备而成。这类高能量密度材料具有高的热传导速度和反应性,在微尺度下能够自持燃烧,在武器战斗部中的应用潜力巨大^[59-62]。目前,纳米铝热剂在火炸药、火箭推进剂以及微机电系统等方面的应用研究已成为含能材料领域研究的热点。纳米铝热剂通过热丝、激光以及静电放电等方式的点火研究已较为成熟,而其微波点火近几年逐渐成为了一大研究热点。

2012年,Yehuda Meir等^[63]采用微型固态微波钻^[64]实现了铝热剂粉末的低功率局部点火。实验采用固态微波振荡器(2.1 GHz)和一个插入到粉末中的开放式同轴涂覆器作为局部点火器,点火原理如图8所示。微波能量通过同轴波导传输到开放端涂敷器,

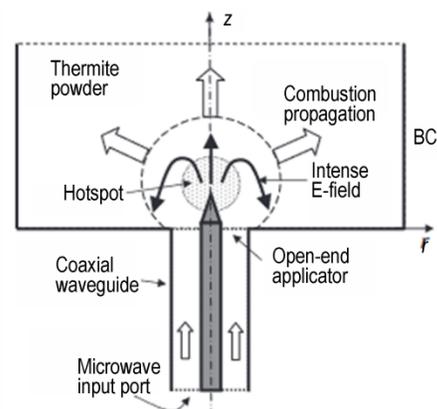


图8 局域微波辐射点燃铝热剂粉末示意图^[63]

Fig.8 Schematic diagram of thermite powder ignited by localized microwaves radiated^[63]

涂敷器中心电极略插入铝热剂粉末中,微波能量在电极端口处聚焦,产生强电场,铝热剂在吸收电磁能量后升温,形成热点而发火。实验结果表明,在 100 W 的连续微波注入下,铝热剂在 3 s 内发火,点火时间大大缩短。

类似的,2020年,Dylan等^[65]发现由于表面非晶态 TiO₂和晶态 TiN 壳层的存在,纳米钛粉(nTi)可以快速吸收微波辐射能量,而由于 Al₂O₃壳层的存在,纳米铝粉(nAl)对微波非常钝感。利用喷墨直写技术在聚偏氟乙烯(PVDF)中分别加入 nAl 和 nTi 形成 Al/PVDF 和 Ti/PVDF 金属化复合含能膜,探究薄膜在局部微波下的点火情况。实验采用类微波钻的装置,微波源频率为 2.45 GHz,整个系统的峰值功率为 15 W。结果表明,Al/PVDF 薄膜在 30 s 的微波辐照下无法被点燃,对于 Ti/PVDF,当 Ti 质量百分比超过 50% 时,薄膜可以成功发火。

为了结合配方的优势,利用喷墨打印技术在 Al/PVDF 薄膜上方覆盖一层 Ti/PVDF 薄膜^[66]。在微波辐射的作用下,Ti/PVDF 薄膜不到 20 ms 被点燃,放热反应将足够的热量传递到 Al/PVDF 上,使其迅速达到点火温度(620 °C)发火。微波点燃 Ti/PVDF 的原因可以归结为:(1)nTi 表面上的氧化壳可以增强微波吸收;(2)nTi 具有较低的点火温度,机理如图 9 所示,Ti/PVDF 薄膜的微波点火由储热速率决定,同时点火延迟时间随着功率的增加而减小到一个明显的热饱和区域,该区域的点火灵敏度受燃烧动力学的限制。

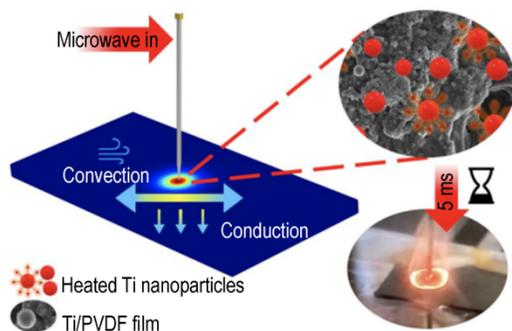


图 9 Ti/PVDF 的点火原理^[66]

Fig.9 Ignition principle of Ti/PVDF^[66]

2021年,Barkley等^[67]证实了使用氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)时,可以实现 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热体系在微波场中的热可切换点火,装置如图 10。样品放置在单模腔燃烧室中,微波以 TE₁₀ 模式传播并以 870 W 的功率连续输入(2.46 GHz),纯 Al/Fe₂O₃ 平均发火时间为 4.34 s,向体系中加入 30%

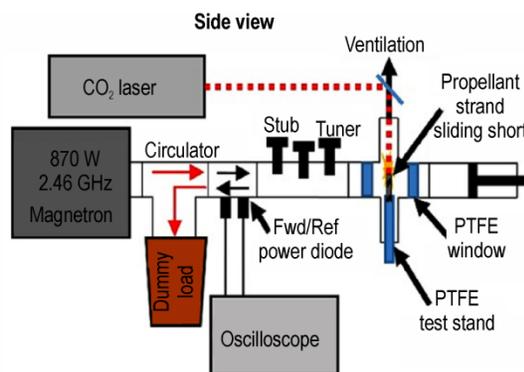


图 10 微波谐振腔实验装置^[67]

Fig.10 Experimental device of microwave resonator^[67]

的 GO,样品在 60 s 的微波辐照下没有发火,而将 GO 经热处理还原为 rGO,体系发火时间缩短到 0.24 s,表明通过加入 rGO 或热处理后的 GO,可以大幅提高 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂对微波的敏感性。

2022年,Alibay等^[68]通过红外测温 and 有限元模拟研究了 nAl/MnO_x 复合材料在微波辐照下(2.45 GHz)的加热速率及其机理。实验装置如图 11 所示,nAl/MnO_x 在微波辐射下快速升温(~10⁴ °C·s⁻¹),MnO₂ 中 O₂ 的释放温度与复合材料 nAl/MnO_x 中 O₂ 的释放温度一致。这些结果表明,MnO_x 纳米粒子在微波辐射下通过吸收电磁能量而有效加热并将热量传递给周围的 nAl,并释放 O₂,为 nAl 的氧化创造了有利条件。该研究证明了 3D 打印微波敏感含能材料可以在材料体积内所需的位置激发化学反应,并可能在控制含能材料的能量释放途径中发挥重要作用。

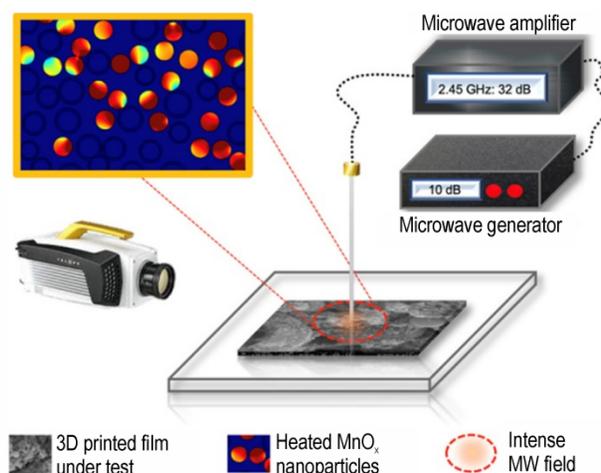


图 11 微波发射器装置示意图^[68]

Fig.11 Schematic diagram of microwave transmitter device^[68]

以上研究表明,铝颗粒对纳米铝热剂的微波激励发火影响较大,通过替换氧化剂种类、使用传火序列、添加 rGO 等吸波材料可以提高铝热剂对于微波的响

应性能,促进其快速发火。但现有的研究仅聚焦于几种为数不多的铝热体系,未来的研究应进一步扩充铝热体系,并通过铝颗粒的改性来提高铝热剂对微波激励的响应性。

3.3 微波激发其他含能材料

除了利用微波激发高能炸药和纳米铝热剂之外,研究人员也实现了微波对电控推进剂和小粒黑火药的点火。2018年,James等^[69]提出利用微波能量点燃电动固体推进剂^[70-71],并实现推进剂的可控燃烧:当微波通入时,推进剂燃烧,停止时则熄灭。在点火条件下,入射微波在推进剂的衰减区内产生电场,使自由电子聚集在高电位的导电粒子上,并通过推进剂的其他成分以介电击穿的形式释放到低电位的导电粒子上。这些放电形成随机定向的局部电流,当局部电流密度超过电气点火阈值时,引起推进剂电发火。同时,电场也导致推进剂里的极性分子迅速振动,使推进剂局部温度升高到热点火阈值以上,实现推进剂的热致发火。

2020年,岳雅楠等^[72]研究了小粒黑火药在直波导中的微波等离子体点火情况。由于直波导对微波能量利用率低,且黑火药的介电常数较低,需要很高的入射功率才能击穿火药发火。通过Comsol模拟仿真,在直波导中线上添加锥台,可以降低击穿能量,实验装置如图12。添加锥台后,在1 kW的连续微波输入下,火药发火时间从15 min缩短到0.1 s。究其原因微波馈入时,锥台之间形成局部强电场,降低金属锥台和火药的表面势垒,使其内部电子发射到空气中,形成电子束流。在电子束流的作用下,火药表面温度快速上升,

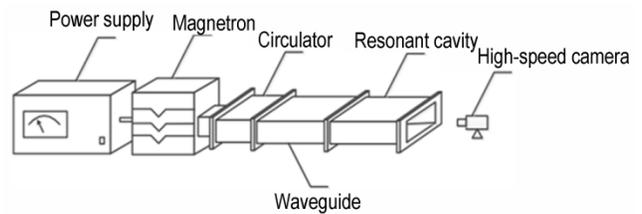


图12 波导点火装置示意图^[72]

Fig.12 Schematic diagram of waveguide ignition device^[72]

击穿并形成等离子体,实现火药的成功点火。产生的等离子体膨胀且密度增加,其中含有大量高能电子、离子和激发态分子,可以推动化学反应进行,进一步促进燃烧。

4 微波增强固体推进剂燃烧

微波增强固体推进剂燃烧是指,将微波能量耦合在掺杂铝或碱金属的推进剂燃烧产生的火焰上,火焰中的等离子体可以与微波能量高效耦合,显著提高输出能量,并且通过改变辐射在火焰上的微波能量来调节推进剂的燃速。

2009年,Gimelshein等^[73]在推进剂燃烧时馈入微波能量来增强固体推进剂的推力。这种增强过程如图13所示。首先,通过吸收微波,喷嘴处的氧化铝颗粒加热到沸点温度(约3250 K),在恒定的微波能量供给下,粒子温度维持在这一水平。随后,这些粒子与周围气体粒子碰撞交换热量,增加了气体焓。当气体通过喷嘴膨胀时,将热能转换为动能而提高推力。以CASTOR 120发动机为例,当馈入的微波能量为 $1 \text{ GW} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,总推力增加了约14%,总功率增加约20%。

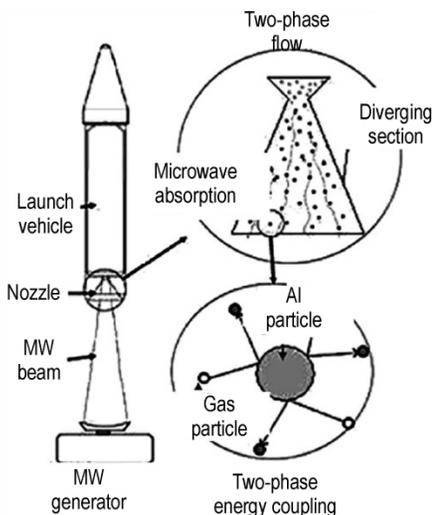
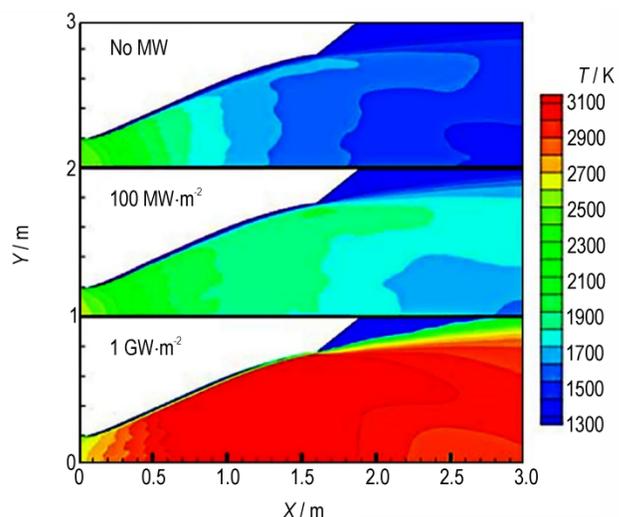


图13 氧化铝颗粒耦合的微波增强推进^[73]

Fig.13 Microwave enhanced propulsion coupling to alumina particles^[73]



Barkley 团队^[74-81]自 2016 年起,对微波增强固体推进开展了大量研究。该团队将电离电位较低的碱金属物质掺杂在含铝复合固体推进剂中,掺杂后推进剂的燃烧产物中含有大量等离子体,可以在较低的温度下维持较高的电导率,随后将微波能量耦合其中,形成大量不稳定的高温等离子体,装置如图 14。对掺杂后推进剂的火焰燃速进行测量,结果表明,由于燃烧表面附近出现了非预混的粗颗粒燃烧火焰,从而促进了燃速的提高。在一个大气压下,掺杂了 KNO_3 (3.5%) 的端羟基聚丁二烯 (HTPB) 基推进剂,在 1 kW 连续微波辐照下,燃速提高了 67% 以上^[77]。为了降低输入的微波能量,该团队又研究了推进剂在持续时间更短 ($1\sim 2\ \mu\text{s}$)、场强更高 (3 GHz) 的脉冲微波辐照下的火焰燃烧情况,结果同样表明,推进剂火焰可以有效吸收脉冲微波能量,并且能量吸收集集中在推进剂燃烧表面附近^[75]。

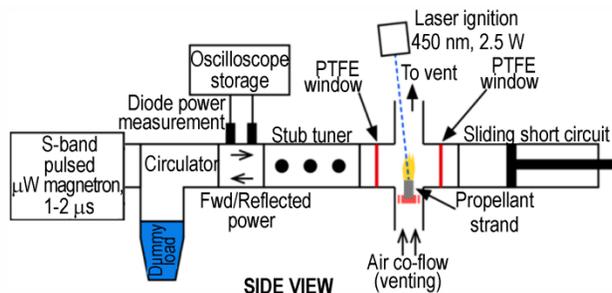


图 14 微波增强燃烧实验装置示意图^[77]

Fig.14 Schematic diagram of microwave enhanced combustion experimental device^[77]

进一步探究含铝固体推进剂燃速的微波增强机理,用电子发射光谱在单模共振微波腔中对含铝复合推进剂主要蒸汽产物 AlO 进行了温度测量,发现在没有钠掺杂的情况下,微波场将 AlO 的温度提高了大约 150 K,这进一步解释了微波增强燃速的原因,这一现象将有助于建立基于电场和金属燃烧系统相互作用的模型^[80]。

此外,该团队在推进剂中嵌入导线,研究了微波对含金属丝推进剂的增强作用^[78]。在有无微波辐射下,2 种不同内嵌导线推进剂的燃烧图像如图 15 所示。结果表明,在微波的作用下,推进剂的燃烧更为剧烈,且金属丝-推进剂界面处的燃速提高了 700%,其中,添加石墨丝样品的燃速提高最快,此外,导线直径越小,燃速提高越快。目前,微波增强仅限于掺杂铝或碱金属固体推进剂的燃烧,而对其他类型的推进剂以及含能材料性能的增强研究较少,同时由于增强装置较为复杂,在实际应用中面临着挑战。

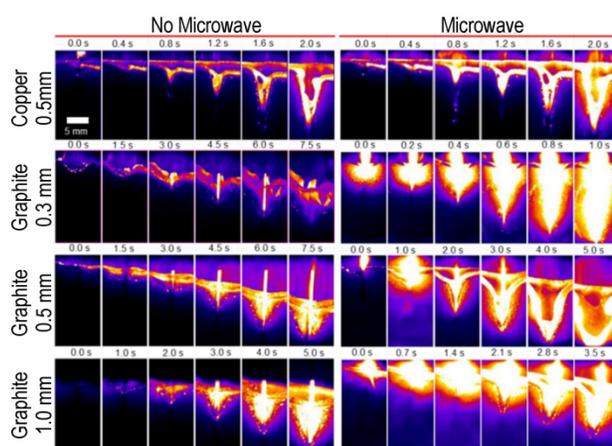


图 15 内嵌导线推进剂在有微波作用下的燃烧对比^[78]

Fig.15 Combustion comparison of embedded wire propellant with and without microwave^[78]

5 总结和展望

综上所述,微波在含能材料中应用广泛,从含能材料的测试、合成、激发到增强都发挥着重要的作用。相比于国外取得的进展(尤其美国),除实验室取得的进展外,还成功应用于武器装备,而国内在相关方面的研究则相对欠缺,部分课题还未开展实验室研究。通过对微波在含能材料中的应用相关文献的调研,并结合所在团队在含能材料合成、点火以及测试的相关研究,针对国内已开展的方面提出几点思考:

(1) 吸波材料被引入到含能材料中来提高对微波的敏感性,目前多以单一碳材料为主,但碳材料会降低含能材料的能量密度,损耗其能量输出效能,随着吸波材料的快速发展,未来应进一步扩充含能材料中的吸波材料种类。

(2) 近年来纳米铝热剂的微波点火取得很多进展,今后仍将是研究热点,而非金属含能材料的微波激发较为困难,可以通过铝热剂或者其他金属粒子的微波点火进而实现非金属含能材料的微波激发。

(3) 应用于含能材料中的微波装置(波导、微波钻等)结构较为复杂,包含多个部件来以确保微波的可靠传输,对实际应用提出了巨大的挑战,未来的研究应聚焦于在不降低传输效果的情况下,实现微波装置的灵巧和便捷性。

参考文献:

- [1] 王文俊. 含能材料技术的进展与展望[J]. 固体火箭技术, 2003 (3): 42-45+48.
WANG Wen-jun. Advances and prospects of energetic material technologies[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003,

- (3): 42-45+48.
- [2] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005(4): 9-13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005(4): 9-13.
- [3] 李艳春. 热分析动力学在含能材料中的应用[D]. 南京理工大学, 2010.
LI Yan-chun. Application of thermal analysis dynamics in energetic materials[D]. Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [4] 李婷婷, 李家宽, 胡艳, 等. 纳米 Al-CuO/氧化石墨烯含能点火桥膜的制备与电爆性能研究[J]. 火工品, 2018(1): 15-19.
LI Ting-ting, LI Jia-kuan, HU Yan, et al. Study on preparation and electric exploding performance of Al-CuO/oxide graphene energetic igniting bridge film [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018(1): 15-19.
- [5] 樊瑞君, 王焯军, 刘代志. 含能材料热安定性及热安全性评价方法研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004(2): 22-24.
FAN Rui-jun, WANG Xuan-jun, LIU Dai-zhi. Research progress on evaluation methods for thermal stability and thermal safety of energetic materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004(2): 22-24.
- [6] 郭锐, 沈瑞琪, 胡艳. 核壳结构碳纳米管复合材料的制备及其激光点火性能[J]. 火工品, 2020(1): 29-33.
GUO Rui, SHEN Rui-qi, HU Yan. Fabrication and laser ignition of KNO_3 @CNTs[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2020(1): 29-33.
- [7] 郁卫飞, 张同来, 左军, 等. 炸药研究中的微波效应及其机制[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 558-562.
YU Wei-fei, ZHANG Tong-lai, ZUO Jun, et al. Microwave effects and mechanism in explosives materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 558-562.
- [8] GALEMA S A. Microwave chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 1997, 26(3): 233-238.
- [9] Pozar D M. Microwave engineering[M]. John wiley & sons, 2011.
- [10] 常玉如, 王建平. 光的多普勒效应探析[J]. 物理通报, 2021(11): 9-11.
CHANG Yu-ru, WANG Jian-ping. Analysis of doppler effect of light[J]. *Physics Bulletin*. 2021(11):9-11.
- [11] 李继文. 微波干涉仪测量系统的信号处理研究[D]. 电子科技大学, 2006.
LI Ji-wen. Research on signal processing of microwave interferometer measurement system[D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2006
- [12] 杨恒. 微波干涉仪的设计与应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
YANG Heng. Design and application of microwave interferometer[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016
- [13] ANIČIN B A, JOJIĆ B, BLAGOJEVIĆ D, et al. Flame plasma and the microwave determination of solid propellant regression rates[J]. *Combustion and flame*, 1986, 64(3): 309-319.
- [14] KURY J. Informal progress report of the explosives group-September through November 1958 [R]. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (United States), 1959.
- [15] MAYS R O, TRINGE J W, SOUERS P C, et al. Experimental and computational investigation of microwave interferometry for detonation front characterization[J]. *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics, 2018, 1979(1): 160016.
- [16] VUPPULURI V S, SAMUELS P J, CAFLIN K C, et al. Detonation performance characterization of a novel CL-20 cocrystal using microwave interferometry [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(1): 38-47.
- [17] 杭宇, 孔德仁, 边鹏, 等. 弹丸内弹道特性参数测试方法综述[J]. 测控技术, 2016, 35(11): 25-28.
HANG Yu, KONG De-ren, BIAN Peng, et al. Review on the test method for interior ballistics characteristic parameters of projectile[J]. *Measurement & Control Technology*, 2016(11): 25-28.
- [18] 柳斌, 肖剑, 郭亚龙, 等. 大口径火炮弹丸膛内参数测量方法研究[J]. 弹箭与制导学报, 2010, 30(1): 167-169+172.
LIU Bin, XIAO Jian, GUO Ya-long, et al. Study on testing methods of ballet's parameters in great calibre artillery [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2010, 30(1):167-169+172.
- [19] Ren H R, Wang X, Wang L, et al. Interior ballistic measurement: PXI-based microwave interferometer design [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 718-720: 1077-1082.
- [20] 赵煜华, 闫光虎, 梁磊, 等. 火炮发射过程中的弹丸过载测试方法[J]. 探测与控制学报, 2019, 41(4): 62-65.
ZHAO Yu-hua, YAN Guang-hu, LIANG Lei, et al. Projectile's overload testing method during launch process [J]. *Journal of Detection & Control*, 2019, 41(4): 62-65.
- [21] 葛萌, 孙刚, 张莉莉, 等. 利用 Langmuir 探针诊断微波管高温高密度等离子体[J]. 宇航计测技术, 2017, 37(6): 63-66+74.
GE Meng, SUN Gang, ZHANG Li-li, et al. Langmuir probe diagnosis of high temperature and high density plasma generated by shock tube [J]. *Journal of Astronautic Metrology and Measurement*, 2017, 37(6): 63-66+74.
- [22] DEVIA D M, RODRIGUEZ-RESTREPO L V, RESTREPO-PARRA E. Methods employed in optical emission spectroscopy analysis: A review [J]. *Ingeniería y Ciencia*, 2015, 11(21): 239-267.
- [23] CARBONE E, NIJDAM S. Thomson scattering on non-equilibrium low density plasmas: Principles, practice and challenges[J]. *Plasma Physics & Controlled Fusion*, 2015, 57(1): 014026.
- [24] 孙美, 王长健, 许毅, 等. 微波干涉仪在火箭羽流电子密度测定中应用研究[J]. 计测技术, 2010, 30(1): 26-28.
SUN Mei, WANG Chang-jian, XU Yi, et al. Application research of microwave interferometer in the measurement of electron density in rocket plumes [J]. *Metrology & Measurement Technology*, 2010, 30(1): 26-28.
- [25] 贺武生, 毛根旺, 陈茂林, 等. 微波干涉法诊断 MPT 羽流特性研究[J]. 机械科学与技术, 2010, 29(2): 188-191.
HE Wu-sheng, MAO Gen-wang, CHEN Mao-lin, et al. Microwave plasma thruster plume diagnosis using microwave interference method [J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2010, 29(2): 188-191.

- [26] 谢中元,牛鹏俊,周霖,等.含硝酸铯丁羟推进剂的燃烧性能与电学特性[J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 66-69.
XIE Zhong-yuan, NIU Peng-jun, ZHOU Lin, et al. Combustion performance and electric property of the HTPB propellant containing cesium nitrate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 66-69.
- [27] SONG Z, XU H, WEI X, et al. Microwave interference diagnosis of plasma based on fluid dynamics modeling[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1053: 012065.
- [28] HIGGINBOTHAM DUQUE A L, PERRY W L, ANDERSON-COOK C M. Complex Microwave permittivity of secondary high explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 275-283.
- [29] GLOVER B B, PERRY W L. Microwave properties of tatb particles from measurements of the effective permittivity of tatb powders[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(4): 347-350.
- [30] PYPER J W, BUETTNER H M, CERJAN C J, et al. The measurement of bound and free moisture in organic materials by microwave methods. [Explosives TATB and LX-17] [R]. Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1984.
- [31] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ZARKO V E, et al. Recent advances in safe synthesis of energetic materials: An overview[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Springer, 2019, 55(3): 245-257.
- [32] KSHIRSAGAR A, GITE V, HUNDIWALE D, et al. Microwave assisted synthesis and characterization of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12(4).
- [33] GEDYE, RICHARD, N, et al. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1988.
- [34] METAXAS A C, MEREDITH R J. Industrial microwave heating [M]. IET, 1983.
- [35] MENÉNDEZ J A, ARENILLAS A, FIDALGO B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, 2010, 91(1): 1-8.
- [36] MA M G. Green Synthesis: Properties and potential applications in nanomaterials and biomass nanocomposites[J]. *Springer International Publishing*, 2015.
- [37] SENGUPTA J. Different synthesis routes of graphene-based metal nanocomposites[J]. *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*, Springer, 2021: 1035-1051.
- [38] BRAHMA S, LIU C-P, SHIVASHANKAR S A. Microwave irradiation assisted, one pot synthesis of simple and complex metal oxide nanoparticles: A general approach[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, 2017, 50(40): 40LT03.
- [39] KUSURKAR R S, GOSWAMI S K, TALAWAR M B, et al. Microwave mediated fast synthesis of diaminoglyoxime and 3, 4-diaminofurazan: Key synthons for the synthesis of high energy density materials[J]. *Journal of Chemical Research*, SAGE Publications Sage UK: London, England, 2005, 2005(4): 245-247.
- [40] 刘慧君,樊月琴,冯峰,等.微波辅助合成2,4-二硝基咪唑[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 1-3.
LIU Hui-jun, FAN Yue-qin, FENG Feng, et al. Synthesis of 2, 4-dinitroimidazole by microwave heating[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 1-3.
- [41] 程光,刘玉存,荆苏明.微波辅助合成1-甲基-2,4,5-三碘基咪唑[J]. 火工品, 2014(4): 43-46.
CHENG Guang, LIU Yu-cun, JING Su-ming. Microwave assisted synthesis of 2, 4, 5-Triiodo-1-methylimidazole[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(4): 43-46.
- [42] 余秦伟,李亚妮,杨建明,等.微波辅助合成1,3,5-三取代六氢均三嗪类化合物[J]. 火炸药学报, 2011, 34(6): 26-29.
YU Qin-wei, LI Ya-ni, YANG Jian-ming, et al. Microwave Assisted synthesis of 1, 3, 5-Tri-substituted Perhydro-s-triazines[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(6): 26-29.
- [43] YANG Q, GE J, GONG Q, et al. Two energetic complexes incorporating 3, 5-dinitrobenzoic acid andazole ligands: Microwave-assisted synthesis, favorable detonation properties, insensitivity and effects on the thermal decomposition of RDX[J]. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2016, 40(9): 7779-7786.
- [44] Hasue K, Tanabe M, Watanabe N, et al. Initiation of some energetic materials by microwave heating[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Wiley Online Library, 1990, 15(5): 181-186.
- [45] 李贺,陈开斌,罗英涛,等.纳米碳基复合吸波材料吸波机理及性能研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 73-77.
LI He, CHEN Kai-bin, LUO Ying-tao, et al. Absorbing mechanism and progress of carbon-based electromagnetic wave absorbing nanocomposites[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(S2): 73-77.
- [46] 葛超群,汪刘应,刘顾.碳基/碳基铁复合吸波材料的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 43-54.
GE Chao-qun, WANG Liu-ying, LIU Gu. Research progress in carbon-based/carbonyl iron composite microwave absorption materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(12): 43-54.
- [47] SCHMID H, EISENREICH N, LANGER G, et al. Propellant device for pipe weapons or ballistic projection, *Google Patents*, 2003-07-15.
- [48] PERRY W, SON S, ASAY B. Microwave heating of energetic materials, *Google Patents*, 2006-01-19.
- [49] Duque A L, Perry W L. Microwave-induced heating of HMX for decomposition kinetic analysis[J]. *MRS Proceedings*, 2012, 1405: mrsf11-1405-y06-05.
- [50] VARGAS E, PANTOYA M L, SAED M A, et al. Advanced susceptors for microwave heating of energetic materials[J]. *Materials & Design*, Elsevier, 2016, 90: 47-53.
- [51] 王欣欣,李凌,张啸锟,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$ 复合材料吸波性能研究[J]. 兵器装备工程学报, 2022, 43(6): 303-308.
WANG Xin-xin, LING Li, ZHANG Xiao-kun, et al. Research on the absorbing properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$ Composite[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(6): 303-308.
- [52] 马勘凯,吉小利.碳纳米管/ TiO_2 杂化材料的点击法制备及吸波性能研究[J]. 安徽化工, 2020, 46(5): 30-32+35.
MA Xu-kai, JI Xiao-li. Carbon nanotube/ TiO_2 hybrid materials click-to-method preparation and study on microwave absorption properties[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2020, 46(5):

- 30-32+35.
- [53] HORIKOSHI S, SCHIFFMANN R F, FUKUSHIMA J, et al. Microwave chemical and materials processing: A tutorial [M]. Springer, 2018.
- [54] KAUR R, NEWBOROUGH M, PROBERT S D. Multi-purpose mathematical model for electromagnetic-heating processes [J]. *Applied Energy*, 1993, 44(4): 337-386.
- [55] IGNATENKO M, TANAKA M, SATO M. Absorption of microwave energy by a spherical nonmagnetic metal particle [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, 2009, 48(6R): 067001.
- [56] PORCH A, SLOCOMBE D, EDWARDS P P. Microwave absorption in powders of small conducting particles for heating applications [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, 2013, 15(8): 2757-2763.
- [57] 马军, 王建忠, 支浩. 微波烧结金属粉末的研究进展 [J]. *材料导报*, 2013, 27(S2): 83-86.
- MA Jun, WANG Jian-zhong, ZHI Hao. Advancement of research on the microwave sintering of metal powder [J]. *Materials Review*, 2013, 27(S2): 83-86.
- [58] 庄天涯, 张际亮, 王霏, 等. 金属粉末微波烧结机理研究进展 [J]. *粉末冶金技术*, 2019, 37(5): 392-398.
- ZHUANG Tian-ya, ZHANG Ji-liang, WANG Fei, et al. Research progress on the microwave sintering mechanism of metal powders [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2019, 37(5): 392-398.
- [59] DAI J, XU J, WANG F, et al. Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi₂O₃ nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety [J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 93-103.
- [60] ZHANG Z, SHEN Y, WANG C, et al. An excellent synergy between CL-20 and nanothermites in flaming and propelling with high specific impulse and superior safety to electrostatic discharge [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 240: 112024.
- [61] WANG Y, ZHANG X, XU J, et al. Fabrication and characterization of Al - CuO nanocomposites prepared by sol-gel method [J]. *Defence Technology*, 2021, 17(4): 1307-1312.
- [62] LI F, WANG Y, WANG C, et al. Positive effects of PVP in MIC: Preparation and characterization of Al-Core heterojunction fibers [J]. *Defence Technology*, Elsevier, 2021.
- [63] MEIR Y, JERBY E. Thermite powder ignition by localized microwaves [J]. *Combustion and Flame*, Elsevier, 2012, 159(7): 2474-2479.
- [64] JERBY E, DIKHTYAR V, AKTUSHEV O, et al. The microwave drill [J]. *Science, American Association for the Advancement of Science*, 2002, 298(5593): 587-589.
- [65] KLINE D J, REHWOLDT M C, TURNER C J, et al. Spatially focused microwave ignition of metallized energetic materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(5): 055901.
- [66] 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.
- [67] BARKLEY S J, LAWRENCE A R, Zohair M, et al. Smart electromagnetic thermites: GO/rGO nanoscale thermite composites with thermally switchable microwave ignitability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39678-39688.
- [68] ALIBAY Z, OLSEN D, BISWAS P, et al. Microwave stimulation of energetic Al-based nanoparticle composites for ignition modulation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 2460-2469.
- [69] SUMMERS M H, VILLARREAL J K, Langhenry M T, et al. Electrode ignition and control of electrically operated propellants-Google Patents, 2018-12-04.
- [70] 胡建新, 李洋, 何志成, 等. 电控固体推进剂热分解和燃烧性能研究 [J]. *推进技术*, 2018, 39(11): 2588-2594.
- HU Jian-xin, LI Yang, HE Zhi-cheng, et al. Study on thermal decomposition and combustion performance of electrically controlled solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2018, 39(11): 2588-2594.
- [71] 鲍立荣, 张伟, 陈永义, 等. HAN 基电控固体推进剂的热分解和电导率特性 [J]. *含能材料*, 2019, 27(9): 743-748.
- BAO Li-rong, ZHANG Wei, CHEN Yong-yi, et al. Thermal decomposition and conductivity characteristics of HAN-based electrically controlled solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 743-748.
- [72] 岳雅楠. 微波等离子体点火研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- YUE Ya-nan. Research on microwave plasma ignition [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [73] CORNELLA B, KETSDEVER A, GIMELSHEINNE, et al. Thrust augmentation of solid rocket motors using beamed microwave energy [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(5): 1016-1024.
- [74] BARKLEY S, ZHU K, LYNCH J, et al. Microwave-supported plasma combustion enhancement of composite solid propellants using alkali metal dopants [C]//54th AIAA Aerospace Sciences Meeting. 2016: 0685.
- [75] BARKLEY S, ZHU K, SIPPEL T R, et al. Pulsed microwave-plasma coupling to composite solid propellants [C]//55th AIAA Aerospace Sciences Meeting. 2017: 0832.
- [76] BARKLEY S J. Microwave enhancement of energetic materials combustion through gas-phase flame interactions [D]. Iowa State University, 2020.
- [77] BARKLEY S J, ZHU K, BALLESTERO M, et al. Measurements of dielectric properties of condensed phase aluminized composite propellants [C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. 2016: 4593.
- [78] BARKLEY S J, ZHU K, MICHAEL J B, et al. Microwave control of composite solid propellant flame spread through eddy current heating of wired/foiled propellant [C]//AIAA Scitech 2019 Forum. 2019: 1239.
- [79] SIPPEL T, MICHAEL J, BARKLEY S, et al. Pulsed microwave plasma instrumentation for investigation of plasma-tuned multiphase combustion [R]. Iowa State University Ames United States, 2018.
- [80] ZHU K, BARKLEY S J, SIPPEL T R, et al. Flame temperature measurement of microwave-assisted aluminum particle combustion [C]//AIAA Scitech 2019 Forum. 2019: 0834.
- [81] ZHU K, BARKLEY S, DEDIC C E, et al. Two-photon laser-induced fluorescence imaging of CW microwave-enhanced sodium-doped propellant flames [C]//2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting. 2018: 1777.

Review on Microwave Application in Energetic Materials

CHENG Jian^{1,2,3}, ZHANG Ze-hua^{1,2,3}, LI Fu-wei^{1,2,3}, WANG Hui^{1,2,3}, YE Ying-hua^{1,2,3}, SHEN Rui-qi^{1,2,3}

(1. Nanjing University of Science and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing 210094, China; 2. Nanjing University of Science and Technology, Institute of Space Propulsion, Nanjing 210094, China; 3. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of the MIIT, Nanjing 210094, China)

Abstract: As a kind of clean energy, microwave is widely used in energetic materials due to its unique penetrability and high safety, which can interact with energetic materials in volume. The application of microwave in the testing of energetic materials, microwave assisted synthesis of energetic materials, excitation of energetic materials and enhancement of propellant combustion were summarized. The mechanism of microwave-assisted synthesis of energetic materials is not clear, the absorption materials introduced in microwave sensitized explosives is relatively single, and the microwave enhanced combustion is only suitable for some propellants were pointed out. The future development directions were put forward: expanding the types of absorbing materials, activating non-metallic energetic materials by microwave ignition of nano-thermites, and realizing the dexterity and convenience of microwave devices.

Key words: microwave; energetic materials; microwave ignition; nanothermites; microwave synthesis; review

CLC number: TJ45; TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022089

Grant support: Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (No. KYCX22_0487)

(责编:姜梅)