

文章编号:1006-9941(2023)06-0552-09

## 微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的 3D 微喷打印成型及性能

李春燕<sup>1,2</sup>,陈 娇<sup>1,2</sup>,安崇伟<sup>1</sup>,叶宝云<sup>1</sup>,王晶禹<sup>1</sup>

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院 环境与安全工程系, 山西 太原 030008)

**摘要:** 为了解决六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)基全液型炸药油墨微喷成型的主体炸药转晶和成型效率低等问题,以聚乙烯醇(PVA)的水溶液为胶体悬浮液,以微纳 CL-20 颗粒为悬浮颗粒,设计并配制了与 3D 微喷打印相兼容的悬浮型炸药油墨,并采用 3D 微喷技术对炸药油墨进行打印成型。通过密度计、激光共聚焦显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪、纳米压痕仪对成型样品的性能进行表征,并测试了样品的撞击感度、摩擦感度和爆速,在此基础上研究了微纳 CL-20 颗粒含量与微型传爆药性能之间的关系。结果表明:随着炸药油墨中微纳 CL-20 颗粒含量的增大,墨滴成型后“咖啡环”现象逐渐明显,药线单层沉积厚度增加,打印成型效率增大,但孔隙率则逐渐增大。主体炸药 CL-20 在 3D 微喷打印过程中没有晶型的转变,仍为  $\alpha$  型。当成型样品中微纳 CL-20 颗粒的含量与黏结剂的比例为 9:1 时,样品的实测密度为  $1.638 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (86.19%TMD),弹性模量为 5.43 GPa;其撞击感度、摩擦感度和爆速分别为 4 J、240 N 和  $7689 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,展现了较好的安全性能及微尺度传爆能力。

**关键词:** 微纳 CL-20 颗粒;悬浮型炸药油墨;3D 微喷打印;晶型

中图分类号: TJ55; TQ56

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023044

## 0 引言

随着现代化武器装备向微型化、智能化、灵巧化、集成化方向发展,基于微机电系统(MEMS)的起爆传爆序列对火炸药装药提出了更高的要求,例如含能材料的微纳米化、装药结构的微尺度化及复杂化等<sup>[1-3]</sup>。为了满足微纳米含能材料在微结构尺寸器件内高精度定位及高分辨的有效集成,基于胶体浆料挤出式的直写技术和基于墨滴喷射原理的喷墨打印技术成为 MEMS 火工品微制造的有效途径<sup>[4-6]</sup>。相较于直写技术,喷墨打印技术具有精准控制、高分辨率沉积等优点。国内外学者采用喷墨打印装置,探索了“一步到位,全液型”炸药油墨在高精度、图案复杂化、微纳米级别的微装药及含能器件微制造方面的研究<sup>[7-9]</sup>,初步实现含能薄膜及微纳米结构器件的小尺寸沉积及高精度装填。

收稿日期: 2023-03-10; 修回日期: 2023-04-11

网络出版日期: 2023-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(22275170)

作者简介: 李春燕(1990-),女,博士研究生,主要从事含能材料的微装药研究。e-mail: 328893376@qq.com

通信联系人: 安崇伟(1980-),男,教授,主要从事新型传爆药技术研究。e-mail: anchongwei@yeah.net

引用本文: 李春燕,陈娇,安崇伟,等. 微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的 3D 微喷打印成型及性能[J]. 含能材料, 2023, 31(6):552-560.

LI Chun-yan, CHEN Jiao, AN Chong-wei, et al. 3D Microjet Printing and Properties of Micro-nano CL-20 Particle Suspended Explosive Ink[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(6):552-560.

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)作为新型的高能量硝胺类炸药,具有能量密度高和临界尺度小的特点,适用于 MEMS 微型传爆序列。全液型炸药油墨具有制备简单、体系稳定的优点,在 3D 微喷打印过程中产生的唯一材料浪费是溶剂的蒸发损失<sup>[9-10]</sup>。然而,CL-20 基全液型炸药油墨的 3D 微喷打印是一个炸药品体重结晶过程,受温度、溶剂类型和溶剂挥发速度等影响,CL-20 更易形成亚稳态的  $\beta$  型<sup>[11-13]</sup>,其安全性能限制了其在微型传爆序列中的应用。将微纳米级的主体炸药颗粒悬浮在黏结剂溶液体系中,设计成悬浮型炸药油墨,是有效避免炸药转晶的一种方法,其广泛应用在 3D 直写打印技术中,由于油墨粘度较大,直写成型的样品孔隙率一般在 15% 以上<sup>[4-5]</sup>。3D 微喷打印作为高精度装药技术,适用于 3D 微喷打印的 CL-20 基悬浮型炸药油墨设计尚未展开系统的研究。本研究以微纳 CL-20 颗粒为主体炸药,聚乙烯醇(PVA)水溶液为炸药油墨液体分散介质,设计不同微纳 CL-20 颗粒含量的炸药油墨,采用 3D 微喷技术进行了打印成型,研究微纳 CL-20 颗粒含量对炸药油墨稳定性,沉积形貌以及成型样品微观结构、晶型、机械感度、爆速等性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

材料:原料 CL-20, 辽宁庆阳化学工业公司; 聚乙烯醇(PVA), 1788 型, 优索化工科技有限公司; 去离子水, 实验室自制; 无水乙醇, 分析纯, 天津天力化学试剂有限公司; 氧化锆珠, 直径 0.1 mm, 长沙米淇仪器设备有限公司。

仪器: YXQM-1L 行星磨, 长沙米淇仪器设备有限公司; MS-H280-Pro 磁力搅拌器, 大龙兴创实验仪器(北京)有限公司; 3D 微喷打印装置, 实验室自制; MCR302 流变仪, 奥地利安东帕; QBZY-3 型全自动表面/界面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司; MZ-220SD 电子密度测试仪, 深圳市力达信仪器有限公司; MIRA LMS 场发射扫描电镜(SEM), 捷克 TESCAN 公司; LSM900 激光共聚焦扫描显微镜(LCSM), 德国 Carl Zeiss; DX-2700 X 型 X 射线衍射仪(XRD), 丹东浩元仪器有限公司; G200 纳米压痕测试仪, 美国 Hysitron 公司; BFH-12 型 BAM 撞击感度仪和 FSKM10 型摩擦感度测试仪, 爱迪赛恩(北京)科技有限公司。

### 1.2 微纳 CL-20 颗粒的制备

机械球磨法制备微纳 CL-20 颗粒: 分别将一定量的原料 CL-20(10 g)、氧化锆珠(200 g)、无水乙醇(50 mL)和蒸馏水(50 mL)置于球磨罐中。机械球磨机转速设为  $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 球磨 4 h 后, 获得 CL-20 悬浮液。真空抽滤后, 将湿料冷冻干燥, 获得微纳 CL-20 颗粒。

### 1.3 微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的制备

将 0.4 g PVA 粉末置于 13 g 去离子水中, 并通过磁力搅拌器(温度设定为  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 转速为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 搅拌溶解, 冷却后加入 6.6 g 乙醇, 超声混合制备质量分数为 2% 的 PVA 胶体前驱体溶液。分别将 0.73, 0.90, 1.15 g 和 1.57 g 的微纳 CL-20 颗粒置于 5 g 的质量分数为 2% PVA 胶体前驱体溶液中, 密封后超声分散 30 min, 获得不同含量的微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨, 分别记为 C88, C90, C92 和 C94, 其成型样品中微纳 CL-20 颗粒的质量与黏结剂的质量分别为 88%, 90%, 92% 和 94%。

### 1.4 3D 微喷打印成型

炸药油墨的 3D 微喷打印成型主要利用实验室搭建的 3D 微喷打印装置。压电微喷打印组件, 主要由压电控制器、压电阀、打印喷头(喷嘴直径  $100 \mu\text{m}$ ) 和打印料筒组成。3D 微喷打印工艺参数设定如下: 进气

压  $0.075 \text{ MPa}$ 、基板温度  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、喷头高度  $1.5 \text{ mm}$ 、平台运行速度  $40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 脉冲宽度  $0.3 \text{ ms}$ , 脉冲行程 45%。在计算机控制系统编制的微滴阵列运动轨迹和喷射指令程序下, 通过协调控制沉积平台的运行和墨滴按需喷射, 分别进行不同微纳 CL-20 颗粒含量的炸药油墨微滴阵列的打印; 调整脉冲循环, 设计沉积成型点及成型线。微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的制备过程及 3D 微喷打印成型如图 1 所示。用不同含量(90%, 92% 和 94%) 的微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨打印沉积成体的样品, 分别记为 CP90, CP92 和 CP94。

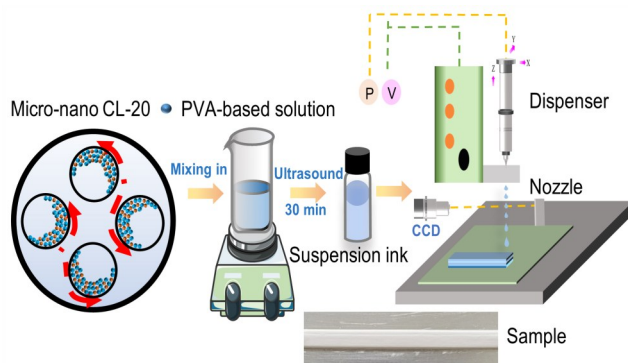


图 1 微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的制备及 3D 微喷打印成型流程图

Fig.1 Schematic for the preparation of micro-nano CL-20 particle suspended explosive ink and the 3D microjet printing process

### 1.5 性能表征

采用安东帕 MCR302 流变仪对炸药油墨进行流变性能测试, 设定恒定旋转测量模板, 温度:  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒定剪切速率:  $40 \text{ s}^{-1}$ , 测量点数: 12 个, 测试时间: 120 s。通过 120 s 内的瞬时粘度获得炸药油墨的平均粘度。表面张力采用 QBZY-3 型全自动表面/界面张力仪, 在室温条件下, 选用铂金板法测试含能油墨的表面张力, 每种炸药油墨测试 3 次取平均值。油墨密度通过体积法测试。通常以  $Z$  值表示油墨粘度、表面张力及密度之间的关系,  $Z$  值是一个无量纲数, 为  $Oh$  的倒数, 是一个与粘滞力、表面张力相关的无因次数<sup>[10]</sup>。

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{\sqrt{\gamma\rho D}}{\eta} \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\eta$  为粘度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;  $\gamma$  为表面张力,  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $D$  为喷嘴直径,  $\text{mm}$ 。

采用电子密度测试仪对 3D 微喷打印成型的微型块状样品密度进行测试, 分别测试 3 次, 取平均值。采用场发射 SEM, 对 3D 微喷打印成型样品的表面和截面进行微观形貌表征。采用 LCSM 测试墨滴沉积及墨

滴凝结成药线的表面形貌和表面粗糙度。打印单点及单层药线分别重复3次,测量表面粗糙度,取平均值。采用GB/T 33523.6-2017<sup>[14]</sup>为表面粗糙度测量的标准,降噪处理参数设置为2.5  $\mu\text{m}$ ,并去除波纹和形状处理。采用XRD测试成型样品的物相与晶型,测试条件:采用玛瑙研钵将打印成型样品研磨成粉磨,铜靶,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描步长角度0.05°,采样时间0.5 s,样品 $2\theta$ 范围为5°~50°。采用G200纳米压痕测试系统测试成型样品的力学性能,测试条件:将微纳CL-20颗粒悬浮型炸药油墨3D微喷打印成5 mm×5 mm×3 mm的长方体,楔形压头,最大的施加载荷为290~300 mN,在试样表面随机选取5个测试点,采用5次循环静态加载模式,设置加载、卸载速率均为10  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,加载、卸载时间均为15 s,保载时间为10 s。测试加载过程中成型样品的弹性模量和硬度<sup>[15]</sup>。采用BFH-12型BAM撞击感度仪进行成型样品的撞击感度测试。测试条件:试验药量:(10±1)  $\text{mm}^3$ ,试验环境温度:(20±5) °C;试验相对湿度:≤80%,落锤质量0.5 kg。采用FSKM10型摩擦感度测试仪进行成型样品的摩擦感度测试。测试条件:试验药量:(5±1)  $\text{mm}^3$ ,试验环境温度:(20±5) °C;试验相对湿度:≤80%,每组6发。在铝基测试板上蚀刻长170 mm、深1 mm、宽1 mm的矩形截面凹槽,通过3D微喷打印将微纳CL-20颗粒悬浮型炸药油墨层层沉积在凹槽中,采用靶线法测试微型传爆药剂的爆速。

## 2 结果与讨论

### 2.1 悬浮型油墨物理性能及稳定性

微纳CL-20颗粒在油墨中含量维持在12.78%~23.86%之间,其物理特性及分散稳定性如表1所示。微纳CL-20颗粒含量的增加增大了炸药油墨的粘度,其粘度均在可打印范围之内<sup>[11]</sup>;炸药油墨的表面张力随微纳CL-20颗粒含量的增加变化不明显,基本保持在27.4~29.2  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 范围之内;Z值随微纳CL-20颗粒含量增加未发生相应变化。图2为油墨粘度随时间的变化曲线,由表1和图2可以看出,油墨粘度浮动不大,可以保持在12 h以上无沉积。通过对炸药油墨体系的初步探索,当油墨中微纳CL-20颗粒含量增加到94%以上时,油墨成型后复合物的黏结效果较差,难于成型且极易碎裂,导致在3D微喷打印成型样品出现药条断裂现象;当油墨中微纳CL-20颗粒含量低于90%时,传爆药剂在微尺寸结构装药的爆轰性能明显

表1 微纳CL-20颗粒悬浮型炸药油墨的物理特性及稳定性

Table 1 Physical characteristics and stability of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

explosive ink	$\eta$ / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\gamma$ / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Z value	stability / h
C88	15.92	29.2	1.062	3	12
C90	17.85	28.8	1.081	3	12
C92	19.36	28.1	1.098	3	12
C94	20.93	27.4	1.132	3	12

Note:  $\eta$  is the viscosity of explosive ink.  $\gamma$  is the surface tension of explosive ink.  $\rho$  is the density of explosive ink.

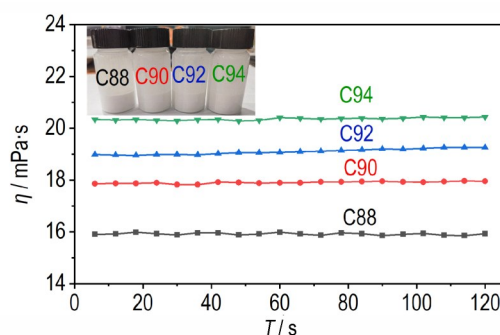


图2 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨的流变特性

Fig.2 The rheological properties of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

下降。因此,从炸药油墨物理特性、打印效率、爆轰性能及成型效果来看,本研究中微纳CL-20颗粒的含量选取为90%~94%。

### 2.2 墨滴沉积及墨滴凝聚形貌

针对不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨,根据3D微喷打印工艺,分别打印了3种炸药油墨的墨滴沉积成型点和墨滴凝结成药线,并采用激光共聚焦显微镜测试其粗糙度、形貌及尺寸等,结果如表2、图3及图4所示。由表2可知,C90的沉积平均厚度为5.04  $\mu\text{m}$ ,C92的沉积平均厚度为6.53  $\mu\text{m}$ ,C94的沉积平均厚度为7.19  $\mu\text{m}$ 。由此可知,悬浮型炸药油墨沉积成型点的厚度随着微纳CL-20颗粒含量的增加而增加。墨滴沉积后的表面粗糙度,经过高斯滤波后,3种不同微纳CL-20颗粒含量的墨滴沉积后粗糙度分别为0.2048,0.2458  $\mu\text{m}$ 和0.7565  $\mu\text{m}$ ,粗糙度随着微纳CL-20颗粒含量的增大而增大,墨滴的沉积直径先增大后减小;由图3可以看到,随着单个墨滴中微纳CL-20颗粒数量的增多,导致颗粒流散效果由均匀向凹型方向发展,“咖啡环”逐渐增大。一方面,由于墨滴粘度不同及表面张力的差异,墨滴的平衡接触角不同,导致墨滴沉积直径不同;另一方面,随着油墨粘度的增

表 2 不同微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨的成型效果

ink	point			line			
	thicknesses	3D roughness	diameter	thicknesses	roughness	3D roughness	width
C90	4.882–5.197	0.2048	292	4.993–5.401	0.5939	0.7176	256
C92	6.160–6.910	0.2458	335	5.928–6.760	0.6937	0.8001	305
C94	7.130–7.255	0.7565	285	8.175–8.498	1.1050	1.1660	298

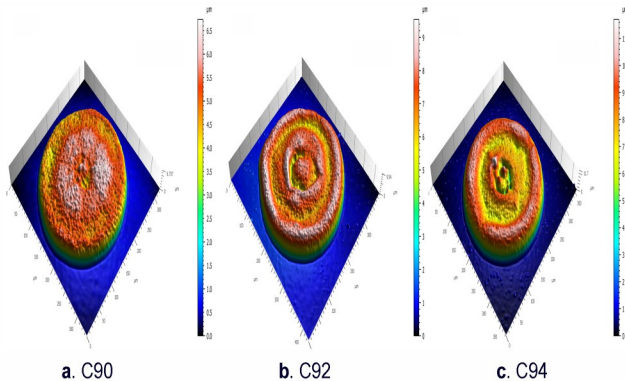


图 3 不同微纳 CL-20 颗粒含量的悬浮型炸药油墨墨滴成型 3D 轮廓图

Fig.3 3D profile of suspended explosive ink droplet molding with different micro-nano CL-20 particle content

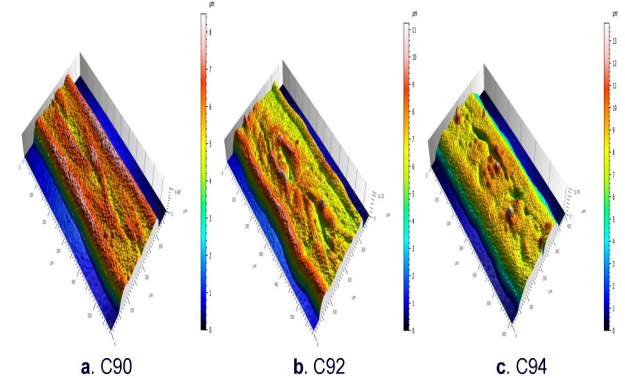


图 4 不同微纳 CL-20 颗粒含量的悬浮型炸药油墨墨滴凝结成线 3D 轮廓图

Fig.4 3D profile of coalescence line with different content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

大,优化的脉冲行程或脉冲宽度随之增大,墨滴体积不同,在基板温度一致的情况下,蒸发速率不同导致在玻璃基板润湿铺展程度不同,墨滴沉积后表面粗糙度及形貌不同。

调整 3D 微喷打印装置的脉冲循环,可以有效控制墨滴间距,打印后的墨滴凝结成药线,其线宽、厚度、粗糙度及 3D 轮廓图如表 2 和图 4 所示。由表 2 和图 4 可以看出,墨滴凝聚成型后的单层药线随着微纳 CL-20 颗粒含量的增大,线粗糙度和表面粗糙度均增大,线宽先增大后逐渐降低。这是由于炸药油墨中

CL-20 含量的增大,导致单个墨滴平衡接触角增大,墨滴沉积半径减小,在脉冲循环一致的情况下,间接增大了墨滴之间的重叠式凝聚,在相同基板温度条件下,传热速率降低,墨滴单位面积上的溶剂蒸发速率减小,凝聚的墨滴内外表面蒸发速率不一致,导致内部溶剂挥发不及时,产生向外延伸的气泡,气泡破裂导致药线表面塌陷及空洞。由以上结果表明,通过控制油墨中微纳 CL-20 颗粒含量可有效调控油墨的凝聚程度,提高 CL-20 含量,打印效率明显增大,同时可以作为调控含能复合物打印成膜形貌的有效手段。

### 2.3 成型样品的密度

为了探索 3 种悬浮型炸药油墨微成型后性能变化规律,采用 3D 微喷打印装置对 3 种悬浮型炸药油墨层层沉积成型,并使用长方体来评估层层沉积效果,长方体由 X 轴 40 mm、Y 轴 20 行,行间距根据表 2 中线宽设置,Z 轴依次堆积 100 层,测试成型样品的密度,结果如图 5 所示。

由图 5 看出,不同微纳 CL-20 颗粒含量的悬浮型炸药油墨打印的成型样品,平均密度分别为 1.638, 1.628  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和 1.642  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,实验结果表明,随着微纳 CL-20 颗粒含量的增大,成型样品堆积密度先减小后增大。根据 EXPLO5 计算理论密度(TMD)分别为 1.9, 1.926  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和 1.953  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,微成型样品密度分别达到理论密度值的 86.19%, 84.55% 和 84.08%,表明成型样品的孔隙率随微纳 CL-20 颗粒含量的增大而增大。由于炸药油墨在层层沉积过程中,微纳 CL-20 颗粒含量较小时,单个墨滴中溶剂含量增大,容易形成较大的空隙结构,这与图 4a 成型线的结论相一致。孔隙率逐渐增大的原因,一方面,微纳 CL-20 颗粒数量增多,颗粒的表面阻隔作用,导致墨滴内部溶剂挥发不及时,产生内部微小孔隙;另一方面,可能由于随着 PVA 含量的减少,PVA 分子与微纳 CL-20 颗粒之间存在的界面结合作用力减少,导致成型样品内部产生微小的孔结构,这与图 4b 和 4c 结论一致。因此,大孔隙结构作用弱于微小空隙结构,导致孔隙率稍显增大。

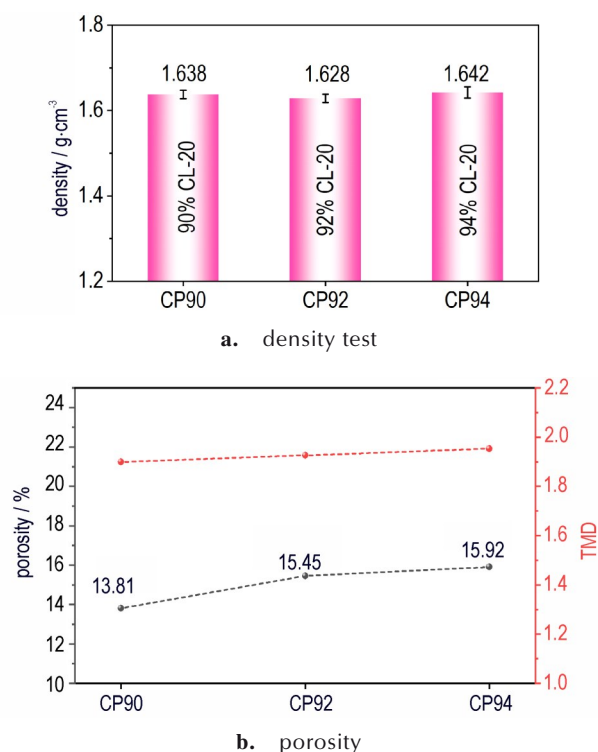


图5 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨微成型样品的密度和孔隙率

Fig.5 Density and porosity of micro-samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

#### 2.4 成型样品的SEM分析

微纳CL-20颗粒及3种悬浮型炸药油墨打印的成型样品表面微观结构如图6所示。由图6a可以看出,细化后的CL-20成微纳米级,均匀分布在200 nm左右。由图6b~6d可以看出,随着炸药油墨中微纳CL-20颗粒含量的增加,成型样品表面大孔隙逐渐减少,这是由于CL-20颗粒随着溶剂的挥发随机堆叠接触,PVA在微纳CL-20颗粒之间形成刚性网络结构,PVA含量较多时,由于单个墨滴中溶剂含量较大,层层堆积过程中溶剂挥发不及时导致宏观大孔隙的增多。由放大的微观结构可以看出,随着微纳CL-20颗粒含量的增加,微纳CL-20颗粒之间的微观小孔隙增多,这是由于随着微纳CL-20颗粒含量的增加,黏结剂PVA含量减少,颗粒之间的结合力减弱,大量的粒子结合收缩不明显,导致微观孔隙增多,影响微成型样品的微观结构致密度。因此,相较于大孔隙结构影响,微观空隙导致的孔隙率稍显增大。

图7为3种不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨打印成型的样品截面SEM图。由图7可以看

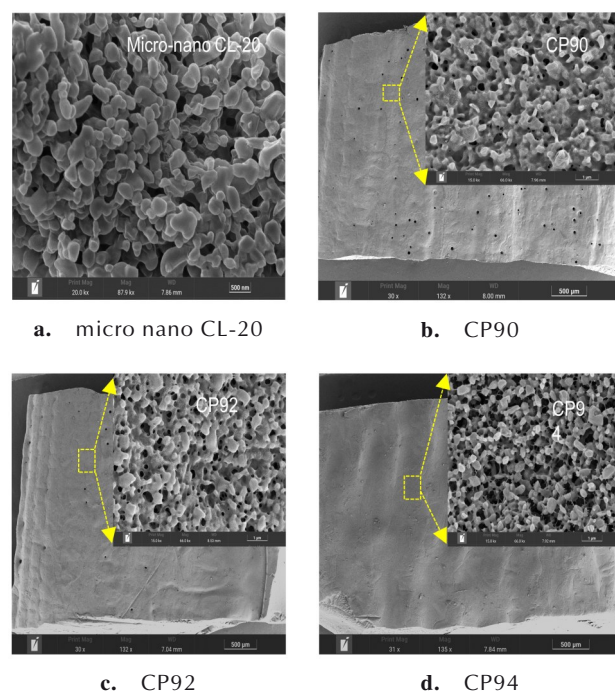


图6 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨微成型样品表面SEM图

Fig.6 Surface SEM images of molded samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

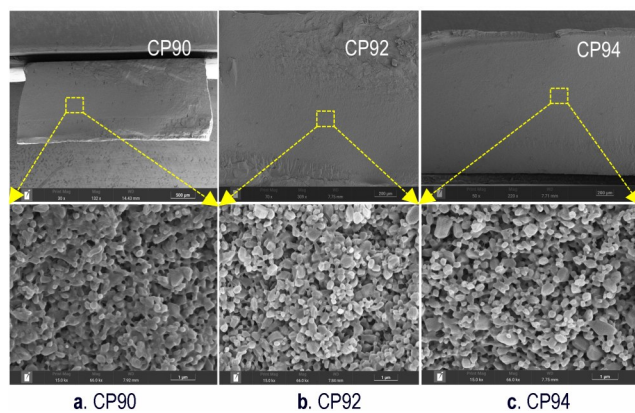


图7 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨微成型样品截面SEM图

Fig.7 Cross-sectional SEM images of molded samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

出,随着微纳CL-20颗粒固含量的增加,截面宏观大孔隙数量逐渐减少,通过放大的微观结构看出,颗粒之间的微观小孔隙数量逐渐增多。这是由于墨滴凝聚层层沉积过程中,随着悬浮型炸药油墨中微纳CL-20颗粒固含量的增大,黏结剂含量的减少,连接微纳CL-20颗粒自组装作用减弱,导致微纳颗粒之间的微观孔隙增多。

## 2.5 成型样品的 XRD 分析

为确定 CL-20 基成型样品物相及晶型变化,利用 X 射线衍射仪对打印的成型样品和微纳 CL-20 颗粒进行晶型的对比表征,表征结果如图 8 所示。

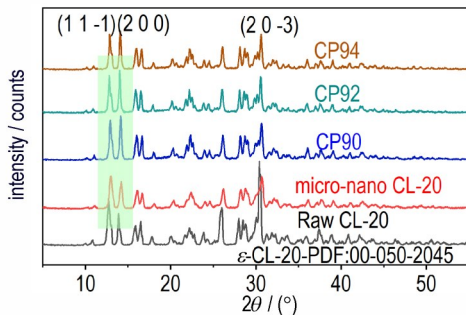


图 8 微纳 CL-20 颗粒和不同微纳 CL-20 颗粒含量的悬浮型炸药油墨成型样品的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of micro nano CL-20 particle and molded samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

如图 8 所示,微纳 CL-20 颗粒特征峰位置分别为  $12.7^\circ$ 、 $13.9^\circ$  和  $30.38^\circ$ ,对应的晶面分别为 (11-1)、(200) 和 (20-3),经过 Jade9.0 软件和 PDF-2009 数据库分析<sup>[16-17]</sup>,同时与原料 CL-20 相比,晶型未发生变化,球磨细化的微纳 CL-20 颗粒的晶型为  $\epsilon$  型。3 种不同微纳 CL-20 颗粒含量的成型样品对应的特征峰位置未发生变化,表明 CL-20 未发生晶型的转变,由于 CL-20 晶体以微纳颗粒形式存在于炸药油墨中,3D 微喷打印过程中不存在重结晶过程,因此,成型样品衍射峰的位置与原料 CL-20 特征峰的位置保持一致。然而,对于 (11-1)、(200) 2 个晶面的峰强度发生变化,可能由于晶胞内原子散射情况受到 PVA 黏结剂干涉的影响。

## 2.6 成型样品的力学性能分析

采用纳米压痕技术对不同微纳 CL-20 颗粒含量的成型样品进行力学性能测试,测试的位移-载荷曲线、弹性模量与硬度如图 9 所示。

图 9a 表示施加在成型样品表面的载荷越大,压入的位移逐步增大,随着微纳 CL-20 颗粒含量的增加,压入的位移逐渐降低,其对应的硬度逐渐增大。多层结构的力学性能主要受其微观结构特征控制,如孔隙率、晶体结构和分子间结合作用力<sup>[18]</sup>,可能随着 CL-20 晶体含量的增加,微成型表面的晶体结构影响导致硬度增加。图 9b 表示成型样品的弹性模量随着炸药油墨中微纳 CL-20 颗粒含量的增大由 5.43 GPa 降低至 1.74 GPa,可能由于微纳 CL-20 颗粒含量增大,黏结剂 PVA 减少,CL-20 颗粒与黏结剂之间物理交缠密集度降低,

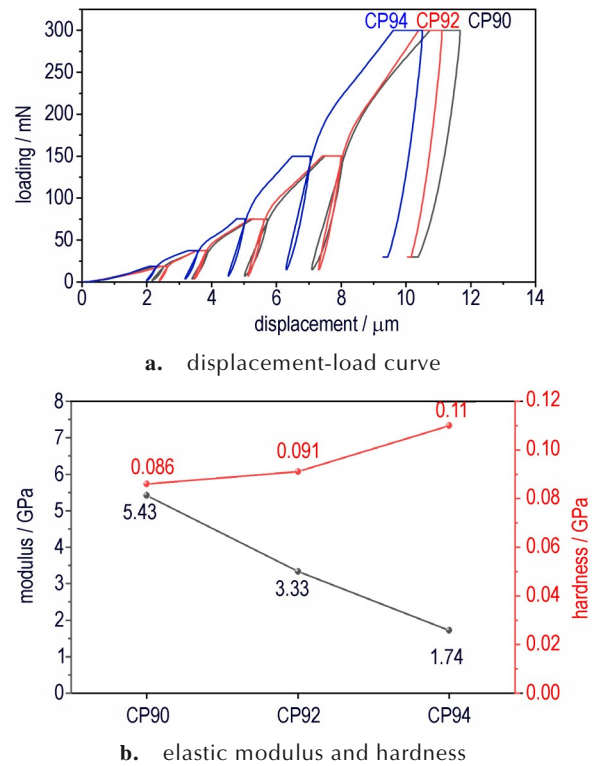


图 9 不同微纳 CL-2 颗粒含量的悬浮型炸药油墨微成型样品的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of molded samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

材料内部结合力减弱,抵抗弹性变形、塑性变形或损坏的抵抗力减弱。

## 2.7 成型样品的机械感度分析

微纳 CL-20 颗粒及成型样品的机械感度测试结果如图 10 所示,由图 10 可以看出,随着微纳 CL-20 颗粒含量的增加,成型样品的机械感度升高,撞击所需能量由 4 J 降低至 3.25 J,撞击感度提升了 0.75 J;摩擦所需能量由 240 N 降低了 128 N,摩擦感度提升了 112 N。这是由于 3D 微喷打印成型过程中,悬浮型炸药油墨中微纳 CL-20 颗粒含量对 CL-20 的晶型及颗粒粒径大小无影响,PVA 作为钝感黏结剂,主要受到 PVA 含量的影响。相较于微纳 CL-20 颗粒,固含量为 90% 的成型样品撞击感度降低了 100%,摩擦感度降低了 122%。

## 2.8 成型样品的爆速测试

在含能材料领域,密度值的大小与炸药的爆速直接相关。在炸药药柱体积及边界条件一定时,密度越大,药柱的装药量越大,相同条件下,高密度含能材料具有更高的爆速<sup>[19-20]</sup>。3D 微喷打印装药如图 11 所示,测试爆速结果如表 3 所示,不同微纳 CL-20 含量的

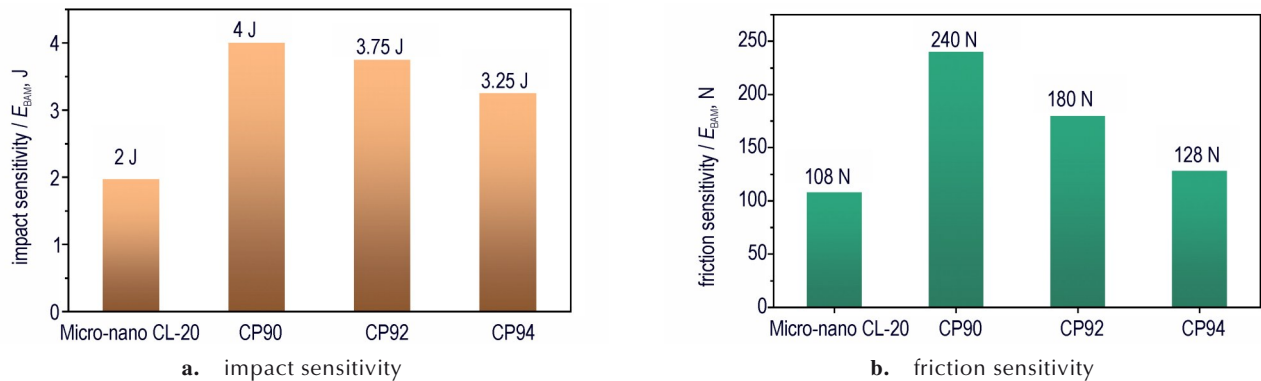


图10 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨成型样品撞击感度(a)和摩擦感度(b)

Fig.10 Impact sensitivity (a) and friction sensitivity (b) of samples with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

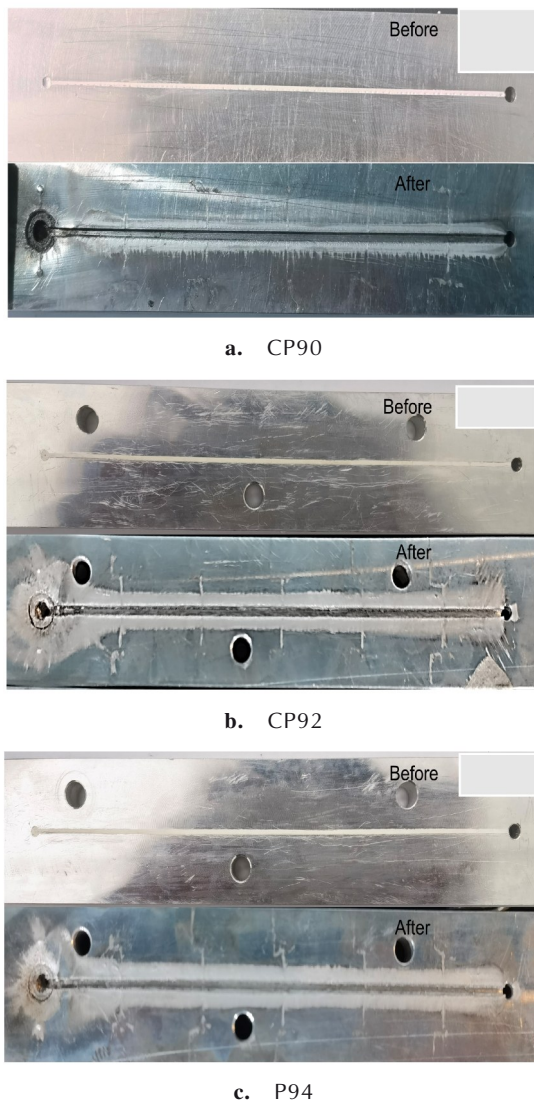


图11 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨爆速测试前后的图片

Fig.11 Diagram of detonation velocity test with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

表3 不同微纳CL-20颗粒含量的悬浮型炸药油墨爆速测试结果

Table 3 Results of detonation velocity test with different solid content of micro nano CL-20 particle suspended explosive ink

samples	$D_1$ / $m \cdot s^{-1}$	deviation / %	average detonation velocity $D_i$ / $m \cdot s^{-1}$	theoretical detonation velocity $D$ / $m \cdot s^{-1}$	bulk density / %
CP90	7694	0.08	7689	8929	86.11
	7669	-0.25			
	7702	0.18			
CP92	7673	-0.04	7676	9075	84.6
	7712	0.47			
	7643	-0.43			
CP94	7624	-0.72	7679	9231	83.2
	7722	0.55			
	7692	0.17			

Note:  $D_1$  is the instantaneous detonation velocity of the sample.

炸药油墨打印成型后CP90、CP92和CP94的爆速分别为7689、7676  $m \cdot s^{-1}$ 和7679  $m \cdot s^{-1}$ ,且每一段的瞬时爆速偏差在0.72%以内,表明无约束3D微喷成型样品密度与和微型装药密度一致。相较于CP92和CP94,炸药油墨CP90微成型药线瞬时爆速偏差相对较小,并保持在0.25%以内,表明当主体炸药与黏结剂比例为9:1时,微装药密度均匀,具有较高的装药一致性,能实现稳定传爆。

### 3 结论

设计了适用于3D微喷打印的微纳CL-20颗粒悬浮型炸药油墨,该油墨具有高度分散、长期稳定的优点。

(1)通过不同微纳 CL-20 颗粒含量设计,可以有效调控油墨的沉积厚度及沉积形貌,提高打印沉积效率;随着微纳 CL-20 颗粒含量的增大,墨滴沉积后单层沉积厚度增大,同时表面粗糙度增大。微纳 CL-20 颗粒含量的增加增大了颗粒的表面阻隔作用同时减弱了分子间结合力,导致微成型样品孔隙率增大,当微纳 CL-20 颗粒与 PVA 质量比为 9:1 时,样品的孔隙率降低至 13.81%。

(2)微纳 CL-20 颗粒在 3D 微喷打印成型过程中未发生晶型的转变,仍为  $\epsilon$  型。成型样品中微纳 CL-20 颗粒含量的增大导致 CL-20 颗粒与黏结剂之间物理交缠密集度降低,弹性模量降低。

(3)相较于微纳 CL-20 颗粒,固含量为 90% 的成型样品的撞击感度降低了 100%,摩擦感度降低了 122%。随着微纳 CL-20 颗粒含量的增大,爆速无明显变化,爆速测试的瞬时爆速偏差均在 0.72% 以内,无约束 3D 微喷成型样品密度与和微型装药密度一致且装药一致性较高。

(4)通过不同含量的微纳 CL-20 颗粒悬浮型炸药油墨设计,实现了微纳结构传爆药剂的成型密度、沉积厚度及机械感度的可控可调,为微纳米结构含能药剂的精确装药提供了前提,为 MEMS 火工品和异形含能器件微制造方面提供了较好应用的前景。

#### 参考文献:

- [1] 褚恩义, 张方, 张蕊, 等. 第四代火工品部分概念初步探讨[J]. 火工品, 2018, (1): 1-5.  
CHU En-yi, ZHANG Fang, ZHANG Rui, et al. Preliminary discussion on the concept of fourth-generation Pyrotechnic [J]. *Pyrotechnic*, 2018, (1): 1-5.
- [2] 鲍丙亮. 微尺寸起爆系统关键技术及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.  
BAO Bing-liang. Research on key technologies and applications of micro-size initiation system [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [3] 扈颖慧, 杨玉林, 林凯峰, 等. 微纳结构复合含能材料精细组装研究进展[J]. 含能材料, 2020, 43(6): 725-738.  
HU Ying-hui, YANG Yu-lin, LIN Kai-feng, et al. Research progress in fine assembly of micro/nano structure composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 43(6): 725-738.
- [4] 刘毅, 郑保辉, 李显寅, 等. CL-20 基炸药墨水直写沉积规律含能材料[J]. 含能材料, 2017, 25(9): 738-744.  
LIU Yi, ZHENG Bao-hui, LI Xian-yan, etc. CL-20 based explosive ink direct writing deposition law energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 738-744.
- [5] 朱自强, 陈瑾, 谯志强, 等. CL-20 基直写炸药油墨的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 235-238.  
ZU Zi-qiang, CHEN Jin, QIAO Zhi-qiang, etc. Preparation and characterization of CL-20 based direct writing explosive ink [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 235-238.
- [6] WANG Dun-ju; ZHENG Bao-hui, GUO Chang-ping. Formulation and performance of functional submicro CL-20-based energetic polymer composite ink for direct-write assembly [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(113): 112325-112331.
- [7] IHNEN A C, PETROCK A M, CHOU T, et al. Crystal morphology variation in inkjet-printed organic materials [J]. *Applied surface science*, 2011, 258(2): 827-833.
- [8] 徐传豪. 微纳结构含能复合物的喷墨打印成型及应用基础研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.  
XU Chuan-hao. Basic research on inkjet printing and application of micro-nano structured energetic composites [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [9] XU C, AN C, LONG Y, et al. Inkjet printing of energetic composites with high density [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(63): 35863-35869.
- [10] IHNEN A C, PETROCK A M, CHOU T, et al. Organic nanocomposite structure tailored by controlling droplet coalescence during inkjet printing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4691-4699.
- [11] LI C, LIU S, XIE Z, et al. Design and fabrication of CL-20-based composites with an ordered close-packing structure by inkjet printing [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 639: 128331.
- [12] PAN B, DANG L, WANG Z, et al. Preparation, crystal structure and solution-mediated phase transformation of a novel solid-state form of CL-20 [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(11): 1553-1563.
- [13] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备及晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 352-368.  
FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Preparation and crystal research progress of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352-368.
- [14] 国家技术监督局. GB/T 33523.6-2017: 产品几何技术规范(GPS) 表面结构 区域法 第 6 部分: 表面结构测量方法的分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [15] 李明, 蓝林刚, 庞海燕, 等. 基于纳米压痕方式测定 PBX 的弹性模量[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 101-104.  
LI Ming, LAN Lin-gang, PANG Hai-yan, et al. Determination of elastic modulus of PBX based on nano-indentation method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 101-104.
- [16] LI Q, AN C, HAN X, et al. CL-20 based explosive ink of emulsion binder system for direct ink writing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 533-537.
- [17] 牛诗尧, 高红旭, 曲文刚, 李娜, 赵凤起.  $\epsilon$ -CL-20 转晶抑制技术研究进展[J]. 固体火箭技术, 2018, 041(001): 35-40.  
NIU Shi-yao, GAO Hong-xu, QU Wen-gang, Li Na, ZHAO Feng-qi. Research progress of  $\epsilon$ -CL-20 crystal conversion inhibition technology [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 041(001): 35-40.
- [18] 王志强, 张浩斌, 刘渝, 等. 不同晶体特性 CL-20 热晶变规律与动力学[J]. 含能材料, 2023, 31(2): 142-151.  
WANG Zhi-qiang, ZHANG Hao-bin, LIU Yu, et al. Thermal crystallization and kinetics of CL-20 with different crystal prop-



- erties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2): 142-151.
- [19] CHEN Z, BRANDON N. Inkjet printing and nanoindentation of porous alumina multilayers [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8316-8324.
- [20] WANG D, GAO C, WANG R, et al. Additive manufacturing and combustion performance of CL-20 composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(7): 2836-2845.

### 3D Microjet Printing and Properties of Micro-nano CL-20 Particle Suspended Explosive Ink

LI Chun-yan<sup>1,2</sup>, CHEN Jiao<sup>1,2</sup>, AN Chong-wei<sup>1</sup>, YE Bao-yun<sup>1</sup>, WANG Jing-yu<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Department of Environmental and Safety Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of crystal transformation and low forming efficiency of the main explosive in hexanitro-hexaazaisowurtzitan (CL-20) based all-liquid explosive ink micro-jet printing, suspension explosive ink compatible with 3D micro-jet printing was designed and prepared by using polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution as colloidal suspension and micro-nano CL-20 particles as suspension particles. 3D micro-jet technology was used for printing the explosive ink. The properties of the samples were characterized by densitometer, laser confocal microscope, scanning electron microscope, X-ray diffractometer and nano-indentation instrument, respectively. The impact sensitivity, friction sensitivity, and detonation velocity of the samples were also tested, which was used for the study of the relationship between the content of CL-20 and the properties of micro-detonation agent. The results showed that the "coffee ring" phenomenon became more obvious with the increasing content of micro-nano CL-20 particles in the explosive ink, and the thickness of the single layer deposition of the powder line became thicker, while the density decreased gradually. The main explosive CL-20 exhibited no crystal transformation in the 3D microjet printing process and was  $\epsilon$  type. When the ratio of micro-nano CL-20 particles to binder was 9:1, the measured density of the sample was  $1.638 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (86.19% TMD), and the elastic modulus was 5.43 GPa. The impact sensitivity, friction sensitivity and detonation velocity were 4 J, 240 N and  $7689 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectively, showing better safety performance and micro-scale detonation transmission ability.

**Key words:** micro-nano CL-20 particles; suspended explosive ink; 3D microjet printing; crystal type

**CLC number:** TJ55; TQ56

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023044

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22275170)

(责编: 王馨逸)