文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

HMX基O/W型悬浮油墨的喷墨打印成型及性能

闫晓虹[1],徐传豪[1],李千兵[2],牛 康[1],高 磊[1],安崇伟[1],王晶禹[1]

(1.中北大学环境与安全工程学院,山西 太原 030051;2.江西新余国科科技股份有限公司,江西 新余 338018)

摘 要: 为探究乳液型炸药油墨与喷墨打印工艺结合的可行性,设计了以氟碳树脂(FEVE)的乙酸乙酯溶液为油相,聚乙烯醇(PVA)水溶液为水相的水包油(O/W)型双组分黏结剂体系,并选用微纳米HMX为主体炸药,制备O/W悬浮型炸药油墨进行了喷墨打印。采用电子密度测试仪、激光共聚焦显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、纳米压痕仪、同步热分析TG-DSC、撞击和摩擦感度测试仪对喷墨打印成型样品的密度、形貌、力学性能、热安全性能、撞击感度和摩擦感度进行了表征,对喷墨打印成型样品的爆速和临界尺寸进行了测试。结果表明:喷墨打印成型样品表面较平整,线平均粗糙度为7.346 μm,且内部颗粒分布紧实,内部的HMX未转晶,热稳定性及力学性能较好。样品的实测密度为1.5326 g·cm^{-1}(83%TMD);样品的撞击能为7 J,摩擦荷重为144 N,截面尺寸1 mm×1mm打印样品的爆速为7076 m·s^{-1}和临界尺寸为1 mm×0.087 mm,具有优异的安全性能和微尺度爆轰性能。

关键词: 水包油型黏结剂体系;炸药油墨;微纳米HMX;喷墨打印;微尺度爆轰

中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2024040

0 引 言

随着新型武器的发展,火工品向着新方向不断革新迈进[1]。在这种趋势下,对于火工品核心动力源泉的火工药剂而言,也需要不断提升自身能力来为火工品的层级跃升提供支撑,尤其是以猛炸药作为核心组分的微传爆药剂。事实上,为应对这种挑战,相关研究学者提出了以微纳米药剂与增材制造技术相结合的研发模式来解决微传爆药剂的微尺度释能问题及微尺度装药问题[2]。具体思路采用油墨化策略来改变微纳米药剂的离散状态,并且在此基础上借助微直写[3]、微喷墨[4]、微喷雾[5]等路径实现药剂在微尺度下的靶向性组装。在这一思路中,拥有优异化学反应动力学特性的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)成为了研究者们的新研究对象,其微米尺度的爆轰临界尺寸、瞩目的爆轰传播速度都在展示着其不俗的微尺度传爆能力[6]。然而,CL-20尽管拥有了如此亮点,其居高不下的成本问题、较弱的外界刺激耐受力仍然制约着其在微传爆药剂领域中扮演更为关键的角色[7]。

为了改善CL-20的安全性问题,聂福德等[8]尝试引入高钝感特征的1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)作为搭档筑出CL-20-TATB复合装药结构,通过“材料组合+物理结构重构”的思路实现了原有体系机械感度的有效降低,为含能材料与3D打印融合发展提供了一种新路径;但值得注意的是,惰性炸药自身反应动力学偏弱,这就使得研究者们需要进一步关注其潜在的微尺度爆轰能力问题,这一点在3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)/环三亚甲基三硝胺(RDX)炸药油墨的研究中得到了证实,具体体现在仅仅10%RDX的引入就使得爆轰临界尺寸提升了45.7%[9]。另一方面,为了寻找出合适的CL-20替代物,季戊四醇四硝酸酯(PETN)、DNTF等作为主体炸药相继被引入到微传爆药剂中,它们也表现出优异的微尺度爆轰传递能力,但是PETN自身的高热敏感性、DNTF的高冲击波响应特性仍然难以满足安全性需求[4,10]。总体而言,综合性能较好的环四亚甲基四硝

收稿日期: 2024-01-28;**修回日期:** 2024-03-07

网络出版日期: 2024-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(22275170,22105184)

作者简介: 闫晓虹(1997-),女,硕士研究生,主要从事含能材料3D打印研究。e-mail:752766759@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: 闫晓虹,徐传豪,李千兵,等. HMX基O/W型悬浮油墨的喷墨打印成型及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024040.

YAN Xiao-hong,XU Chuan-hao,LI Qian-bing,et al. Inkjet Printing Molding and Properties of HMX-based O/W Type Suspension Ink[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024040.

胺(HMX)炸药,拥有着较为可观的能量密度及感度[11-13],如将其作为主体炸药用于微传爆药剂,理论上能够在满足微尺度释能要求的情况下兼顾一定的安全性要求,对于微传爆药剂的系列化发展意义重大。因此,如何实现HMX药剂的油墨化集成成为该研究面临的首要问题。

从组分上看,炸药油墨由主体药剂和黏结剂体系组成,其中黏结剂体系作为重要核心物质,起到保障安全性和力学性能的作用。从成分上看,黏结剂体系可进一步细分为黏结剂、溶剂和功能助剂。通常而言,黏结剂主要由二元高分子材料组成,在两种材料的协同作用下使得炸药油墨拥有更好的力学性能,这一点已在美国的EDF系列炸药油墨[14]的迭代研究中得到证实。此后,为进一步推动炸药油墨的发展,中北大学安崇伟团队[15-17]引入了乳液型黏结体系概念,通过乳液组合策略破解了二元高分子材料在组合过程中因物理、化学性质差异所带来的不兼容问题,并且在微笔直写型炸药油墨中进行了良好的实验验证;但遗憾的是这种思路并未在拥有高精度特征的喷墨打印工艺中得到尝试。事实上,喷墨打印工艺在微装药优势明显,这得益于其皮升至纳升的墨滴体积和跨越微米至毫米的打印尺度[18],基本能够应对火工品革新所带来的尺寸挑战。将乳液型炸药油墨模式与喷墨打印工艺结合,用于实现HMX基微传爆药剂的粉体集成、微尺寸组装。

基于此,本研究中以微纳米HMX为主体炸药,聚乙烯醇(PVA)/H_2O为水相、氟碳树脂(PEVE)/乙酸乙酯为油相、司班80和吐温80为表面活性剂,设计并制备出了HMX基O/W乳液型悬浮炸药油墨,并将其与喷墨打印工艺相结合,实现了炸药油墨的定向化组装成型,并对所得成型样品的形貌、感度、微尺寸传爆能力等进行了测试和表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

材料:原料HMX,工业级,中国兵器工业集团805厂;聚乙烯醇1788型(PVA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,实验室自制;氟碳树脂,远成塑化有限公司;乙酸乙酯,分析纯,天津光复精细化工研究所;油酸山梨醇酯(司班80),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚山梨酯-80(吐温80),分析纯,天津大茂化学试剂厂;氧化锆珠,直径0.1 mm,长沙米淇仪器设备有限公司。

仪器: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,Nordson EFD公司;纳米压痕仪,布鲁克HYSITRON TI980,berkovich金刚石压头,美国Hysitron公司;同步热分析TG-DSC,德国耐驰;MZ-220SD电子密度测试仪,深圳市力达信仪器有限公司;MIRALMS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;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 实验过程

1.2.1 微纳HMX的制备

机械球磨法制备微纳米HMX颗粒:称取10 g原料HMX、200 g氧化锆珠、无水乙醇和蒸馏水各50 mL,依次将原料HMX、氧化锆珠、无水乙醇和蒸馏水置于球磨罐中。机械球磨机的转速设为720 r·min^{-1},顺时针和逆时针旋转4 h后,获得HMX悬浮液。将悬浮液进行真空抽滤后,得到HMX湿料,经过洗涤、过滤、冷冻干燥8 h后,得到微纳米HMX。

1.2.2 黏结剂体系的制备

黏结剂体系选用PVA水溶液为水相,氟碳树脂(FEVE)的乙酸乙酯溶液为油相,司班80和吐温80为复合表面活性剂。称取2 g质量分数为12%的PVA粘稠液溶于3.8 g去离子水中,并通过磁力搅拌器搅拌30 min(转速设置为450 r·min^{-1},温度为50 ℃)。搅拌30 min后,将质量分数2%的表面活性剂司班80和吐温80按质量比9∶1加入水相中;另取0.06 g FEVE溶于2.2 g乙酸乙酯中。待两者均搅拌均匀后,将油相倒入水相中,并在磁力搅拌器上搅拌30 min,得到黏结剂体系。

1.2.3 O/W悬浮液油墨的制备及打印成型

将2.7 g微纳米HMX加入到O/W预乳液中,用磁力搅拌器超声分散30 min,配制成炸药含量为90%的悬浮型油墨。将配制好的悬浮型炸药油墨装到喷嘴直径为100 μm的打印料筒中,通过计算机控制系统编制的打印程序,将油墨打印沉积在加热平台的玻璃板上,如图1所示。打印的工艺参数设置为:进气压0.18 MPa、基板温度56 ℃和平台运行速度10 mm·s^{-1},循环5 ms,脉冲宽度0.27 ms,脉冲行程47%。

1.3 成型样品的性能表征

表面形貌:采用激光共聚焦显微镜对成型样品的表面轮廓进行表征;采用MIRA3-LMH扫描电镜SEM

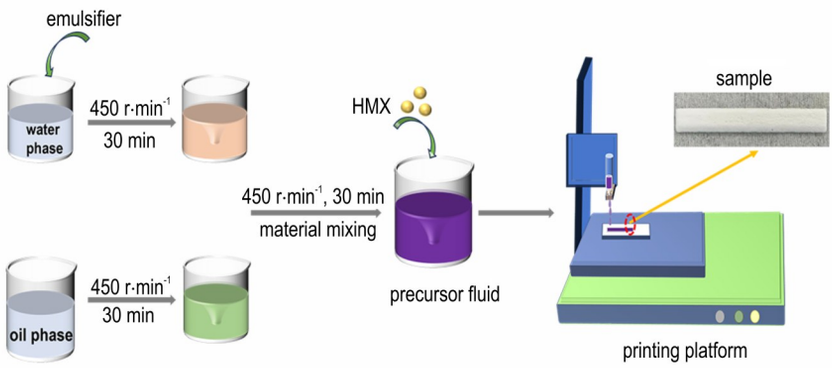


图1 预乳液和炸药油墨制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of pre-emulsion and dynamite inks

(捷克Tescan公司)对3D微喷打印成型样品的表面和截面进行微观形貌表征。

晶型测试:采用XRD表征微纳米HMX和成型样品中主体炸药的晶型,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°,样品2θ范围为5°~55°。

力学性能:采用TI 980型(德国Bruker公司)纳米压痕仪在室温下测量样品的力学性能,测试方法为:将HMX基O/W型悬浮炸药油墨喷墨打印成10 mm×10 mm×5 mm的长方体;测试最大载荷为100 mN,分5段,每段测试加载-保载-卸载时间为5-2-5 s,测试的漂移速率为0.05 nm·s^{-1}。

热安全性能:采用STA449F3型TG-DSC(德国耐驰公司)对微纳米HMX和成型样品的热分解特性进行了表征,测试条件:样品量:20 mg,升温速率:10 ℃·min^{-1}。

机械性能:采用BFH-12型BAM撞击感度仪测试原料HMX、微纳米HMX和成型样品的撞击感度。测试条件:试验药量:(10±1) mm^3,试验环境温度:(20±5) ℃;试验相对湿度:≤80%,落锤质量1 kg。采用FSKM10型摩擦感度测试仪测试原料HMX、微纳米HMX和成型样品的摩擦感度。测试条件:试验药量:(5±1) mm^3,试验环境温度:(20±5) ℃;试验相对湿度:≤80%,每组5发。

样品密度:采用MZ-220SD型电子密度测试仪对成型样品的密度进行测试,测试条件:取0.03 g试样测试5次,取5次所测数值的平均值为样品的实测密度。

爆速测试:通过喷墨打印将HMX基O/W型悬浮炸药油墨层层沉积在凹槽长为170 mm,宽1 mm,深1 mm的铝板中,待油墨固化成型后,采用电信号探针法[19]测试打印样品的爆速;测试装置原理图见图2。

临界尺寸测试:通过喷墨打印将HMX基O/W型悬浮炸药油墨层层沉积在楔形凹槽长100 mm,宽1 mm,起始端深度为3 mm的铝板中;根据楔形装药法[20],测试打印样品的爆轰临界尺寸,测试装置原理图见图3。

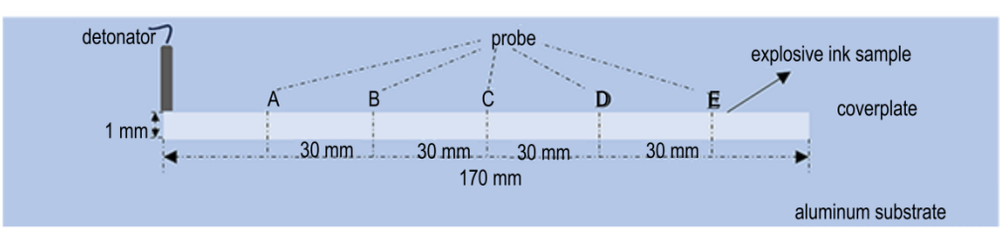


图2 爆速测试装置原理图

Fig.2 Principle diagram of detonation velocity test device

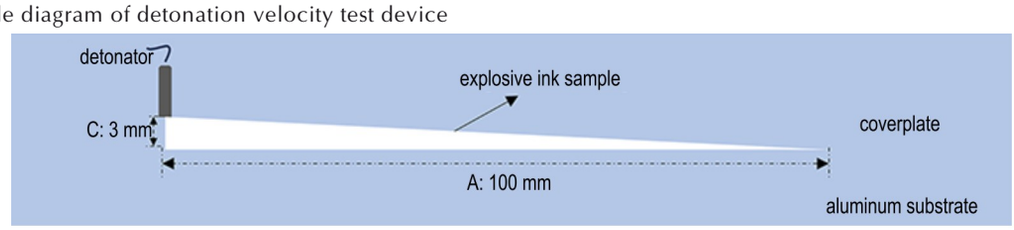


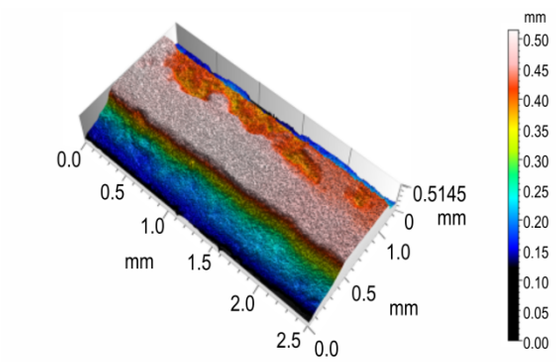
图3 临界尺寸测试装置原理图

Fig.3 Schematic diagram of the critical size test device

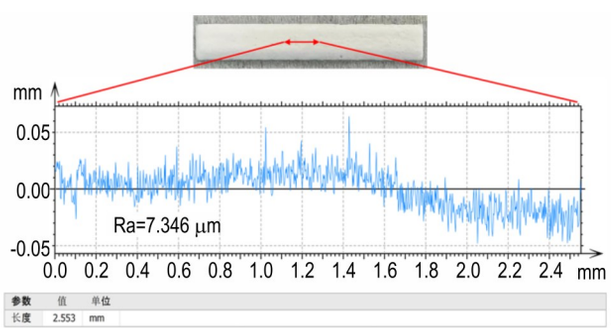
2 结果与讨论

2.1 成型样品的形貌表征

利用喷墨打印技术将含能油墨打印沉积在玻璃板上,并使用激光共聚焦显微镜拍摄成型样品的表面三维轮廓,结果如图4a;后经校平,去掉外表层,获取成型样品线粗糙度,结果如图4b所示。



a. 3D contour map of the formed sample



b. roughness of the formed sample

图4 成型样品的3D轮廓图及粗糙度

Fig.4 3D profile and roughness of the formed sample

由图4a可知,成型样品的表面略有塌陷,但高度差在0.05 mm之间,平面度较好。三维轮廓中出现塌陷是由于炸药分散在O/W型乳液的网状结构中,含能油墨在气压的挤压下通过喷嘴喷出,最终油墨墨滴会在加热平台的玻璃板上沉积,其由点成线,线成面,再经层层堆叠得到立体结构。随着打印过程中油墨的层层堆积,炸药颗粒大量聚集在墨滴中心,在打印参数不变的情况下,相邻墨滴间的间隙不断重合,打印的线条就会出现高度差,即三维轮廓中的塌陷现象;另外,O/W型油墨在打印过程中会出现固化不及时的情况,油墨会在玻璃板上流动,随着逐层打印,在加热平台温度一定的情况下,成型样品每层的受热程度都不同,导致样品的每层固化速率不同,打印样品会出现表面塌陷和孔隙,进而出现细微高度差。根据图4b测试结果可知,样品的线平均粗糙度为7.346 μm,表明样品表面较光滑,即线成面时各线条间的波距很小。

利用SEM扫描电镜对原料HMX、细化HMX及成型样品的微观结构进行了表征,结果如图5所示。由图5a可知,原料HMX为微米级,大部分呈带棱角的梭形;图5b为细化后的HMX,颗粒为纳米级的,且颗粒圆润,无明显的棱角;图5c和图5d分别为成型样品的表面和截面的微观结构图。从图5c可以看出,成型样品的表面较平整光滑,无明显的孔洞。图5c右上角的微观结构图可以看出,颗粒之间的缝隙较小,排列分布紧实,颗粒比细化后的HMX略大,这是因为黏结剂和表面活性剂的加入促使部分炸药颗粒发生了团聚[21]。从图5d可以看出,样品的截面上存在细微的孔洞和颗粒分布松散的情况。出现这种现象的原因可能是,当油墨逐层喷出堆积在玻璃板上时,加热平台在成型样品每层的导热速率不同,从而导致下层样品出现疏松的现象。

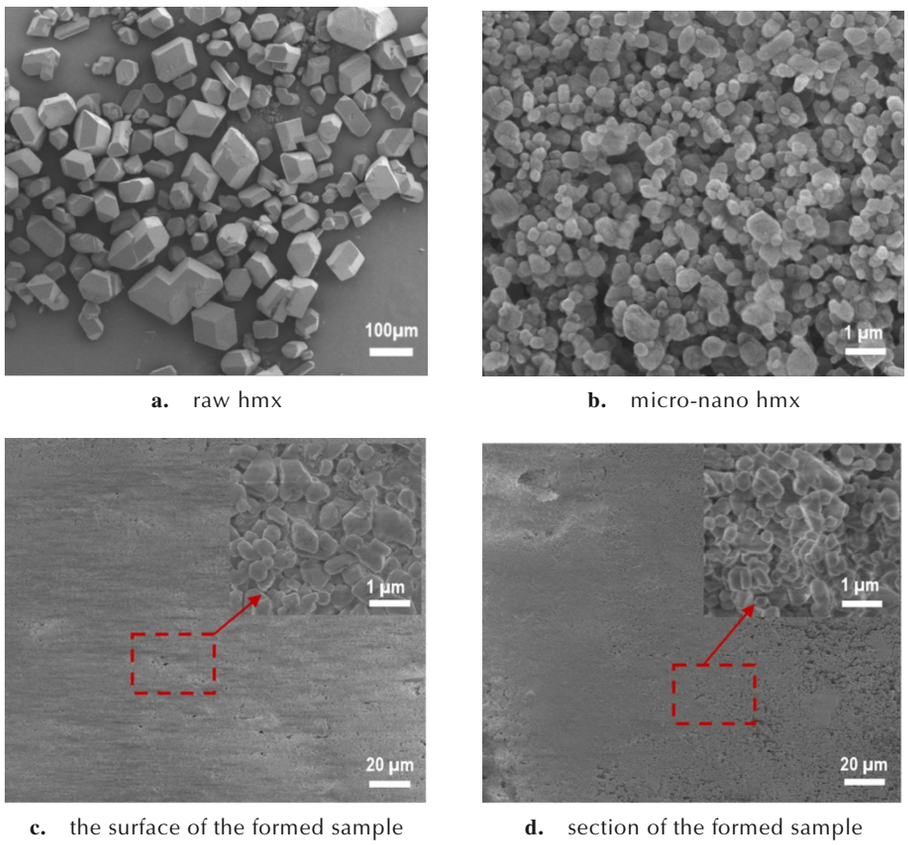
2.2 成型样品的XRD分析

为确定机械球磨和喷墨打印过程中HMX是否会发生转晶,利用X射线衍射仪对球磨后的微纳米HMX和打印的成型样品的晶型进行了表征,结果如图6所示。

由图6的XRD测试结果可知,球磨后的微纳米HMX和成型样品均在衍射角为20.3°,23°,26°和31.8°处出现四个较强的衍射峰,与原料HMX基本保持一致,表明HMX未发生转晶。从图6中可知,原料的衍射峰强度比细化和成型样品的强,这是因为在冲击能的作用下,原料HMX被冲击粉碎,颗粒尺寸变小,晶面的衍射强度变小,衍射峰强度也逐渐减弱[22]。成型样品的峰强度比微纳米HMX强,这是因为油墨中加入的黏结剂和表面活性剂,新物质的加入改变了原子的数量,原子数目变多时,晶格产生缺陷或空位,影响峰的强度。

2.3 样品的力学性能分析

炸药在外部载荷作用下,会受到细微损伤,使炸药力学性能降低,进而影响炸药的安全性等[23]。为了研究成型样品的力学性能,采用纳米压痕仪测量样品的载荷-位移曲线,样品是以微纳米HMX为主体炸药与PVA/FEVE双组分黏结剂按质量比为90∶10制备HMX基成型样品,测试结果如图7所示,图7结果经Agilent NanoSuit软件[5]拟合计算可得成型样品的平均弹性模量为1.2 GPa。



a. raw hmx **b.** micro-nano hmx

c. the surface of the formed sample **d.** section of the formed sample

图5 原料HMX、微纳米HMX、成型样品的表面及截面形貌图

Fig.5 Morphology of raw material HMX, micro-nano HMX, surface and cross section of the formed sample

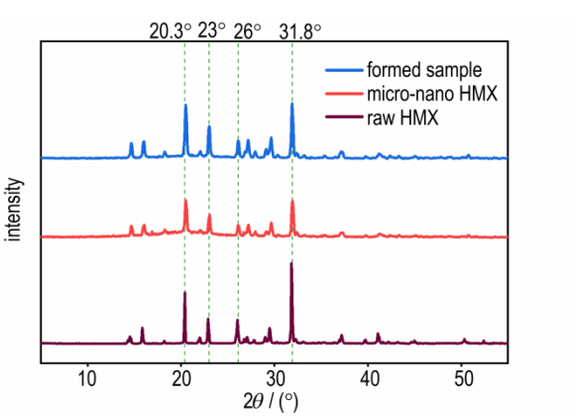


图6 原料HMX、球磨后的微纳HMX和成型样品的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of raw material HMX, micro-nano HMX after ball milling, and formed sample

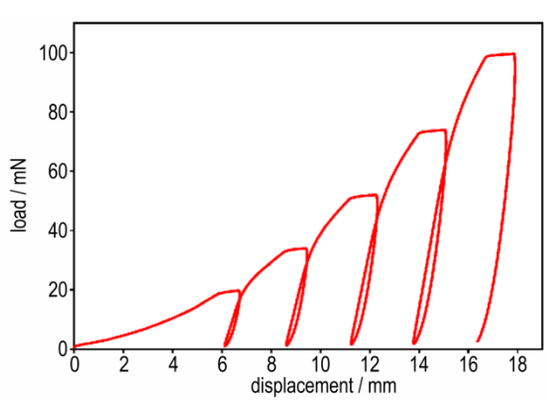


图7 成型样品的载荷-位移曲线

Fig.7 Load-displacement curve of formed sample

弹性模量是表征力学性能的重要指标，它可以反映材料各组分间的作用力强弱[24]。Thompson等[25]曾以200微米HMX为主体炸药与Estane 5703黏结剂按质量比为95∶5制备PBX炸药样品，并测得其室温下的弹性模量为0.68 GPa。本研究中以对比成型样品与文献样品的弹性模量数据可以看出，利用悬浮型油墨进行喷墨打印成型样品的力学性能更好。分析原因有3点：一是因为主体炸药HMX的粒径越小，比表面积越大，刚性就越大，其弹性模量也会随之增大；二是黏结剂含量越多，可以降低HMX颗粒间的摩擦阻力，从而使样品具有更好的弹性模量。三是双组分黏结剂PVA和FEVE同时交联在炸药颗粒周围，PVA分子中的羟基与FEVE分子中的羧基接触时发生了氢键作用，形成聚合物的交联结构提高其力学性能，但是为满足炸药在不同使用环境下的力学响应，其力学性能还需进

一步增强。

2.4 热安全性能

利用同步热分析TG-DSC对球磨后的微纳米HMX和成型样品的热分解特性进行了表征,结果如图8和图9所示。图8为升温速率10 ℃·min^{-1}的条件下细化HMX和成型样品的DSC曲线。由图8可知,球磨后的微纳HMX和成型样品的反应过程均出现了一个吸热峰和一个放热峰。吸热峰的峰值温度分别为211.18 ℃和201.99 ℃,二者出现微小吸热可能是HMX出现了转晶(β至δ)[26]。微纳米HMX和成型样品放热峰的峰值温度分别为287.87 ℃、286.05 ℃,该放热现象是HMX分解所致,两者相差1.82 ℃,温度变化较小,表明黏结剂体系的加入对HMX热分解的影响微乎其微,其热稳定性较好。图9为成型样品的TG-DTG曲线图,由图9可以看出成型样品的热分解分为3个阶段:第1阶段为30 ℃至245 ℃,此时样品分解了2.33%;第2阶段为245 ℃至292 ℃,该阶段样品分解速率加快,至245 ℃时基本分解完毕,质量损失约为94.1%;第3阶段为245 ℃至405℃ ,样品中的剩余物质继续缓慢分解直至结束。图9的DTG曲线在285 ℃时出现唯一的尖锐吸收峰,表明此温度下样品有最大的分解速率且分解十分剧烈。

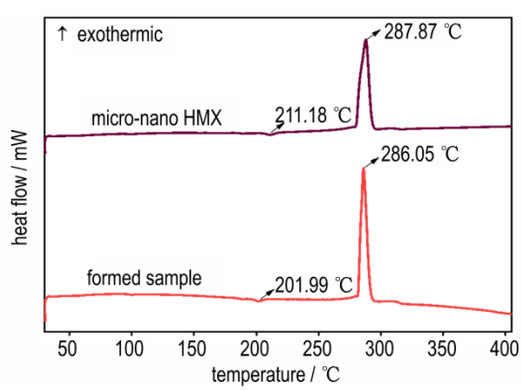


图8 微纳米HMX和成型样品的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of micro-nano HMX and forned sample

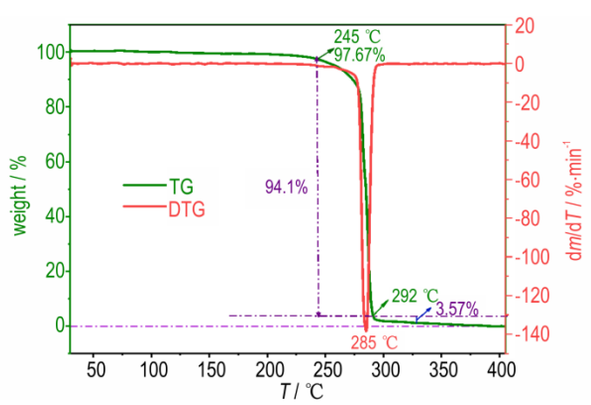


图9 成型样品的TG-DTG曲线

Fig.9 TG-DTG curves of formed sample

2.5 成型样品的机械感度

分别采用BAM落锤、BAM摩擦测试仪测试了原料HMX、微纳米HMX和HMX基油墨成型样品的撞击感度和摩擦感度,测试结果如图10所示。

由图10可以看出,原料HMX、微纳米HMX及打印成型样品的撞击能和摩擦荷重呈阶梯形升高,能量与荷重的升高表明感度在降低,而感度的降低很大程度上提高了炸药在运输及使用等安全性。对于球磨细化后的HMX,因为炸药粒径变小,撞击感度和摩擦感度降低了60%和18.5%。这是由于原料HMX颗粒棱角分明,粒度分布不均匀,在受到外界刺激时,炸药颗粒之间棱角会互相摩擦,在炸药内部形成更多的“热点”[27],极易引起爆炸反应。而球磨细化后的HMX颗粒较圆润,且粒径相对分布均匀,因此“热点”的形成率较低。图10的测试结果表明相比于原材料,喷墨成型样品的撞击感度和摩擦感度降低了86.7%和33.3%;与细化后的HMX相比,喷墨成型样品的撞击感度和摩擦感度降低了16.7%和12.5%。这是由于3D微喷打印成型过程中,油墨成型的样品中,HMX颗粒被黏结剂体系连接在一起,黏结剂体系中的FEVE含有氟乙烯基团,有高耐久性,当其固化成膜附着在HMX颗粒上后,HMX颗粒会有较高的耐磨性和抗冲击性[28]。此外,相关文献表明原料CL-20的撞击能和摩擦荷重分别为2 J、72 N,细化后CL-20的撞击能和摩擦荷重为3 J、128 N[16],与图10中原料及细化HMX的感度数据进行对比发现,HMX的安全性能优于CL-20。

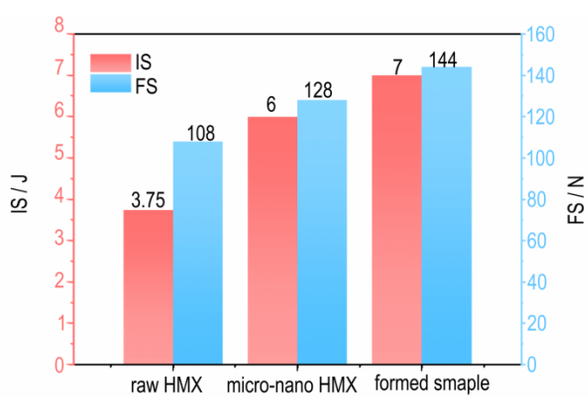


图10 原料HMX、微纳米HMX和成型样品的撞击感度和摩擦感度

Fig.10 Impact sensitivity and friction sensitivity of raw material HMX, micro-nano HMX and formed sample

2.6 成型样品的爆速测试

传爆药应有足够的起爆能力，才能可靠地引爆后续装药。爆速作为衡量起爆能力的重要指标，其数值大小需达到一定的要求。而爆速与装药直径、密度、粒度、起爆条件有关，在其他条件一定的情况下，装药密度对爆速有着重要的影响。经Explo5软件[29]计算可得，打印样品的理论密度为1.8417 g·cm^{-1}，而采用电子密度测试仪所测打印样品的实际密度为1.5326 g·cm^{-1}，对比两数值可知，打印样品的实测密度可达到理论密度的83%。将油墨打印成型样品沉积在铝板凹槽内，对HMX基成型样品的爆速进行测试，爆速测试前后铝板的变化如图11所示，测试结果如表1所示。

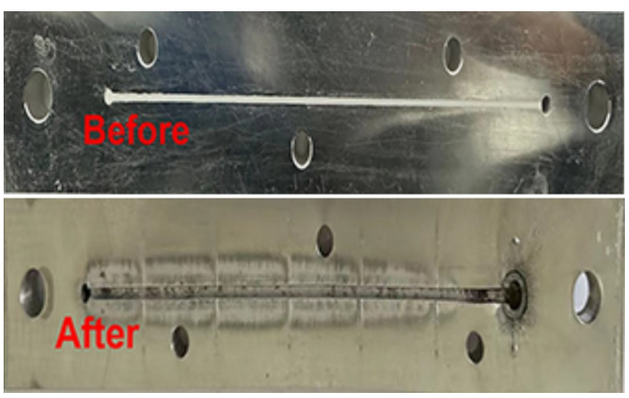


图11 爆速测试前后铝板的光学图片

Fig.11 Optical pictures of aluminum plate before and after detonation velocity test

表1 成型样品的爆速测试

Table 1 Detonation velocity test of formed sample

D_1 / m·s^{-1}	deviation / %	average detonation velocity / m·s^{-1}	theoretical detonation rate / m·s^{-1}
7101	0.2		
7105	−0.3	7076	8842
7114	0.1		

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

根据表1测试结果可以看出，炸药油墨打印成型样品的爆速为7076 m·s^{-1}，达到理论爆速的80%，且3个瞬时爆速偏差均在0.3以内，表明爆速的离散程度很小，密度和装药密度基本一致。图11中铝板凹槽在爆炸后有明显的拓宽现象，且整个凹槽的拓宽大小相同，未出现中断现象，表明成型样品可以在微尺寸装药中可以实现稳定起爆，这与表1中的测试数据相互佐证。

2.7 成型样品的爆轰临界尺寸

临界尺寸是衡量炸药爆轰成长性能的重要指标之一。通过喷墨打印将HMX悬浮油墨沉积到楔形槽（长100 mm，宽1 mm，起始端的深度为3 mm，斜率0.03），待其固化成型后，测试其爆轰临界尺寸，爆轰临界尺寸测试前后铝板的变化如图12所示。

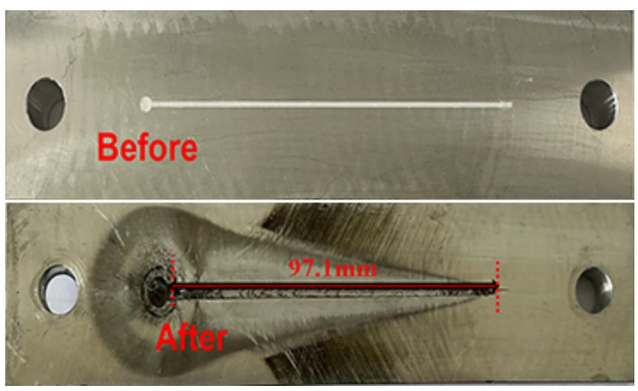


图12 临界尺寸测试前后铝板的光学图片

Fig.12 Optical pictures of aluminum plate before and after critical dimension test

由图12可知，成型样品由雷管引爆后，装药凹槽有明显的拓宽和变形。但凹槽的拓宽和变形程度随着凹槽深度的减小而逐渐减小，表明爆轰能量在爆轰传播过程中不断衰减。不同凹槽深度处的爆炸痕迹虽然不同，但没有急剧变化，说明HMX悬浮型油墨在微尺寸装药中可以稳定传爆。

使用游标卡尺测量铝基板上炸痕的长度，可得HMX油墨成型样品的炸痕长度为97.1 mm。通过公式(1)计算得到爆轰临界尺寸[30]。

$$d_c = \frac{C}{A} \times (A - B) \tag{1}$$

式中，A为凹槽长度，mm，B为爆轰后的爆轰长度，mm，C为起爆部位的深度，mm。已知A、B、C分别为100 mm，97.1 mm，3 mm，由式(1)可得爆轰的临界尺寸为1 mm×0.087 mm。这表明HMX基成型样品能在1 mm×0.087 mm以上的微尺寸结构中稳定传爆。

3 结 论

(1)设计了以微纳米HMX为主体炸药且适用于3D微喷打印的O/W悬浮型炸药油墨，并且利用喷墨打印技术制备了成型样品。样品表面较平整，线平均粗糙度为7.346 μm，内部颗粒分布紧实，并且HMX未出现转晶。

(2)与微纳米HMX相比，成型样品的热分解峰值温度的变化较小，温差在1.5 ℃以内，这表明成型样品

的热稳定性及黏结剂与主体炸药的相容性较好;打印样品的弹性模量为1.2 GPa,力学性能较好,但是考虑其在火工品中的微装药应用,该力学性能还需进一步增强。

(3)成型样品的撞击能、摩擦能分别为7 J和144 N,与原材料相比分别增加了3.25 J和36 N,撞击感度和摩擦感度降低了86.7%和33.3%;与微纳米HMX相比分别增加了1 J和16 N,撞击感度和摩擦感度降低了16.7%和12.5%,表明成型样品具有优异的安全性能;HMX悬浮型炸药油墨成型样品的爆速为7076 $m\cdot s^{-1}$,达到理论爆速的80%,临界尺寸为1 mm×0.087 mm,说明其在满足微尺度释能要求的情况下也兼顾了一定的安全性要求。

参考文献:

[1] 褚恩义, 陈建华, 张蕾, 等. 火工品的基础问题及技术发展[J]. 含能材料, 2023, 31(6): 527-530.
CHU En-yi,CHEN Jian-hua,ZHANG Lei, et al. Basic problems and technical development of initiating explosive devices[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2023, 31(6): 527-530.

[2] 聂福德, 王军. 含能材料与3D打印融合发展的思考[J]. 含能材料, 2022, 30(9): 874-876.
NIE Fu-de, WANG Jun. Thoughts on the integration and development of energetic materials and 3D printing[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2022, 30(9): 874-876.

[3] 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.
ZHU Zi-qiang, CHEN Jin, QIAO Zhi-qiang, et al. Preparation and characterization of CL-20-based direct writing explosive ink[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2013, 21(2): 235-238.

[4] 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 structure energetic composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.

[5] 叶宝云,冯宸赫,安崇伟,等. 静电喷雾法制备TKX-50/Al/GAP含能微单元及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 60-66.
YE Bao-yun, FENG Chen-he, AN Chong-wei, et al. Preparation and properties of TKX-50/Al/GAP energetic micro-units by electrostatic spray method[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2022, 45(1): 60-66.

[6] LI S, HAN K, LI C, et al. Design of PVA/PF/CL-20 explosive ink with small critical size and research on micro-sized detonation performance[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2023: 1-19.

[7] LIU Wei-hong, ZENG Wei, QIN Han, et al. Investigating geometric structure, energies, electronic structure and impact sensiti-vity illustrated with surfaces of ε-CL-20[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146940.

[8] 黄璠, 王军, 毛耀峰, 等. TATB/CL-20复合装药结构的3D打印成型技术[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 931-935.
HUANG Jin, WANG Jun, MAO Yao-feng, et al. 3D printing technology of TATB/CL-20 composite charge structure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2019, 27(11): 931-935.

[9] XU C H, AN C W, LONG Y L, et al. Inkjet printing of energetic composites with high density[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(63): 35863-35869.

[10] 封雪松, 王浩, 刁小强, 等. DNTF基钝感传爆药冲击波感度与小尺寸传爆性能研究[J]. 火工品, 2011(06): 22-25.
FENG Xue-song, WANG Hao, DIAO Xiao-qiang, et al. Study on shock wave sensitivity and small size detonation performance of DNTF-based insensitive booster[J]. *Initial explosive*, 2011(06): 22-25.

[11] ZENG C, YANG Z, WEN Y, et al. Performance optimization of core-shell HMX@(Al@GAP) aluminized explosives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126360.

[12] ZEMAN S, HUSSEIN AK, JUNGOVA M, et al. A Effect of energy content of the nitraminic plastic bonded explosives on their performance and sensitivity characteristics[J]. *Defence Technology*, 2019, 15: 488-494.

[13] CHIQUETE C, SHORT M, VOELKEL S J, et al. Detonation shock dynamics modeling and calibration of the HMX-based conventional high explosive PBX 9501 with application to the two-dimensional circular arc geometry[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 222: 213-232.

[14] FUCHS B E, WILSON A, COOK P, et al. Development, performance and use of direct write explosive inks[C]//The 14th International Detonation Symposium Idaho. 2010.

[15] 李千兵, 安崇伟, 徐传豪, 等. Viton/PVA粘结剂乳液的设计及其在炸药油墨中的应用[J]. 含能材料, 2019, 27(1): 60-67.
LI Qian-bing, AN Chong-wei, XU Chuan-hao, et al. Design of Viton/PVA binder emulsion and its application in explosive inks[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2019, 27(1): 60-67.

[16] 韩凯, 丁任琪, 李连强, 等. PVA/FEVE/CL-20炸药油墨设计、直写成型及其微尺度传爆特性[J]. 含能材料, 2022, 30(9): 911-919.
HAN Kai, DING Ren-qi, LI Lian-qiang, et al. PVA/FEVE/CL-20 explosive ink design, direct writing and its micro-scale detonation characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2022, 30(9): 911-919.

[17] XIE Z-X, AN C-W, YE B-Y, et al. 3D direct writing and micro detonation of CL-20 based explosive ink containing O/W emulsion binder[J]. *Defence Technology*, 2021, 18(8): 1340-1348.

[18] 蔡昊. DOD压电式喷墨打印液滴形成和沉积过程的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
CAI Hao. Study on the droplet formation and deposition process of DOD piezoelectric inkjet printing[D]. Wuhan: Zhonghua University of Science and Technology, 2017.

[19] 谢占雄, 程王健, 冯致远, 等. 高固含量CL-20基炸药油墨的3D微喷打印成型及性能[J]. 火炸药学报, 2023, 46(7): 649-655.
XIE Zhan-xiong, CHENG Wang-jian, FENG Zhi-yuan, et al. 3D micro-jet printing and properties of high solid content CL-20 based explosive ink[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2023, 46(7): 649-655.

[20] Department of defense test method standard. Safety and perfor-

mance tests for the qualification of explosives [S]. MIL-STD-1751A-2-2001.
[21] 罗电宏, 马荣骏. 对超细粉末团聚问题的探讨[J]. 湿法冶金, 2002(02): 57-61.
LUO Dian-hong, MA Rong-jun. Discussion on agglomeration of ultrafine powders[J]. *Hydrometallurgy*, 2002 (02): 57-61.
[22] PETKOV V, SELBACH S M, EINARSRUD M A, et al. Melting of Bi sublattice in nanosized $BiFeO_3$ Perovskite by resonant X-ray diffraction[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(18): 2949-2990.
[23] 孙文旭, 罗智恒, 唐明峰, 等. PBX-1炸药的力学性能和本构关系[J]. 爆炸与冲击, 2019, 39(7): 39-45.
SUN Wen-xu, LUO Zhi-heng, TANG Ming-feng, et al. Compressive mechanical properties and constitutive relations of PBX-1[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2019, 39(7): 39-45.
[24] 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(02): 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.
[25] THOMPSON D G, DELUCA R, BROWN G W. Time-temperature analysis, tension and compression in PBXs[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30: 299-323.
[26] YANG Yue, LI Xiao-dong, SUN Yan-tao, et al. Preparation and characterization of HMX/EVA-hBNNSs micro-composites with improved thermal stability and reduced sensitivity[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 650-656.
[27] MELLOR A M, WIEGAND D A, ISOM K B. Hot spot histories in energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 101(1-2): 26-35.
[28] NGUYEN T X, NGUYEN C T, LY L T N, et al. Mechanical properties and weather stability of a novel nanocomposite coating based on fluoroethylene/vinyl ether copolymer and organically modified zirconium dioxide nanoparticles[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023, 63(9): 3135-3147.
[29] ŠTIMAC B, ŠKRLEC V, DOBRILOVIĆ 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.
[30] LI Qian-bing, AN Chong-wei, HAN Xun, et al. CL-20 based explosive ink of emulsion bind-er system for direct ink writing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 533-537.

Inkjet Printing Molding and Properties of HMX-based O/W Type Suspension Ink

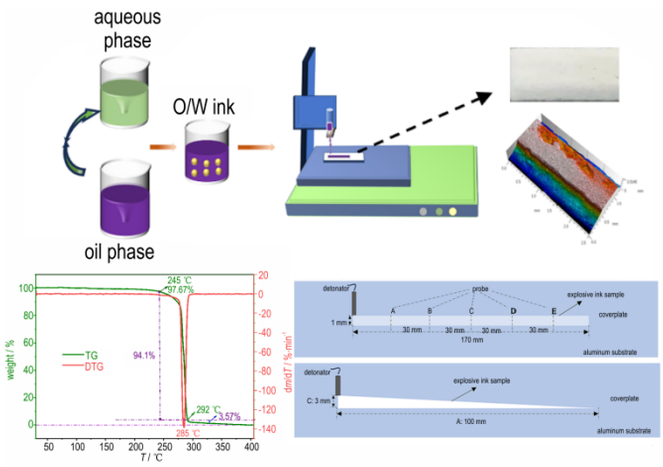
YAN Xiao-hong[1], XU Chuan-hao[1], LI Qian-bing[2], NIU Kang[1], GAO Lei[1], AN Chong-wei[1], WANG Jing-yu[1]
(1. *School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan* 030051, *China*; 2. *Jiangxi Xinyu Guoke Technology Co., Ltd., Xinyu* 338018, *China*)

Abstract: In order to explore the feasibility of combining emulsion explosive ink and inkjet printing process, an oil-in-water (O/W) two-component binder system was designed through ethyl acetate solution of fluorocarbon resin (FEVE) as oil phase and polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution as water phase. The micro-nano HMX was selected as the main explosive to prepare O/W suspension explosive ink for the inkjet printing. Furthermore, the density, morphology, mechanical properties, thermal safety performance, impact sensitivity and friction sensitivity of the printed samples were characterized by electron density tester, laser confocal microscope, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), nanoindentation instrument, simultaneous thermal analysis TG-DSC, impact and friction sensitivity tester. The detonation velocity and critical size of the printed samples were tested. The results show that the surface of the inkjet printed sample is relatively flat, the average line roughness is 7.346 μm, and the internal particle distribution is compact. The crystal type of HMX particles would not change during printed process, and the printed samples display good the thermal stability and the mechanical properties. The measured density of the sample is 1.5326 $g\cdot cm^{-1}$ (83% theoretical maximum density). The impact energy and the friction load of the printed sample are 7 J and 144 N, respectively. The detonation velocity of the printed sample with size of 1 mm×1 mm is 7076 $m\cdot s^{-1}$ and the critical size is 1 mm×0.087 mm. Therefore, the samples prepared through inkjet printing of HMX based emulsion explosive ink have excellent safety performance and micro-scale detonation performance.

Key words: Oil-in-water binder system; explosive ink; micro-nano HMX; inkjet printing; micro-scale detonation
CLC number: TJ55 **Document code**: A **DOI**: 10.11943/CJEM2024040
Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos: 22275170, 22105184)

(责编: 姜 梅)

图文摘要:



The HMX-based emulsion explosive ink was designed and prepared to realize the transformation of HMX from discrete phase powder to continuous phase fluid. Subsequently, the HMX-based emulsion explosive ink was customized and assembled by inkjet printing process, and the morphology, thermal safety and micro-scale detonation ability of the printed samples were further tested and characterized.