文章编号：1003-1480（2025）05-00107-06

微纳米CL-20的制备及窄脉冲性能研究

石宋超，李敏杰，李文青，叶宝云，安崇伟，王晶禹

（中北大学 环境与安全工程学院，山西 太原，030051）

摘 要：为了开发窄脉冲敏感且安全性高的爆炸箔起爆器装药，通过机械球磨法制备了纳米 CL-20（D_{50}=157.55 nm），并对其化学结构、热性能、机械感度及窄脉冲加载下的能量释放特性开展了系统研究。经 SEM、XRD 和 FT-IR 表征发现，纳米 CL-20 呈类球形，粒径分布呈正态分布，机械球磨后的 CL-20 仍保持ε晶型，化学结构未发生改变。热分析结果显示，纳米 CL-20 的热分解峰温较原料 CL-20 提前了 7.04 ℃，表观活化能降低 14.66 kJ·mol^{-1}，表明其反应活性更高。机械感度分析表明，纳米 CL-20 的临界撞击能量和临界摩擦力较原料 CL-20 分别提高了 0.8 J 和 24 N，机械安全性明显提高。窄脉冲感度分析表明，纳米 CL-20 的窄脉冲起爆能量较原料 CL-20 降低了 0.039 8 J，窄脉冲感度得到有效提高。

关键词：CL-20；纳米级；机械安全性；窄脉冲感度

中图分类号：TJ55 ；TQ564 **文献标识码：**A **DOI：**10.3969/j.issn.1003-1480.2025.05.014

Preparation and Narrow Pulse Performance of Micro-nano CL-20

SHI Song-chao，LI Min-jie，LI Wen-qing，YE Bao-yun，AN Chong-wei，WANG Jing-yu

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: Aims to develop an explosive foil initiator charge with narrow-pulse sensitivity and hign safety , nanoscale CL-20 (D_{50} = 157.55 nm) was prepared via mechanical ball milling, and its chemical structure, thermal properties, mechanical sensitivity, and energy release characteristics under narrow pulse loading were systematically investigated. SEM, XRD, and FT-IR characterization reveal that nanoscale CL-20 exhibits a spherical morphology with a normal particle size distribution. After mechanical ball milling, CL-20 retains its ε-crystal form, with no alteration in its chemical structure. Thermal analysis indicates that the thermal decomposition peak of nanoscale CL-20 occurs 7.04℃ earlier than that of raw CL-20. Additionally, its apparent activation energy decreases by 14.66 kJ · mol^{-1}, suggesting enhanced reactivity. Mechanical sensitivity analysis demonstrates that, compared with raw CL-20, nanoscale CL-20 exhibits an increase of 0.8 J in critical impact energy and 24 N in critical friction force, significantly enhancing its mechanical safety. Narrow pulse sensitivity analysis indicates that the detonation energy of nano-CL-20 is 0.039 8 J lower than that of raw CL-20, reflecting improved safety under narrow pulse conditions.

Key words: CL-20; Nanoscale; Mechanical safety; Narrow pulse sensitivity

爆炸箔起爆系统（Exploding Foil Initiator system，EFIs）作为一种直列式火工装置[1-4]，因其高安全性和高可靠性被广泛应用在导弹点火、战斗部起爆、航天器分离等多个领域。其工作原理是通过电爆炸产生飞片，利用飞片冲击含能材料来实现起爆功能[5-7]。EFIs 主要由爆炸箔起爆器和爆炸箔装药两部分组成。其中，六硝基芪（HNS）因其具备的窄脉冲感度敏感性、良好的热稳定性以及较低的机械感度，被广泛应用于爆炸箔起爆装药中[8-9]。

近年来，随着爆炸箔起爆技术的持续进步，对爆

收稿日期：2025-03-31

作者简介：石宋超（2001-），男，在读博士研究生，主要从事窄脉冲敏感装药技术研究。

通讯作者：叶宝云（1989-），女，副教授，主要从事火工药剂技术研究。

基金项目：山西省 2023 年度教育创新项目（2023SJ185）；中北大学第 20 届研究生科技立项（20242059）。

引用本文：石宋超，李敏杰，李文青，等. 微纳米 CL-20 的制备及窄脉冲性能研究[J]. 火工品, 2025(5): 107-112.

炸箔装药的窄脉冲感度及能量输出的需求日益增长。六硝基六氮杂异伍兹烷（CL-20），作为当前能量密度最高的单质炸药之一，其性能调控已成为含能材料研究领域的焦点[10-12]。在微型化起爆器件的应用中，传统微米级的六硝基六氮杂异伍兹烷（CL-20）由于其较大的颗粒尺寸和较低的比表面积，面临起爆阈值过高的问题，这限制了其在该领域的应用潜力。引入纳米技术，通过减小颗粒尺寸和增加表面活性位点，已被证实能显著提升含能材料的感度和能量释放效率[12]。例如，纳米级环三亚甲基三硝胺（RDX）展现出更高的机械安全性，以及更快的爆轰反应速率和更高的能量释放效率[13]；纳米级环四亚甲基四硝胺（HMX）则因表面效应和小尺寸效应，表现出更快的反应速率和更高的能量释放速率[14]。王培勇等[15]采用溶剂非溶剂法成功制备了超细 CL-20（1.034 μm），其撞击感度相较于原料 CL-20 有所降低，从而提高了安全性；同时，其冲击片起爆能量为 0.53 J，表明冲击片感度有所提升。卢丞一等[16]进一步通过机械研磨法制备出超细 7-氨基-6-硝基苯并氧化呋咱(ANBDF)，其最低窄脉冲起爆能量低于 HNS-IV的最低起爆能量。王培勇等[17]通过喷雾重结晶技术与机械研磨手段，成功制备出高纯度的超细 ANBDF 纳米颗粒，显著提升了该材料的机械安全性，并有效降低了其冲击波起爆能量。Feng Chenhe 等[18]采用静电喷雾技术制备出具有高孔隙率和高比表面积的 CL-20 复合微球，该技术显著降低了 CL-20 的窄脉冲起爆能量。

本研究运用机械球磨法，成功制备了纳米级 CL-20 颗粒，并对其形貌结构、粒径分布、化学结构、热性能、机械感度以及窄脉冲感度进行了系统性表征。本研究为开发具备高机械安全性和窄脉冲敏感性的爆炸箔装药提供了重要的数据支持。

1 实验

1.1 实验材料与仪器设备

原材料：CL-20（辽宁庆阳化工有限公司）；乙醇（AR 分析纯，上海麦克林生化有限公司）；去离子水（实验室自制）。

仪器设备：行星式球磨机（型号 MITR- YRQM-2L，长沙米淇仪器设备有限公司）；激光粒度仪（型号 Bettersize 2000E，丹东百特仪器有限公司）；扫描电子显微镜（型号 JSM-7900F，捷欧陆科贸有限公司）；X 射线衍射仪（型号 DX-2700，辽宁丹东浩元仪器有限公司）；傅里叶变换红外光谱仪（型号 INVENIO S，布鲁克(北京)科技有限公司）；差示扫描量热仪（型号 DSC-800B，中国盈诺精密仪器有限公司）；TG 热重分析仪（型号 TGA 2，瑞士梅特勒托利多公司）；BAM 撞击感度仪（型号 BFH-12，爱迪塞恩公司）；BAM 摩擦感度仪（型号 FSKM-10，爱迪塞恩公司）。

窄脉冲感度测试采用自制设备，参数如下：放电电容 0.22 μF，冲击片材料为聚酰亚胺薄膜，桥区尺寸为 0.33 mm × 0.33 mm × 0.003 5 mm，装药尺寸为 ϕ 3 mm × 3 mm，装药密度为 1.84 g · cm^{-3}。

1.2 实验过程

通过机械球磨法将原料 CL-20 细化为纳米级 CL-20。具体操作如下：使用行星式球磨机，配置乙醇和去离子水体积比为 1∶1 的复合溶液 100 mL；按照质量比 1∶10 加入 10 g 原料 CL-20；使用 0.1 mm 锆珠对原料 CL-20 进行球磨细化，CL-20 与锆珠质量比为 1∶20，即加入 200 g 锆珠；设置公转速率为 350 rpm · min^{-1}，球磨时间 4 h，随后冷冻干燥 8 h，最终得到细化后的纳米级 CL-20。

1.3 性能表征

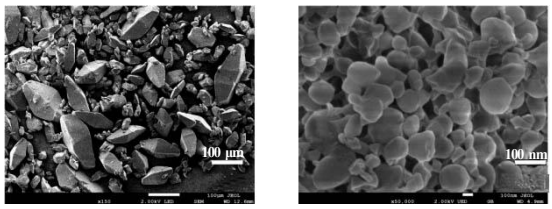
采用激光粒度分析技术对样品粒径分布进行定量分析；利用扫描电子显微镜（SEM）对样品的形态、尺寸及其微观结构进行细致观察；使用 X 射线粉末衍射仪（XRD）对样品的晶体形态进行鉴定；通过傅里叶红外光谱（FTIR）技术对样品的分子结构进行了表征；使用差示扫描量热仪（DSC）研究样品在升温速率分别为 5，10，15，20 ℃ · min^{-1} 下的热分解特性，实验气氛为氮气（N_2）；通过热失重分析仪（TGA）研究样品在氮气气氛下、10 ℃ · min^{-1} 的升温速率时质量随温度变化的规律；依据 GBT 21567-2008 标准，采用 BAM 撞击感度仪，使用 5 kg 落锤对 40 mm^3 样品进行撞击感度测试；依据相同标准，使用 BAM 摩擦感度测试仪对样品进行测试，每次测试 10 mm^3 样

品；使用飞片起爆装置对样品进行窄脉冲感度测试。

2　结果与讨论

2.1　形貌结构与粒径分布

原料 CL-20 及纳米级 CL-20 颗粒的 SEM 测试结果如图 1 所示，利用激光粒度分析仪对样品进行粒径测试，测试结果如图 2 所示。



(a) 原料 CL-20　　(b) 纳米 CL-20

图 1　原料 CL-20 和纳米 CL-20 的 SEM 图

Fig.1　SEM images of raw and nano CL-20

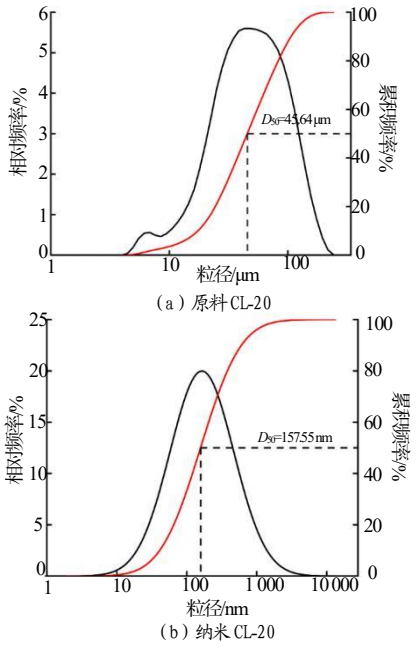


图 2　原料 CL-20 和纳米 CL-20 的粒径分布图

Fig.2　Particle size distribution of raw and nano CL-20

由图 1 可见，原料 CL-20 呈现出不规则的菱形结构，而经过球磨处理后的纳米 CL-20 则呈现类球形结构。

由图 2 可见，测得原料 CL-20 的中值粒径为 45.64 μm，而纳米 CL-20 的中值粒径显著缩减至 157.55 nm。此外，原料 CL-20 样品的粒径分布呈现双峰分布特征，且粒径分布的最大相对频率低于 6%，这表明其粒径分布范围较广，分布不均匀。相比之下，经过球磨处理后的纳米 CL-20 的粒径分布则呈现单峰正态分布，粒径分布的最大相对频率接近 20%，说明其粒径分布范围较窄，分布均匀性得到显著提升。

2.2　化学结构分析

采用 XRD 对原料 CL-20 和纳米 CL-20 样品进行了测试分析，并将所得数据与 PDF#00-050-2045 标准卡片进行了对比，结果如图 3（a）所示。由图 3（a）可知，在标准卡片中，ε型 CL-20（PDF#00-050-2045）的特征衍射峰分别出现在 12.58，13.84，25.79，30.31° 。原料 CL-20 和纳米 CL-20 样品的 XRD 图谱与ε型标准卡片高度一致，这表明采用机械球磨法并未改变 CL-20 的晶体结构。此现象可归因于机械球磨过程中使用的溶剂水和乙醇均不具备溶解 CL-20 的能力，且未对 CL-20 分子结构产生分子层面的改变，因此 CL-20 的晶型得以保持。进一步地，通过 FT-IR 对原料 CL-20 和纳米 CL-20 样品分别进行测试，结果如图 3（b）所示。

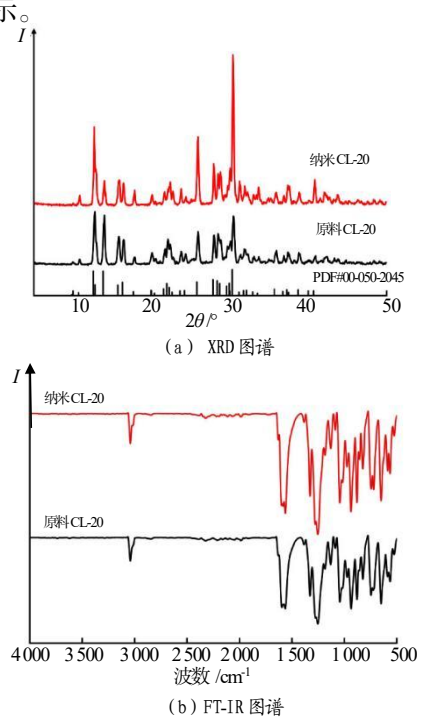


图 3　原料 CL-20 和纳米 CL-20 的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 3　XRD and FT-IR spectra of raw and nano CL-20

FT-IR 谱图分析显示，原料 CL-20 和纳米 CL-20 样品中存在一系列相同的特征红外吸收峰。约 3 035 cm^{-1} 处的吸收峰为环烷烃甲基的伸缩振动，约 1 608，

1 568 cm^{-1} 处的吸收峰对应硝胺基的非对称伸缩振动，而 500 ~1 200 cm^{-1} 指纹区的特征峰则分别与ε晶型的 CL-20 相对应。这一结果进一步证实了机械球磨法制备的纳米 CL-20 保持了 CL-20 的原始结构。

2.3 热性能分析

采用 DSC 和 TG 技术对原料 CL-20 和纳米级 CL-20 样品进行了热性能的系统评估，测试结果分别如图 4 和图 5 所示。

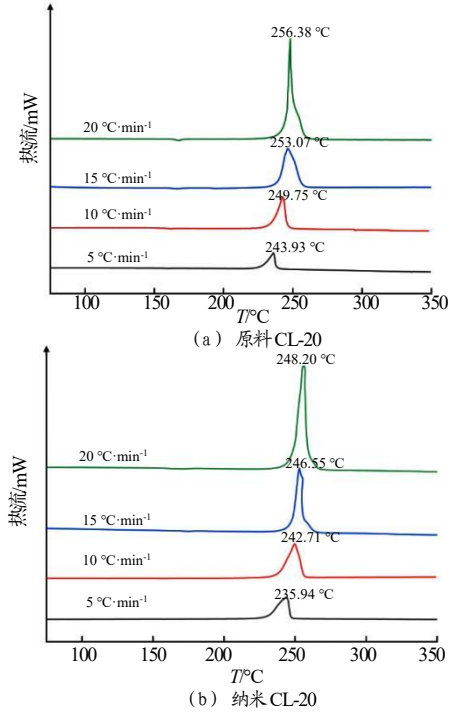


图 4 原料 CL-20 和纳米 CL-20 的 DSC 示意图

Fig.4 DSC diagram of raw and nano CL-20

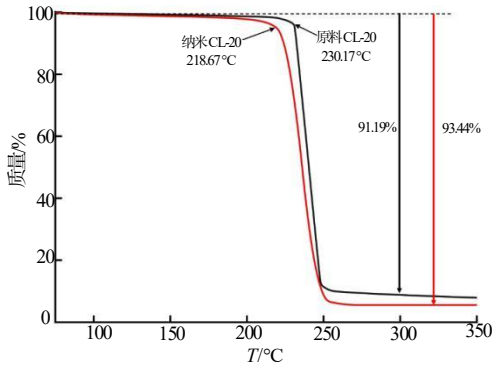


图 5 原料 CL-20 和纳米 CL-20 的 TG 示意图

Fig.5 TG diagram of raw and nano CL-20

从图 4 可知，随着升温速率的增加，两种样品的热分解温度均呈现出上升趋势。然而，与原料 CL-20 相比，纳米 CL-20 的热分解峰温度表现出明显的提前现象，这一现象可归因于纳米级 CL-20 相较于原料 CL-20 具有更高的比表面积，在热作用下吸收更多的能量，从而导致热分解峰温度的提前。

由图 5 可见，原料 CL-20 和纳米 CL-20 的分解过程相似，但纳米 CL-20 的热分解更为彻底，其在热分解后质量下降的幅度达到 93.44%，相较于原料 CL-20 提高了 2.25%。纳米 CL-20 之所以能显著提升热分解反应的动力学过程，归因于其具有更高的比表面积和更多的表面活性位点，这导致热分解温度的提前以及热分解更完全。此外，纳米级 CL-20 的热分解峰温度相较于原料 CL-20 提前了 11.50 ℃，这一结果与 DSC 测试结果一致。

通过式（1）计算原料 CL-20 及纳米 CL-20 的热分解动力学参数：

$$\ln\frac{\beta_i}{T_{p_i}^n}=\ln\frac{AR}{E_a}-\frac{E_a}{RT_{p_i}} \qquad (1)$$

式（1）中：当 n=0，1.8，2.0 时，分别对应于 Ozawa[19]、Starink[20]和 Kissinger[21]模型；β_i为升温速率；T_{p_i}为热分解峰温；A 为指前因子；R（其值为 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}）为气体常数；E_a为表观活化能。两个样品的热分解动力学参数如表 1 所示。

表 1 原料 CL-20 和纳米 CL-20 的热分解动力学参数

Tab.1 Thermal decomposition kinetic parameters of raw and nano CL-20

样品	E_a/(kJ·mol^{-1})			E_a /(kJ·mol^{-1})	ln$A$	R^2
	Kissinger	Ozawa	Starink			
原料CL-20	248.43	257.13	249.30	251.62	50.31	0.99
纳米CL-20	233.82	242.38	234.67	236.96	47.70	0.99

表 1 结果显示两种样品的分解峰温度与升温速率之间存在显著的线性关系（R^2=0.99），这表明拟合结果具有较高的可靠性。计算结果表明，原料 CL-20 的平均表观活化能为 251.62 kJ·mol^{-1}，而纳米 CL-20 的平均表观活化能为 236.96 kJ·mol^{-1}，纳米 CL-20 平均活化能相较于原料 CL-20 低 14.66 kJ·mol^{-1}，这表明纳米 CL-20 具有更高的反应活性。

2.4 机械感度分析

在本研究中，通过机械感度测试对原料 CL-20 和纳米 CL-20 样品的机械安全性进行了评估，测试结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出，原料 CL-20 的临界撞击能量为 1.4 J，临界摩擦力为 84 N；而纳米 CL-20 的临界撞击能量为 2.2 J，临界摩擦力为 108 N。相较于原料 CL-20，纳米 CL-20 的临界撞击能量提高了 57.14%，临界摩

擦力提高了 28.57%。

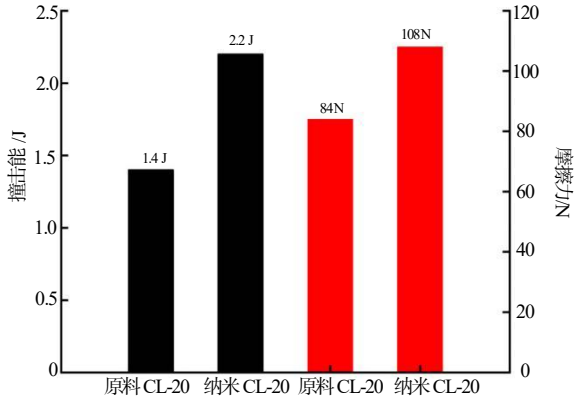


图 6　原料 CL-20 和纳米 CL-20 的机械感度图

Fig. 6　Mechanical sensitivity diagram of raw and nano CL-20

根据“热点”理论，晶体间的绝热压缩以及晶体间空穴的压缩可能导致热点的形成，晶体的形貌结构与尺寸对热点的形成具有显著的影响[22]。原料 CL-20 由于其粒径分布不均匀以及不规则的菱形形貌，晶面上存在棱角，这在受到撞击或者摩擦刺激时，更易于热点的产生。相比之下，纳米 CL-20 具有更为均匀的粒径分布，其粒径分布图呈现单峰分布，形貌接近球形，且晶体表面无明显棱角。此外，纳米级颗粒内部的热传递路径较短，有助于迅速且均匀地分散局部热量，从而降低局部过热导致热点形成的风险，进而有效降低了材料的机械感度。

2.5　窄脉冲感度分析

原料CL-20和纳米CL-20样品的窄脉冲感度测试结果如图 7 所示。

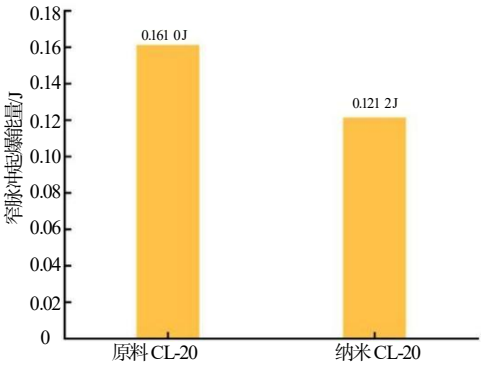


图 7　原料 CL-20 和纳米 CL-20 的窄脉冲感度图

Fig. 7　Narrow pulse sensitivity diagram of raw and nano CL-20

测试结果显示，原料 CL-20 的窄脉冲起爆电压为 1.21 kV，而纳米 CL-20 的窄脉冲起爆电压为 1.05 kV。通过式（2），计算得到 CL-20 的窄脉冲起爆能量。

$$W=\frac{1}{2}CU^2 \qquad (2)$$

式（2）中：W 为窄脉冲起爆能量；C（0.22 μF）为放电电容；U 为窄脉冲起爆电压。

计算结果表明，原料 CL-20 的窄脉冲起爆能量为 0.161 0 J，而纳米 CL-20 的窄脉冲起爆能量为 0.121 2 J。相较于原料 CL-20，纳米 CL-20 的窄脉冲起爆能量降低了 24.72%。这一现象可以归因于纳米 CL-20 的几个关键特性。首先，与原料 CL-20 相比，纳米 CL-20 具有更小的粒径、更均匀的粒度分布以及更高的比表面积。在高速等离子体撞击炸药柱端面时，较高的比表面积与减小的粒径共同促进了 CL-20 能量吸收和化学反应速率的提升，从而加速了爆轰的起始过程。此外，纳米 CL-20 较低的活化能也增强了其反应活性，进一步提高了窄脉冲感度。

在相同的测试条件下，HNS-IV的窄脉冲起爆电压为 1.20 kV，窄脉冲起爆能量为 0.158 4 J[8]。与 HNS-IV相比，原料 CL-20 的窄脉冲起爆能量高于 HNS-IV，纳米 CL-20 的窄脉冲起爆能量低于 HNS-IV，表明纳米 CL-20 的窄脉冲感度高于 HNS-IV。

3　结论

（1）采用机械球磨法制备出纳米 CL-20 颗粒，其形貌呈类球形，粒径分布遵循正态分布规律。此外，该制备方法未对 CL-20 的化学结构产生影响。

（2）热性能测试表明，纳米 CL-20 的活化能比原料 CL-20 低 14.66 kJ·mol^{-1}，表明纳米 CL-20 热反应活性更高。在机械感度测试方面，纳米 CL-20 的临界撞击能量和临界摩擦力分别比原料 CL-20 提升了 0.8 J 和 24 N，机械安全性明显提高。

（3）窄脉冲感度测试表明，纳米 CL-20 的窄脉冲起爆能量比原料 CL-20 降低了 0.039 8 J，窄脉冲感度明显提高，在相同测试条件下，纳米 CL-20 的窄脉冲感度高于 HNS-IV。

综上所述，通过机械球磨法制备的纳米 CL-20

在保持化学结构稳定的同时，展现出更高的反应活性、显著提升的机械安全性和窄脉冲感度，为其在爆炸箔起爆器装药领域的应用提供了有力的数据支持。

参考文献：

[1] 简昊天, 汪柯, 高峰, 等. 直列式爆炸箔点火及相关技术研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(4): 396-411.

[2] 韩克华, 焦清介, 褚恩义, 等. 基于爆炸同步网格技术和冲击片雷管技术的两种多点同步起爆系统设计方法及性能[J]. 兵工学报, 2020, 41(S2): 102-110.

[3] Xue P, Xiong P, Hu H, et al. Integration of the exploding foil initiator with capacitor discharge unit and its performance characterization[J]. Measurement, Part C,2025(242): 116 069.

[4] 张腾,张玉若, 梁车平, 等. 基于 MCT 集成封装的低电感爆炸箔起爆系统设计与放电性能研究[J/OL]. 火工品. link.cnki.net/urlid/61.1179.tj.20250319.002.

[5] Gouzman I, Grossman E, Verker R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): 1 807 738.

[6] 周密, 任西, 钱勇, 等. 平面开关与爆炸桥箔的集成设计及研究[J]. 火工品, 2011(5): 33-35.

[7] 刘卫, 褚恩义, 刘兰, 等. 基于飞片冲击起爆原理的微起爆序列技术研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(6): 606-634.

[8] 王培勇, 史春红, 张周梅, 等. 高纯HNS粒度对冲击片起爆感度的影响[J]. 火工品, 2011(4): 29-31.

[9] Han R S, Lu F P, Zhang F, et al. Thermal and ignition properties of hexanitrostilbene (HNS) microspheres prepared by droplet microfluidics[J]. Defence Technology, 2023, 25: 166-173.

[10] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22(5): 249-255.

[11] 高富炳. CL-20 基复合含能微球的微挤出滴球法制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2024.

[12] 王苏炜, 肖磊, 胡玉冰, 等. 纳米单质含能材料制备及其应用现状[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6): 705-734.

[13] 乔羽, 刘杰, 肖磊, 等. 纳米 RDX 基 PBX 混合炸药的热分解特性和感度研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(3): 17-21.

[14] 靳承苏, 肖磊, 王庆华, 等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对 PBX 性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(11): 913-919.

[15] 王培勇, 史春红, 贺清彦, 等. 超细 CL-20 的制备与测试[J]. 火工品, 2009(1): 19-21.

[16] 卢丞一, 盛涤伦, 陈利魁, 等. 超细 CL-18 的制备及窄脉冲起爆性能研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 47-50.

[17] 王培勇, 徐栋, 张诗欣, 等. 高纯超细 ANBDF 的制备与表征[J]. 火工品, 2021(4): 35-37.

[18] Feng C, Ye B, Ma Y, et al. Electrospray fabrication of CL-20 composite microspheres for high-energy EFIs: microstructure modulation and performance optimization[J]. Powder Technology, 2024, 437: 119563.

[19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1 881-1 886.

[20] Starink M J. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: accuracy of activation energy determinations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(13): 6 632-6 641.

[21] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1 702-1 706.

[22] Bowden F P, Yoffe A D. Initiation and growth of explosion in liquids and solids[M]. UK: Cambridge University Press, 1952.