

文章编号: 1006-9941(2021)06-0530-05

基于挤出沉积技术的发射药3D打印机设计及制备

周梦蕾, 南风强, 何卫东, 王沫茹

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以挤出沉积技术为核心, 针对发射药黏度高、不能高温加热的性质, 设计了发射药挤出沉积快速成型系统, 并搭建了完整样机。以硝化棉为主的某ZY发射药为原料, 制备出27.3%、33.3%、38.5%、42.9%、46.7%、50%等不同浓度物料, 通过3D打印挤出实验, 发现针头内径与物料浓度之间存在多项式函数关系, 确定了填充速度范围为2~4 mm·s⁻¹、填充率范围为70%~90%、底板温度范围为25~45℃; 在此基础上, 使用发射药3D打印机打印发射药, 并进行压缩实验, 结果表明发射药压缩强度最高可达230 MPa。

关键词: 挤出沉积; 发射药; 3D打印

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020202

1 引言

发射药是身管武器的重要组成部分, 在一定程度上决定了身管武器的作用威力。传统发射药制造工艺需要借助模具, 存在成型形状以及结构有限的问题。3D打印技术是一种以数字文件为基础、材料逐层累加成型的数字化快速成型制造技术, 能够满足发射药无需实体模具即可成型的要求, 可以只制备出不同形状发射药, 具有研发周期短、按需打印、安全性高等特点^[1]。

目前3D打印技术主要分为光固化打印技术、熔融沉积技术、三维打印技术和叠层成型技术等^[2-3]。叠层成型技术在理论上可以用于制备发射药在内的火炸药产品, 至今未见有相关的研究报道。与三维打印技术相似的喷墨打印技术目前已经用于微机电系统(MEMS)、引信以及炸药颗粒等方面的研究, 美国海军采用喷墨打印技术制得直径仅为硬币大小的微型引信^[4], 王建^[5]利用喷墨打印技术, 完成了微尺寸快速装药; 美国国家标准与技术研究院采用喷墨打印技术, 按需制备出10~30 μm黑索今(RDX)、40 μm硝酸铵等

微米级炸药颗粒^[6]。但是, 光固化技术目前也用于发射药的3D研究, 荷兰应用科学研究院TNO^[7-8]采用光固化3D打印技术初步制备出了黑索今+丙烯酸酯类发射药; 西安近代研究所^[9]利用光固化技术初步制备出了由RDX、光敏树脂黏结剂体系组成的RDX基发射药, 但是光固化技术需要添加的光固化打印浆料中含有大量非含能粘结剂, 改变了发射药的配方。挤出成型技术目前多用于炸药的3D打印成型研究, 美国海军水面作战中心采用单喷嘴挤出技术打印出了多种炸药配方, 制备出了能量密度梯变的高聚物粘结炸药(PBX)^[10]; 肖磊^[11]采用自主研发的挤压式打印机成功打印出含纳米奥克托今(HMX)和三硝基甲苯(TNT)的熔铸炸药; 但是在发射药方面, 由于存在黏度高、易燃易爆等加工困难, 挤出成型技术至今未有报道。

针对发射药黏度高、易燃易爆导致的不能高温加热等问题, 基于挤出成型原理和溶剂法制备的特点, 考虑到发射药不能高温加热的性质, 设计了一个无需加热、便于装料的挤出系统, 搭建出一个加热灵活的发射药挤出成型3D打印机。对该打印机的挤出针头进行了研究, 并采用该3D打印机针对以硝化棉为主的某ZY发射药配方物料的打印进行了初步的探索。

2 发射药3D打印机挤出系统设计

挤出系统是挤出3D打印机的核心位置。发射药

收稿日期: 2020-07-28; 修回日期: 2020-09-18

网络出版日期: 2021-03-30

作者简介: 周梦蕾(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事发射药性能研究。e-mail: 1730383538@qq.com

通信联系人: 南风强(1975-), 男, 副研究员, 主要从事发射药性能研究。e-mail: nanfq@163.com

引用本文: 周梦蕾, 南风强, 何卫东, 等. 基于挤出沉积技术的发射药3D打印机设计及制备[J]. 含能材料, 2021, 29(6):530-534.

ZHOU Meng-lei, NAN Feng-qiang, HE Wei-dong, et al. Design and Preparation of Propellant 3D Printer Based on Extrusion Deposition Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):530-534.

含有硝化棉、RDX、硝化乙二醇(DEGDN)等含能组分,具有一定的危险性,因此,用于发射药 3D 打印成型的打印机挤出系统不能拥有高温加热功能。为此,基于挤出成型原理^[12]设计了如图 1 所示的挤出系统。其中,装料部分使用的是标准注射器塑料针筒,针筒内径为 23.7 mm、长度为 104 mm、最多可装 30 mL 物料;挤出部分包括了丝杆电机、芯杆卡槽、紧固螺丝、固定架以及注射器的活塞杆等部件。同时,为了防止压强过大而脱针,选使螺口点胶针头作为打印喷头,其规格为 27~15 G、内径 0.2~1.38 mm、总长为 1/4 inch。

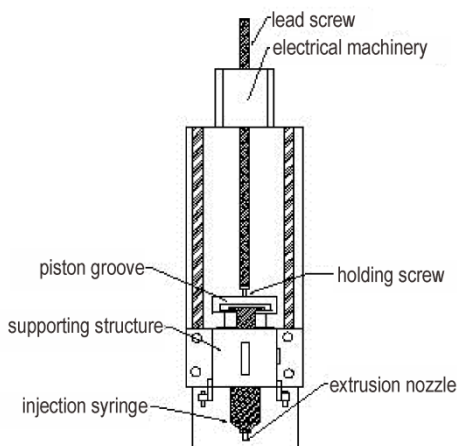


图 1 发射药 3D 打印机挤出系统

Fig.1 Extrusion structure of propellant 3D printer

最后,基于挤出成型技术的发射药 3D 打印机包括以下部分:打印机基座、打印平台、步进系统、挤出系统、加热系统和控制系统。打印工作平台与 X、Y 轴步进系统组合在一起,安装在打印机基座上;挤出系统用于装料并挤出沉积物料;加热系统加热打印平台上的发射药,使溶剂挥发;控制系统发出指令,实现 3D 打印。

3 实验部分

3.1 实验原料与仪器

原料:某 ZY 发射药,硝化棉(NC)含量 50%,硝化甘油(NG)含量 20%,硝化乙二醇(DEGDN)含量 10%,RDX 含量 20%,泸州北方化学工业有限公司;丙酮、乙醇:分析纯,国药化学试剂有限公司。

仪器:挤出式 3D 打印机,自研;耐驰 GABO EPLEXOR 系列,耐驰科学仪器(上海)有限公司。

3.2 物料制备

前期实验分别从单基药、双基药以及三基药中挑选原料,由于三基药成分更复杂,故选取某 ZY 发射药

作为本次研究原料。原料均溶解于体积比 1:1 且总体积为 20 mL 的醇酮混合溶剂中,从不同浓度中挑选出了 6 个样品,每个样品所用的原料质量及其具体浓度如表 1 所示,每个样品的浓度由其溶质质量分数 w 表示。

表 1 不同浓度样品

Table 1 Samples with the different concentrations

sample	mass of solute / g	w / %
1 [#]	6	27.3
2 [#]	8	33.3
3 [#]	10	38.5
4 [#]	12	42.9
5 [#]	14	46.7
6 [#]	16	50

Note: w is mass percent of solute.

3.3 针头内径与物料浓度关系

3D 打印实验一般流程为参数设置、切片、装料、仪器打印。首先对打印数字文件设置参数后切片生成程序指令 G 代码(G-Code),然后将样品 1[#]~6[#]作为打印原料,采用 0.2~1.38 mm 针头依次作为打印喷头安装到 3D 打印机上,最后 3D 打印机遵循 G-Code 文件进行 3D 打印实验,观察并记录挤出过程中打印喷头的出料情况。

3.4 3D 打印工艺参数范围

首先针对打印数字文件设置参数,仅改变填充速度,填充速度从 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 开始,以 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 间隔逐步增大,切片后生成不同 G-Code;为了降低针头内径、浓度等因素对实验的影响,统一将浓度适中的样品 3[#]以及 0.5 mm 针头安装到 3D 打印机上。最后 3D 打印机遵循 G-Code 文件运行,依次观察在不同填充速度条件下的物料堆积以及成型情况,确定填充速度的参数范围;同理,在参数设置过程中仅改变填充率,从 50% 开始,以 10% 逐步增大,依次进行试验后确定填充率的参数范围;最后,在参数设置过程中仅改变底板温度,从 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始,以 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 逐步增大,确认底板温度的范围。

3.5 力学性能测试

通过耐施 GABO EPLEXOR 测试 3D 打印成型发射药随温度变化的抗压缩强度:确定样品内径和外径,计算出样品表面实际截面积;将样品固定于样品台;在测试软件上输入参数开始压缩试验,包括样品形状和截面积、测试模式、温度范围、升温速率以及载荷等;最

后自动得到3D打印样品抗压缩强度随温度变化曲线图。

4 结果与讨论

4.1 打印物料研究

通过3D打印机挤出实验得到针头内径与物料浓度的函数关系(图2)。由图2可见,打印物料的浓度越大,可使用的最小针头内径越大;溶质质量分数 w 在25%~50%范围内,各物料可使用的打印喷头最大内径与最小内径之间存在固定内径差,该差值约为0.1 mm。对浓度与针头内径进行函数拟合,得到针头内径(y)关于浓度(x)的多项式函数:最大可用针头内径(y)与浓度(x)的函数关系为: $y=4\times 10^{-6}x^4-0.0006x^3+0.035x^2-0.8487x+7.8174$;最小针头内径(y)与浓度(x)的函数关系为: $y=2\times 10^{-6}x^4-0.0003x^3+0.0177x^2-0.4543x+4.434$ 。

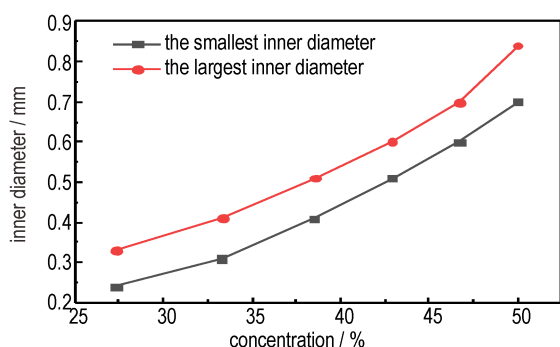


图2 各样品浓度与打印针头内径关系图

Fig.2 Relationship between the sample concentration and the inner diameter of print needle

4.2 发射药3D打印参数研究

(1) 填充速度

研究通过设计样品3#从低填充速度开始3D打印成型,按照 $0.5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的间隔逐步增大填充速度进行实验,得到不同填充速度条件下物料堆积情况,其中低填充速度和高填充速度的结果见图3。由图3可知:当填充速度较小,使用 $2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 填充速度打印时,针头挤出较多的样品物料,物料堆积过多导致无法成型;当填充速度较大,使用 $5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 填充速度打印时,出料无法及时满足内部填充,内部填充不致密,成型失败。因此,填充速度范围为 $2\sim 4.5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(2) 填充率

为确保发射药成型顺利以及打印物件的密实度,研究通过设计样品3#从低填充率50%开始3D打印成型,按照10%的间隔逐步增大填充率进行实验,得到

不同填充率条件下物料堆积情况,其中低填充率和高填充率的结果见图4。由图4可知:当填充率较小时,打印物件填充缝隙较大,密实度较小,且填充率为70%时,物料才能正常堆积填充,无其他不良现象;当填充率为100%时,打印件密实度最高,但是针头搅料情况最为严重。因此,填充率范围为70%~90%。

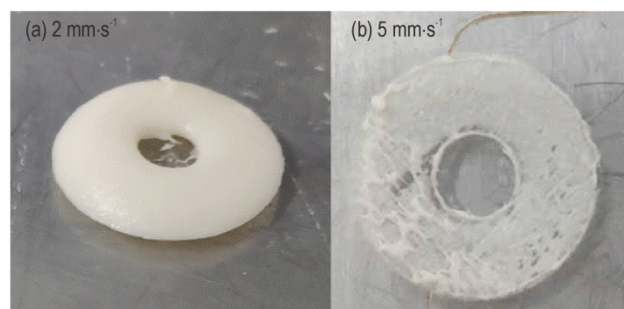


图3 不同填充速度条件下成型效果

Fig.3 Molding results under different filling speeds

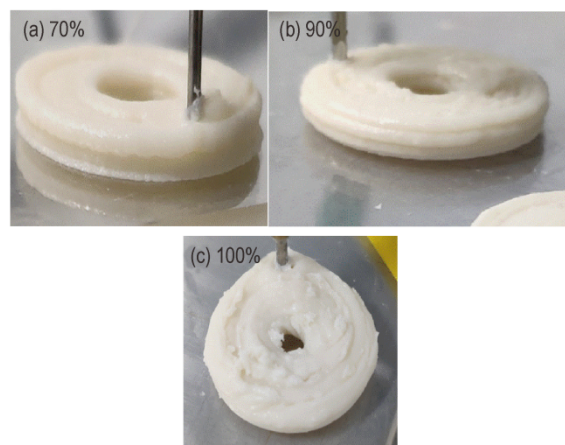


图4 不同填充率条件下成型效果

Fig.4 Molding results under different fill rates

(3) 底板温度

研究通过设计样品3#从低底板温度开始3D打印成型,按照 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的间隔逐步增大底板温度进行实验,得到不同底板温度条件下物料堆积情况,其中低底板温度和高底板温度的结果见图5。由图5可知:当底板温度小于等于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,较低时,底板上物料都无法迅速固化,导致堆积失败;当底板温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度较高时,物料表面快速固化,而内部溶剂挥发剧烈导致膨胀明显,进而无法成型。因此,底板温度范围为 $25\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.3 力学性能测试

根据流程将3D打印参数设置为:填充速率为 $4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、填充率为80%、底板温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$;使用本研究的3D打印机进行发射药3D打印制备,最终成型

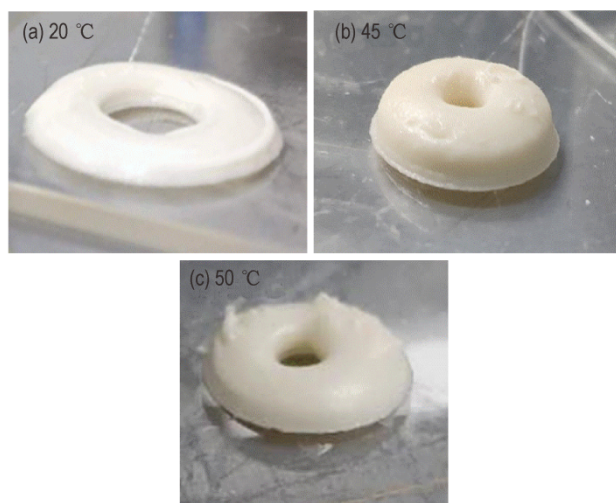


图5 不同底板温度条件下成型效果
Fig.5 Molding results under different floor temperatures

样品(见图6)。对其进行力学测试,得到3D打印而成的ZY发射药的压缩强度与温度的关系如图7所示:在30~40 °C范围内,挤出沉积3D打印发射药的压缩强度随温度升高逐渐增大,在40~65 °C范围内压缩强度随温度升高而降低。这是因为3D打印发射药中残有部分溶剂,当温度较高时,内部溶剂会向外挥发。同时,打印样品表面存在固化层,该固化层会阻碍剩余溶剂挥发;发射药内部溶剂浓度过高导致内部强度降低。因此,在30~40 °C范围内,能获得压缩强度较高的发射药。

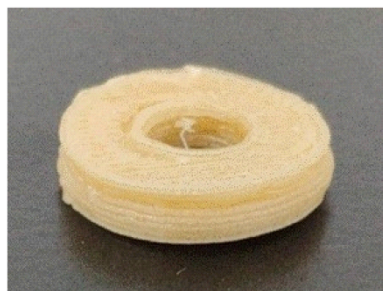


图6 3D打印发射药实例图
Fig.6 Samples of 3D-printed propellant

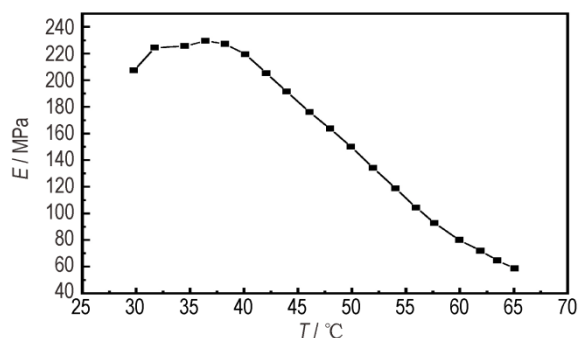


图7 3D打印得到的ZY发射药的力学性能曲线
Fig.7 Mechanical properties of 3D-printed ZY propellants

5 结论

(1)针对发射药溶剂法制备的特点以及不能高温加热的特性,基于挤出沉积技术,设计了一种使用标准注射器的3D打印机挤出系统。

(2)确定针头内径与浓度之间存在多项式函数关系,最大可用针头内径(y)与浓度(x)的函数关系为: $y=4\times 10^{-6}x^4-0.0006x^3+0.035x^2-0.8487x+7.8174$;最小针头内径(y)与浓度(x)的函数关系为: $y=2\times 10^{-6}x^4-0.0003x^3+0.0177x^2-0.4543x+4.434$ 。

(3)确定了发射药3D打印过程中部分工艺参数的设置范围:填充速度范围为 $2\sim 4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、填充率范围为70%~90%、底板温度范围为 $25\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ 、在 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,能获得压缩强度较高的发射药。

参考文献:

- [1] 彭翠枝. 含能材料增材制造技术——新兴的精密高效安全制备技术[J]. 含能材料, 2019, 27(6): 445-447.
PENG Cui-Zhi. Additive manufacturing technology for energetic materials—a new precision, high efficiency and safe preparation technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(6): 445-447.
- [2] 陈志茹, 夏承东, 李龙, 等. 3D打印技术研究概况[J]. 金属世界, 2018, (4): 9-14+19.
CHEN Zhi-Ru, XIA Chen-Dong, LI Long, et al. Research status of 3D printing technology[J]. *Metal World*, 2018, (4): 9-14+19.
- [3] 董云菊, 李忠民. 3D打印及增材制造技术在铸造成形中的应用及展望[J]. 铸造技术, 2018, 39(12): 2901-2904.
DONG Yun-Ju, LI Zhong-Min. Application and prospect of 3D printing and additive manufacturing technology in casting forming[J]. *Foundry Technology*, 2018, 39(12): 2901-2904.
- [4] 邢宗仁. 含能材料三维打印快速成型技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
XING Zong-Ren. Research on 3d printing rapid prototyping technology for energy-containing materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [5] 王建. 化学芯片的喷墨快速成型技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
Wang Jian. Research on ink-jet rapid prototyping technology of chemical chip [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [6] Staymates M E, Fletcher R, Verkouteren M. The production of monodisperse explosive particles with piezoelectric inkjet printing technology [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(12): 125114.
- [7] Driel C A, Straathof M, Lingen J V. Developments in additive manufacturing of energetic materials at TNO[C]//The 30th international symposium on ballistics, 2017.
- [8] Lingen J V, Straathof M, Driel C A and Otter A D. 3D printing of Gun Propellants[M]. Proceedings of the 43rd International Pyrotechnics Society Seminar: Fort Collins, Colorado, USA,

- July 8–13, 2018, 129–141.
- [9] 胡睿, 杨伟涛, 姜再兴, 等. 一种基于光聚合固化成型发射药 3D 打印方法[J]. 火炸药学报, 2020, 43(4): 368–371+381.
- HU Rui, YANG Wei-Tao, JIANG Zai-Xing, et al. A 3D printing method for propellant based on photopolymerization curing molding[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2020, 43(4): 368–371+381.
- [10] Samuel E. Energetic material additive manufacturing [R]. NSW-ICHEODTD 16-061, 2016.
- [11] 肖磊, 王庆华, 李万辉, 等. 基于三维打印技术的纳米奥克托今与梯恩梯熔铸炸药制备及性能研究[J]. 兵工学报, 2018: 1291–1298.
- XIAO Lei, WANG Qing-Hua, LI Wang-Hui, et al. Preparation and properties of Nano-Octorogen and TNT fused cast explosives based on 3D printing technology[J]. *Acta Armamentarii*, 2018: 1291–1298.
- [12] 杨铎. 陶瓷型壳 3D 打印关键技术研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2019.
- YANG Duo. Research on key technology of ceramic shell 3D printing[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2019.

Design and Preparation of Propellant 3D Printer Based on Extrusion Deposition Technology

ZHOU Meng-lei, NAN Feng-qiang, HE Wei-dong, WANG Mo-ru

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: With extrusion deposition technology as the core, based on the features of high viscosity and no-resistant to high temperature for propellant, the extrusion deposition rapid prototyping system for propellant was designed and a complete prototype was built. Using a certain ZY propellant as raw material, different materials with concentrations of 27.3%, 33.3%, 38.5%, 42.9%, 46.7% and 50% were prepared. Through 3D printing extrusion experiments, it is found that there is a polynomial function relationship between the inner diameter of the needle and the material concentration. The filling speed range is $2\text{--}4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, the filling rate range is 70%–90%, and the temperature range of the bottom plate is 25–45 °C. On this basis, the propellant 3D printer was used to print the propellant, and the compression test was carried out. The results showed that the compression strength of the propellant could reach up to 230 MPa.

Key words: extrusion deposition; propellant; 3D printing

CLC number:

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020202

(责编: 姜梅)