

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-08

# DLP 光固化 3D 打印含能药柱及延期性能

霸书红,杨雨龙,沈红旗,王树涛,孙文东

(沈阳理工大学 装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 以光固化液态树脂、镁粉、高氯酸铵和燃速调节剂为主要成分,设计一种含能浆料配方,利用数字光处理(DLP)光固化 3D 打印技术打印了具有延期功能的含能药柱,测试了含能药柱的燃烧过程、延期性能、药柱均匀性和相容性,分析了延期时间的影响因素。研究表明:用于 DLP 光固化 3D 打印的含能浆料最佳配方质量分数为:燃速调节剂 7.53%、高氯酸铵(AP)62.37%、Mg 3.22%、光固化树脂 26.88%。浆料性能测试结果为黏度 325 mPa·s,固化时间 3.2s,固化硬度 2H,收缩率 4.98%。成功打印的含能药柱为圆柱形,尺寸为  $\Phi 6$  mm $\times$ 11.5 mm,平均密度为 1.507 g·cm<sup>-3</sup>,各组分均匀分布,相容性好,燃烧稳定,发出明亮的黄色火焰,燃烧残渣率为 4.98%,无黑烟产生,平均延期时间为 12.43 s,延期时间的标准偏差为 0.0158 s,平均燃速为 0.805 mm·s<sup>-1</sup>,燃速标准差为 0.0012 mm·s<sup>-1</sup>,延期时间满足长秒量延期药标准,延期精度可满足秒级延期药要求。延期时间的影响主次为 AP>光固化液态树脂>燃速调节剂>Mg,调整含能浆料各组分含量可控制含能药柱的延期时间,实现不同延期目的。

**关键词:** 数字光处理(DLP);光固化 3D 打印;含能药柱;燃烧过程;延期性能

**中图分类号:** TJ55; TP391.7; TQ560.1

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2021331

## 1 引言

延期药是一种通过稳定燃烧来控制延期时间的火工药剂<sup>[1]</sup>,具有原材料丰富、结构简单、容易制造、重

量轻、体积小、延期范围宽、成本低廉、安全可靠等特点<sup>[2]</sup>,广泛用于军民领域。延期药的制备工艺以压药工艺为主,在压药过程中,由于药柱受力不均容易导致药柱密度不一致,对延期时间和延期精度等性能参数影响较大,不同批次延期药性能存在一定的差异,重现性差,且在未压到位、保压、退膜等工序中易发生事故,安全性不高<sup>[3]</sup>。2018年,齐艺等<sup>[4]</sup>以 S/BaCrO<sub>4</sub>/KClO<sub>4</sub> 为延期药配方,使用共沉淀法进行混药,压制的延期药平均延期时间为 12.88 s,延期时间标准差为 0.75 s,燃烧速度为 2.22 mm·s<sup>-1</sup>,燃烧速度标准差为 0.13 mm·s<sup>-1</sup>。2019年,任冬梅等<sup>[5]</sup>使用压药工艺制备了铅丹硅系延期药,延期时间为 53.8 ms,标准差为 4.1 ms,极差为 12.3 ms。2020年,成春莲等<sup>[6]</sup>以共沉淀法为混药方

式,使用压药工艺制备了 B/BaSO<sub>4</sub>/BaCrO<sub>4</sub> 延期药,研究表明,不同组分含量的延期药平均燃速范围为 13.01~16.90 mm·s<sup>-1</sup>,最小极差为 0.945 mm·s<sup>-1</sup>。2021年,田子帆<sup>[7]</sup>以新型超细硅铝合金粉为可燃剂,超细 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使用过筛湿混和压药工艺制备了延期药,其燃速极差为 5%,相对标准差为 2%。由此可见,国内学者通过研究延期性能的影响因素,提高延期药的重现性和安全性,但由于压药过程中受力不均,导致同一批药柱燃烧速度和延期时间差别较大,使延期精度的提高受到很大限制,传统压药工艺已经不能够满足日益增长的延期药生产需求,为此,研究新的延期药装药工艺和技术尤为重要。

数字光处理(DLP)光固化 3D 打印技术通过逐层打印使含能药柱快速成型,能够提高生产效率和降低成本,在推进剂领域已展开研究<sup>[8]</sup>。DLP 光固化 3D 打印的含能药柱具有超高精度,去除支撑件后不用打磨处理,无平台效应,孔隙率小<sup>[9]</sup>,打印件一致性好,能够保证打印件中固体填料的均匀分散<sup>[10]</sup>,燃烧速度均匀。2018年,Dolman B<sup>[8]</sup>等使用细小颗粒的固体填料进行打印药柱,显著提高了装药量,大幅度地提高了初速,为 DLP 光固化 3D 打印含能药柱提供了可行性。

收稿日期:2021-12-09;修回日期:2022-01-04

网络出版日期:2022-02-19

作者简介:霸书红(1970-),男,博士,教授,主要从事新型含能材料及光电对抗效应研究。e-mail:shuhongba@163.com

引用本文:霸书红,杨雨龙,沈红旗,等. DLP 光固化 3D 打印含能药柱及延期性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2021331.

BA SHU-HONG, YANG YU-LONG, SHEN HONG-QI, et al. Delay Property of Energetic Grain via Digital Light Processing Photocurable 3D Printing[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2021331.

Chandru R A 等<sup>[9]</sup>以高氯酸铵(AP)和铝粉为固相填料,己二酸二辛酯为增塑剂,端羟基聚丁二烯为黏合剂,异佛尔酮二异氰酸酯为固化剂,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为燃烧催化剂,使用3D技术打印的药柱,可以控制几何形状和孔隙率。2019年,Schmidt J 等<sup>[11]</sup>以微米级氧化铝作为填料,Lithoz GmbH公司生产的光引发剂和偶氮染料作为光引发剂,加入苯氧乙醇作为稀释剂,打印层厚25 μm,固化速度6 s,打印的笼状模型具有超高精度,为DLP光固化技术制造高精度药柱提供了思路。Straathof M H 等<sup>[12]</sup>打印的含能药柱主要成分为50% RDX、25%丙烯酸酯黏合剂和25%高能增塑剂,实验结果表明药柱的相容性、机械性能、可打印性和弹道性能等符合使用要求,为DLP光固化3D打印含能药柱提供了基础。2020年,Mcclain M S 等<sup>[13]</sup>以聚丁二烯丙烯酸聚氨酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、双酰基氧化膦为光敏黏合剂体系,Al含量为0~20%,固含量为85%,打印出高精度的含能药柱,证明了光固化3D打印含能药柱的可行性。2021年,Komissarenko D A 等<sup>[14]</sup>以氧化锆粉末作为填料,打印层厚50 μm,打印出表面光滑、层与层之间连接良好、无裂纹分层的模型,模型硬度为11 GPa,展现了DLP光固化3D打印的优势。DLP光固化3D打印技术的相关研究主要集中在推进剂领域,在烟火药领域应用较少。为此,需开发一种延期药装药新技术,实现装药密度的均匀性和燃烧速度的一致性,大幅度提高延期精度,本研究以燃速调节剂、Mg、AP和光固化液态树脂为主要成分,设计打印了一种新型延期含能药柱,测试了其燃烧过程、延期性能、药柱均匀性和相容性,分析含能药柱各组分对延期时间的影响,促进DLP光固化3D打印技术在烟火药制备中的应用,实现延期药装药技术的自动化、安全性与环保性。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

镁粉,含量≥99%,上海行知化工厂;高氯酸铵,含量≥99%,上海试剂二厂;环氧丙烯酸树脂双酚A型(EA),工业级,帝斯曼(中国)有限公司;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),工业级,上海光易化工有限公司;丙烯酸羟丙酯(HPA),分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO),工业级,巴斯夫(中国)有限公司;流平剂BYK-333,工业级,毕克化学(铜陵)有限公司;消泡剂

BYK-A 530,工业级,毕克化学(铜陵)有限公司;黏结促进剂2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯(HEMAP),工业级,台湾长兴化工有限公司;稀释剂邻苯二甲酸二辛酯,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;硅烷偶联剂KH-550,含量≥98%,国药集团化学试剂有限公司。

DP-002 3D打印机(创想三维科技有限公司);ZNCL-G190\*90智能磁力搅拌器(郑州宇祥仪器设备有限公司);BG-01超声波清洗机(广州邦洁电子产品有限公司);TBS1102B泰克示波器(深圳市中如电子有限公司);PMS-XHD-AF视频显微镜(东莞市普密斯精密仪器有限公司);DSC-HX30照相机(索尼公司);AU-120S密度测量仪(杭州金迈仪器有限公司);HQT-4全自动微机差热天平(北京恒久实验设备有限公司)。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 含能药柱制备

(1)固相填料预处理:以燃速调节剂、Mg、AP为固相填料。为改善固体填料在光固化液态树脂中的分散性,镁粉用硬脂酸包覆后,粒径≤15 μm,AP用溶剂-非溶剂法细化处理后,粒径3~8 μm,燃速调节剂进行研磨细化过筛,粒径≤15 μm。

(2)含能浆料配制:含能浆料由光固化液态树脂和固相填料组成,其中光固化液态树脂配方(质量分数)为48.35% EA、23.168% HDDA、23.168% HPA、4.394% TPO和0.920% 助剂,性能参数为固化时间2.08 s,黏度240 mPa·s,固化收缩率6.71%<sup>[15]</sup>。含能浆料配方(质量分数)为7.53% 燃速调节剂、62.37% AP和3.22% Mg、26.88% 光固化液态树脂,浆料性能参数为黏度325 mPa·s,固化时间3.2 s,固化硬度等级2 H,收缩率4.98%。

(3)含能药柱打印:将最佳配比含能浆料加入烧杯,使用智能磁力搅拌器进行充分搅拌,加入适量稀释剂与硅烷偶联剂混合均匀,然后加入3D打印机料槽中,打印模型为圆柱形实心药柱,设置3D打印机首层打印时间为50 s,首层打印层数为5层,固化时间为7 s,光照强度为80%,延期含能药柱尺寸为Φ6 mm×11.5 mm,见图1。

#### 2.2.2 性能测试

(1)燃烧过程测试:将含能药柱固定好,控制靶线距离为10 mm,使用起爆器点燃药柱,用摄像机记录并观察燃烧过程。

(2)燃烧速度和延期时间测试:基于双靶线测试原理评价含能药柱的燃速和延期时间等,测试系统如



图1 打印成型的延期药柱

Fig.1 Printed delay grain

图2所示。示波器采集到的两个峰值之间间隔为延期时间  $\Delta t$ 。燃烧速度计算公式为:

$$v = \frac{l}{\Delta t} \quad (1)$$

式中,  $v$  是含能药柱的燃烧速度,  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $l$  是两靶线间含能药柱的长度,  $\text{mm}$ ;  $\Delta t$  是延期时间,  $\text{s}$ 。

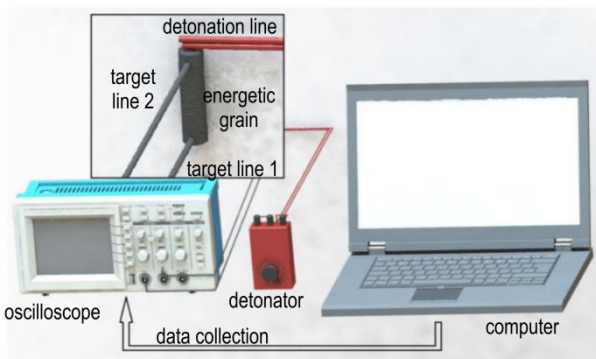


图2 含能药柱延期性能测试系统

Fig.2 Delay property test system of energetic grain

(3) 药柱均匀性测试: 将固化后的含能药柱分别放入乙醇、去离子水和丙酮中浸泡 20 min, 使溶剂分别溶解光固化液态树脂、AP 和燃速调节剂, 使用视频

显微镜观察药柱表面结构, 评价药柱均匀性。

(4) 药柱相容性测试: 将光固化液态树脂分别与 AP、Mg 和燃速调节剂混合, 其配比为 26.88% 光固化浆料和 73.15% 固体填料, 固化后取 1.1 mg 进行 DSC 测试, 参照 GJB5383.11-2005 评价相容性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 燃烧过程

通过含能药柱的燃烧过程可观察火焰大小变化、火焰颜色、火焰明亮程度、是否产生黑烟和火焰喷射等, 进而判断火焰是否稳定、燃烧是否充分、气相产物生成情况等。DSC-HX30 照相机录制的含能药柱燃烧过程及各个时刻的燃烧状态如图 3 所示。

含能药柱燃烧可分为两个阶段, 即 AP 分解预点火阶段和固气燃烧反应阶段, 预点火阶段 AP 分解产生  $\text{N}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 固气燃烧反应阶段  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  与 Mg 反应<sup>[16]</sup>。由图 3 可见, 1~2 s 时, 药柱被点燃, 产生黄色火焰且亮度较大, 火焰向同一个方向喷射; 2~10 s 时, 火焰呈圆柱形, 燃烧稳定, 燃烧界面明显, 无黑烟产生, 火焰方向保持不变; 10~12 s 时, 燃烧至药柱尾端, 火焰变小且逐渐缩短; 12 s 后, 火焰变小, 燃烧完毕。燃烧过程中, 药柱燃烧稳定, 火焰形状大小基本保持不变, 说明含能药柱体系中各组分混合较为均匀, 固体填料在含能浆料中分散度高, 火焰传播稳定, 能够按平行层燃烧<sup>[1]</sup>; 燃烧产生明亮的黄色火焰, 无黑烟, 可知药柱中的有机成分燃烧完全; 火焰较长, 说明燃烧产生气体。测试结果表明, 含能药柱燃烧重现性好, 作为有机延期药可靠性强。

延期药燃烧产生的残渣影响其传火性能<sup>[17]</sup>, 图 4 为 DSC-HX30 照相机拍摄含能药柱的燃烧产物, 红色框内

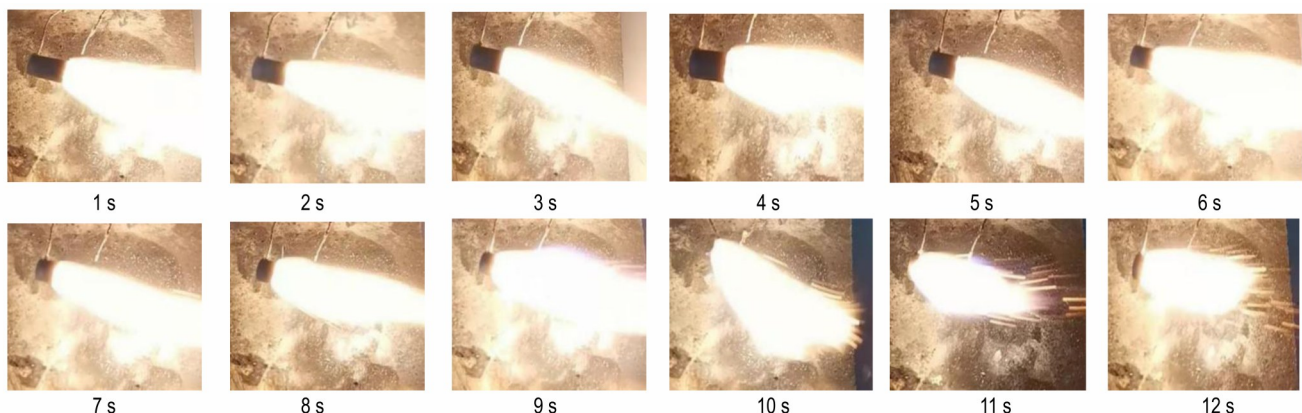


图3 含能药柱燃烧过程

Fig.3 Burning process of energetic grain

照片为燃烧产物放大400倍后视频显微镜拍摄照片。

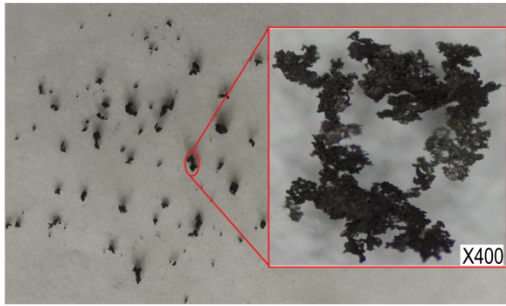


图4 含能药柱燃烧产物

Fig.4 Combustion products of energetic grain

由图4可得出,含能药柱燃烧生成均匀的黑色层状燃烧产物,含能药柱燃烧的残渣率为4.98%,残渣少能够避免堵塞传火通道,直径为0.5~2 mm,残渣有大量的孔隙。

### 3.2 延期性能

燃烧速度、延期时间和延期精度是延期药的重要

性能指标,3次测试得到的含能药柱延期性能参数见表1。

由表1可得,光固化打3D印成型含能药柱的平均延期时间为12.43 s,满足长秒量延期药的秒量标准,3次延期时间的标准偏差为0.0158 s,说明含能药柱一致性较好,含能浆料混合均匀,打印成型过程对含能药柱的延期时间影响较小;含能药柱平均燃速为 $0.805 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,符合低燃速延期药标准,燃速标准差为 $0.0012 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,作为有机延期药使用延期精度较高。

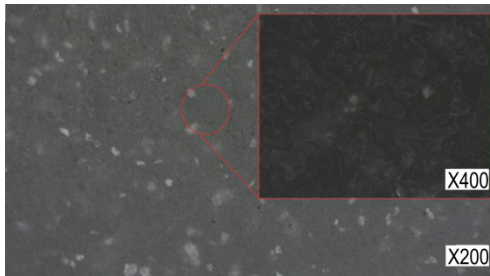
### 3.3 药柱均匀性

含能药柱各组分混合均匀性和孔隙对延期性能影响很大。含能药柱孔隙大容易产生增面燃烧,导致燃烧不稳定,影响延期精度。为分析含能药柱中各组分的混合均匀性,使用视频显微镜观察含能药柱浸泡不同溶剂后的微观结构,图5为放大200倍后药柱表面,红色框内为框选区域放大400倍后药柱表面。

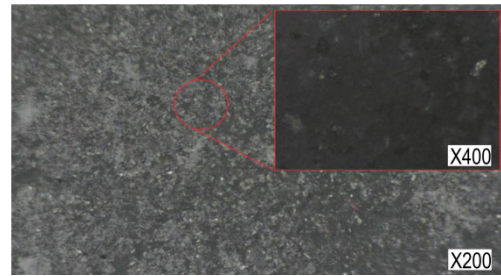
表1 含能药柱延期性能参数

Table 1 Delay property parameters of energetic grain

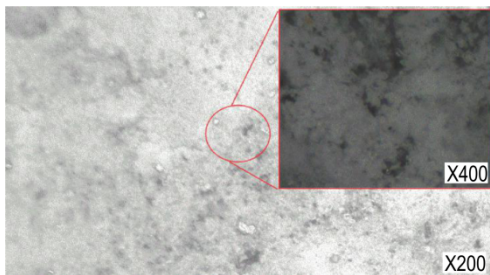
No.	target line spacing/mm	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	average density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	delay time /s	average delay time/s	standard deviation/s	burning rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	average burning rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	standard deviation/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
1		1.510		12.44			0.804		
2	10	1.510	1.507	12.44	12.43	0.0158	0.804	0.805	0.0012
3		1.501		12.41			0.806		



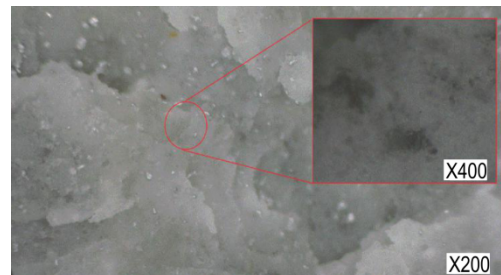
a. surface of energetic grain without solvent soaking



b. surface of energetic grain after removing burning rate regulator



c. surface of energetic grain after removing light-cured liquid resin



d. surface of energetic grain after removing AP

图5 不同溶剂浸泡后含能药柱表面的显微照片

Fig.5 Surface micrographs of energetic grain after soaking in different solvents

图 5a 为未浸泡溶剂后含能药柱表面图,图中白色颗粒为 Mg 粉,AP 和燃速调节剂呈颗粒状均匀排列于药柱内部,含能药柱表面光滑,无孔洞,孔隙被光固化液态树脂填补;图 5b 为经过丙酮浸泡以后,表面的燃速调节剂被溶解,出现均匀的孔洞,由孔洞分布可知燃速调节剂均匀分散;图 5c 为含能药柱表面的光固化液态树脂被溶解,固体填料出现空隙,说明光固化液态树脂填补了固体填料之间的空隙;图 5d 为经去离子水浸泡以后,AP 被溶解,因 AP 在含能药柱中占 62.37%,AP 去除后药柱结构松散,层与层之间脱落。上述实验结果表明,含能药柱中 AP、Mg 粉和燃速调节剂均匀分布在药柱内部,孔隙被树脂填补,结构紧密,表面光滑,无孔洞。

### 3.4 药柱相容性

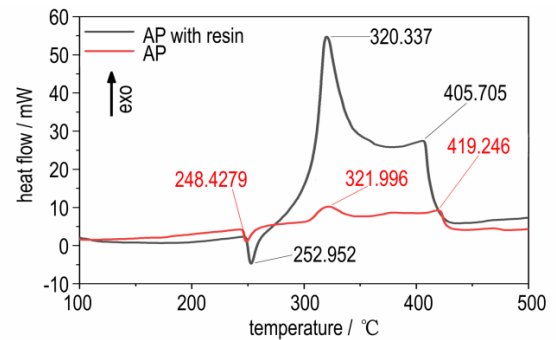
差示扫描量热法(DSC)是研究固体填料相容性的重要表征手段之一<sup>[18]</sup>。AP、Mg 和燃速调节剂加入光固化液态树脂前后的 DSC 曲线如图 6 所示。

参照 GJB5383.11-2005 对含能药柱各组分进行相容性评价,单独组分与混合体系第一放热峰温改变量为  $\Delta T_p$ ,  $\Delta T_p \leq 2\text{ }^\circ\text{C}$ , 则认为相容性好;  $2\text{ }^\circ\text{C} < \Delta T_p < 5\text{ }^\circ\text{C}$ , 则认为相容性差;  $\Delta T_p \geq 5\text{ }^\circ\text{C}$ , 则认为不相容。由图 6 可知, AP 和加入树脂后混合物的第一放热峰分别为  $321.996\text{ }^\circ\text{C}$  和  $320.337\text{ }^\circ\text{C}$ ; Mg 和加树脂后混合物的放热峰分别为  $603.348\text{ }^\circ\text{C}$  和  $604.922\text{ }^\circ\text{C}$ ; 燃速调节剂和加树脂后混合物的放热峰分别为  $249.328\text{ }^\circ\text{C}$  和  $247.421\text{ }^\circ\text{C}$ 。加入光固化液态树脂后, AP 分解峰前移  $1.6595\text{ }^\circ\text{C}$ , Mg 分解峰后移  $1.574\text{ }^\circ\text{C}$ , 燃速调节剂分解峰前移  $1.907\text{ }^\circ\text{C}$ 。可见 AP、Mg 和燃速调节剂与光固化液态树脂相容性较好。

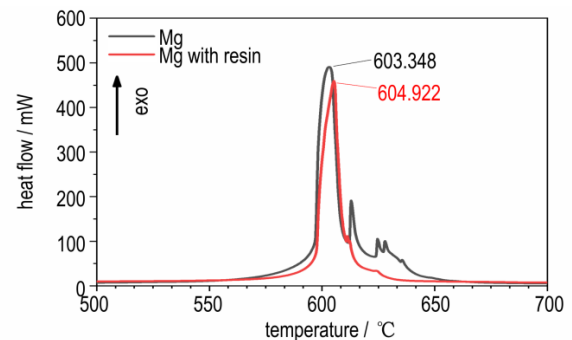
### 3.5 含能药柱各组分对延期时间的影响

含能药柱作为一种多组分混合而成的火工药剂,影响延期时间的因素较多。不同含量固体填料能改变含能药柱的物理性质和化学性质,进而改变含能药柱的延期时间。由于 AP 和 Mg 是燃烧反应主要组分,其含量对燃烧时间影响很大,光固化液态树脂具有一定的阻燃效果,光固化液态树脂和燃速调节剂对药柱氧平衡具有较大影响,故选择燃速调节剂(A)、AP(B)、Mg(C)、光固化液态树脂(D)的质量为四因素,设计  $L_{16}(4^4)$  正交表,通过极差分析各组分含量对延期时间的影响,因素水平表见表 2,性能参数见表 3。

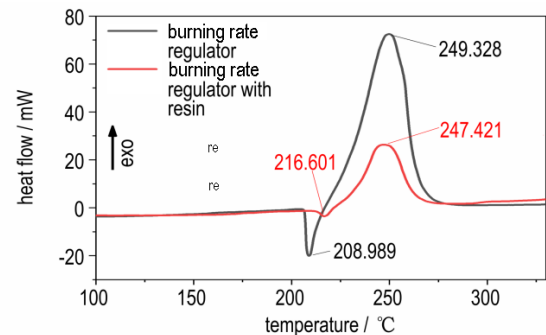
对表 4 中的正交设计实验结果进行极差分析,认为影响延期时间因素由大到小依次为 AP>光固化液态树脂>燃速调节剂>Mg。AP 是延期时间的主要影响因



a. AP and AP with resin



b. Mg and Mg with resin



c. burning rate regulator and burning rate regulator with resin

图 6 AP、Mg 和燃速调节剂加入光固化液态树脂前后的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of AP, Mg, and burning rate regulator before and after adding light-cured liquid resin

表 2  $L_{16}(4^4)$  正交因素水平表

Table 2  $L_{16}(4^4)$  orthogonal factor level table

level	experimental factors			
	burning rate regulator (A) / g	ammonium perchlorate(B) / g	Mg(C) / g	light-cured resin(D) / g
1	1	52	1	23
2	3	55	3	25
3	5	58	5	27
4	7	61	7	29

表3 含能药柱配方正交设计及性能参数

Table 3 Orthogonal design of formulation and performance parameters of energetic grain

No	A	B	C	D	average burning time / s
1	1	1	1	1	12.82
2	1	2	2	2	12.93
3	1	3	3	3	11.41
4	1	4	4	4	17.20
5	2	1	2	3	12.01
6	2	2	1	4	12.41
7	2	3	4	1	14.23
8	2	4	3	2	15.64
9	3	1	3	4	11.23
10	3	2	4	3	10.27
11	3	3	1	2	16.40
12	3	4	2	1	13.42
13	4	1	4	2	11.25
14	4	2	3	1	11.43
15	4	3	2	4	12.63
16	4	4	1	3	12.28
R	1.9425	2.875	1.05	2.5625	

素,对含能药柱的氧平衡影响很大,进而影响氧化还原反应速度和延期时间。光固化液态树脂是延期时间的次要影响因素,其燃烧性能不够稳定,导热性差,随其含量的增加,药柱整体导热性降低,延期时间增加。燃速调节剂的氧平衡值为 $-0.216 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,通过调节含量能够达到微调延期时间的作用。Mg导热性良好,随着其含量的增加,药柱导热性增加,热传导速度加快,延期时间减少。通过调整各组分含量可以控制含能药柱的延期时间,实现不同的延期目的。

## 4 结论

(1)用于DLP光固化3D打印的含能浆料最佳配方为:燃速调节剂7.53%、高氯酸铵62.37%、Mg 3.22%、光固化树脂26.88%。浆料性能测试结果为黏度 $325 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,固化时间3.2 s,固化硬度2H,收缩率4.98%。

(2)成功打印了含能药柱,平均密度为 $1.507 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,其内部平整且组分混合较为均匀,固体填料与光固化液态树脂相容性好,火焰呈圆柱形喷射,燃烧均匀稳定,燃烧界面明显,无黑烟产生,燃烧产渣少,火焰喷射方向保持不变,燃烧重现性好,平均延期时间为12.43 s,满足长秒量延期药的秒量标准,平均燃速为

$0.805 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,符合低燃速延期药标准;延期精度为 $0.0158 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,符合秒系列雷管延期误差,有望成为一种新型有机延期药。

(3)含能药柱组分影响延期时间的顺序为AP>光固化液态树脂>燃速调节剂>Mg。通过调整各组分含量可以控制含能药柱延期时间,实现不同的延期目的。

## 参考文献:

- [1] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2013: 29-31  
YE Ying-hua. Initiating explosive device technology[M]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2013: 29-31
- [2] 李尚杰, 刘玉存, 杨宗伟, 等. 延期药制备工艺的研究进展[J]. 化工中间体, 2010(10): 1-4.  
LI Shang-jie, LIU Yu-cun, YANG Zong-wei, et al. Research progress in preparation technology of delayed drugs[J]. *Chemical Intermediates*, 2010(10): 1-4.
- [3] 胡双启, 赵海霞. 火炸药安全技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2014: 5-6.  
HU Shuang-qi, ZHAO Hai-xia. Safety technology of explosives and explosives[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2014: 5-6.
- [4] 齐艺, 王金英, 张欣, 等. 含铬酸钡的共沉淀延期药制备及燃烧性能测试[J]. 测试科学与仪器(英文版), 2018, 9(1): 73-77.  
QI Yi, WANG Jin-ying, ZHANG Xin, et al. Preparation and combustion performance test of coprecipitation delay composition containing barium chromate[J] *Test Science and Instruments(English Version)*: 2018, 9(1): 73-77.
- [5] 陈昆, 韩体飞, 金晓艳, 等. 压药压力对硅系延期药燃烧性能的影响[J]. 火工品, 2019(3): 51-54.  
CHEN Kun, HAN Ti-fei, JIN Xiao-yan, et al. Effect of pressing pressure on combustion performance of silicon delay composition[J] *Initiating Explosive Device*, 2019(3): 51-54.
- [6] 刘媛, 李尚杰. 硼/铬酸钡延期药的制备及性能测试[J]. 科技经济导刊, 2019, 34: 58-56.  
LIU Yuan, LI Shang-jie. Preparation and performance test of boron/barium chromate delay composition [J]. *Technology and Economic Guide*, 2019, 34: 58-56
- [7] 成春莲, 魏艳敏, 邓涛. B/BaSO<sub>4</sub>/BaGrO<sub>4</sub>延期药制备工艺的优化[J]. 世界有色金属, 2020, 16: 226-227.  
CHENG Chun-lian, WEI Yan-min, DENG Tao. Optimization of preparation process of B/BaSO<sub>4</sub>/BaGrO<sub>4</sub> delay composition [J] *World Nonferrous Metals*, 2020, 16: 226-227.
- [8] Dolman B, Hart A, Johnston I, et al. Advanced munitions: 3d printed firepower[C]//ICSILP. International Conference on Science and Innovation for Land Power. Edinburgh. 2018: 5-6.
- [9] Chandru R A, Balasubramanian N, Oommen C, et al. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2018, 34(4): 1090-1093.
- [10] 张妹玉. 基于DLP投影技术的3D打印机原理[J]. 大陆桥视野, 2017, 22: 85.  
ZHANG Mei-yu. Principle of 3D printer based on DLP projection technology[J]. *New Silk Road Horizon*, 2017, 22: 85.
- [11] Schmidt J, Altun A A, Schwentenwein M, et al. Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a pre-

- ceramic polysiloxane with active alumina fillers[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1336–1343.
- [12] Straathof M H, Van Driel C A, Van Lingen J N J, et al. Development of propellant compositions for vat photopolymerization additive manufacturing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(1): 36–52.
- [13] McClain M S, Afriat A, Rhoads J F, et al. Development and characterization of a photopolymeric binder for additively manufactured composite solid propellant using vibration assisted printing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(6): 853–863.
- [14] Komissarenko D A, Sokolov P S, Evstigneeva A D, et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 684–690.
- [15] 沈红旗. 紫外光固化延期药的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2021.
- SHEN Hong-qi. Preparation and properties of UV-curable delay drugs[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2021.
- [16] Min Z, Chen X, Zhou C S, et al. Experimental and numerical investigations on the decomposition and combustion characteristics of composite propellant with Mg/Al particles additives[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 111: 863–875.
- [17] 王凯民. 火工品工程[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
- WANG Kai-min. Pyrotechnics engineering[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.
- [18] 黄璠. CL-20, TATB 基复合装药结构的 3D 打印成型及安全性研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
- HUANG Jin. Study on 3D printing forming and safety of CL-20, TATB based composite charge structure[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.

## Delay Property of Energetic Grain via Digital Light Processing Photocurable 3D Printing

BA Shu-hong, YANG Yu-long, SHEN Hong-qi, WANG Shu-tao, SUN Wen-dong

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** An energetic slurry formulation was designed by light-cured liquid resin, magnesium powder (Mg), ammonium perchlorate, and burning rate regulator. The energetic grain was printed by Digital Light Processing (DLP) photocurable 3D printing technology. The combustion process, delay performance, uniformity, and compatibility of energetic grain were evaluated, and the influence factors of delay time were analyzed. The results show that the optimal mass fraction of energetic slurry formulation is 7.53% burning rate regulator, 62.37% ammonium perchlorate, 3.22% Mg, and 26.88% light-cured resin. Performance test of slurry displays that viscosity, curing time, curing hardness, and shrinkage are 325 mPa·s, 3.2 s, 2H, and 4.98%, respectively. A cylindrical energetic grain was successfully printed with the size of  $\Phi 6$  mm×11.5 mm and the average density of 1.507 g·cm<sup>-3</sup>. The printed energetic grain exhibits evenly distributed components, good compatibility, stable combustion process, bright yellow flame, and combustion residue rate of 4.98% without black smoke generation. The average delay time and burning rate are (12.43±0.0158) s and (0.805±0.0012) mm·s<sup>-1</sup>, respectively. The obtained delay time meets the standard of long second delay composition, and the delay accuracy conforms the requirements of second delay composition. The influence on delay time gradually decreases from ammonium perchlorate, light-cured liquid resin, burning rate regulator to Mg. The delay time of energetic grain can be controlled to achieve diverse delay targets by adjusting component content of energetic slurry.

**Key words:** digital light processing (DLP); photocurable 3D printing; energetic grain; burning process; delay property

**CLC number:** TJ55; TP391.7; TQ560.1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021331

(责编: 王艳秀)

图文摘要:



Burning process of delayed energetic grain

The delayed energetic grains are successfully manufactured by using DLP photocurable 3D printing technology. The burning process and delay property of energetic grain are studied. The factors affecting delay accuracy are analyzed. The delay time of energetic grain can be controlled to meet the requirement of different delay time by adjusting the component content of energetic slurry.