

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-13

3D 打印技术在固体推进剂装药制造中的应用与展望

宋仕雄¹,任全彬^{1,2},王嘉炜³,庞爱民²,唐敏²

(1. 西北工业大学航天学院, 陕西 西安 710072; 2. 航天动力技术研究院, 陕西 西安 710025; 3. 西安航天动力技术研究所, 陕西 西安 710025)

摘要: 3D 打印技术具有无模具、多材料、柔性化等特点,可以为单室多推力、多脉冲式等固体火箭发动机所需的特殊结构固体推进剂装药成型提供新的技术途径。当前,围绕固体推进剂的 3D 打印,国内外均开展了相关研究。本文重点介绍了粘合剂喷射、光聚合固化和材料挤出成形等典型 3D 打印工艺在复杂结构、梯度化结构、多材料一体化固体推进剂装药制造中的应用,总结了上述 3 种典型结构在 3D 打印装药制造中存在的 key 问题。对未来的研究方向进行了展望,强调了针对未来异形异质固体推进剂装药制造需求,需重点关注低感度专用固体推进剂材料、大型药柱 3D 打印设备及绝热包覆打印技术等。

关键词: 固体火箭发动机;固体推进剂;3D 打印;异形异质

中图分类号: TJ55;V435

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024129

0 引言

21 世纪以来,颠覆性创新技术迅速发展,并已广泛渗透到多个领域,成为推动科技进步和军事变革的重要力量。当前,含能材料领域正在快速发展的颠覆性技术,包括超高能化技术^[1-2]、纳米技术^[3-4]、增材制造技术^[5-7]和材料基因组技术^[8]。增材制造技术^[9](也称 3D 打印技术),源自快速原型技术^[10-11](rapid prototyping, RP),是以数字模型为基础,通过软件与数控系统将金属、非金属或者其它材料,按照挤压、熔融、喷射等方式逐层堆积,制造出实体物品的制造技术。

固体推进剂作为含能复合材料,是火箭、导弹等各类固体发动机的动力源。随着未来武器攻防模式的不断演变,导弹对弹道的多样化需求越来越强烈,由此也对动力系统提出了相应的要求,推力可调固体发动机的使用和需求越来越广泛,这催生了固体推进剂药柱

朝着复杂异形结构、多材料异质结构等方向发展。传统基于芯模浇注的推进剂药柱制造模式已难以满足上述需求,而借助 3D 打印技术在复杂结构无模成形,多材料同步制造中的优势,可为上述特殊结构药柱的制造提供可行的技术方案。围绕相关固体推进剂的 3D 打印,国内外均开展了相关研究。

本研究重点介绍了典型 3D 打印工艺在中复杂结构、梯度化结构、多材料一体化固体推进剂药柱装药中的应用,总结了上述应用中存在的 key 问题,展望了未来在异形异质固体推进剂装药制造中的发展和应用。

1 固体推进剂 3D 打印技术概述

根据成型特点,3D 打印技术一般可分为粉末床熔融、定向能量沉积、粘结剂喷射、材料喷射、薄片层叠、立体光固化、材料挤出技术 7 类^[12]。粉末床熔融 (Powder Bed Fusion, PBF)、定向能量沉积 (Directed Energy Deposition, DED)、薄片层叠 (Sheet Lamination, SL) 这 3 种方法主要用于金属或塑料领域的增材制造,由于存在较高的能量源输入,对于固体推进剂等含能材料来说危险性过高,目前未见采用此类工艺打印固体推进剂的相关报道。材料喷射 (Material Jetting, MJ) 打印技术是将原材料以墨水液滴的形式从喷头处

收稿日期:2024-05-17;修回日期:2024-07-02

网络出版日期:2024-09-14

基金项目:国家重点研发计划资助(2022YFB4603100)

作者简介:宋仕雄(1989-),男,博士,主要从事固体推进剂增材制造研究。e-mail:songshx1015@163.com

通信联系人:任全彬(1970-),男,研究员,主要从事固体火箭发动机总体技术研究。e-mail:renqb1013@163.com

引用本文:宋仕雄,任全彬,王嘉炜,等. 3D 打印技术在固体推进剂装药制造中的应用与展望[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024129.

SONG Shi-xiong, REN Quan-bin, WANG Jia-wei, et al. 3D Printing Technology in the Manufacturing of Solid Propellant Grain: A review of Applications and Prospects[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024129.

喷射到指定位置,打印过程一般使用紫外光进行固化,通过墨水的不断沉积固化最终成型相应的构件。该技术对墨水的粘度和表面张力要求苛刻,需要将两者进行匹配来保证液滴具有优良的成形性能。目前,该技术在含能材料领域的探索尚局限于用于制备火工品的爆炸序列、微装药和含能芯片方面,未见有关于固体推进剂成形的报道。因此,本研究将详细讨论粘结剂喷射、光聚合固化和材料挤出这3种3D打印技术在异形异质固体推进剂装药制造中应用。

1.1 粘结剂喷射成型3D打印技术

粘结剂喷射(Binder Jetting, BJ)技术利用液体粘合剂选择性地逐层粘结粉末颗粒,形成固体物件,最后去除多余粉材便得到所需形状的制品,如图1所示,是一种多功能增材制造方法,适合粉体金属、陶瓷等材料的3D打印^[13-15],制造感度小,与固体推进剂这类由粉状固体填料加液体粘结剂的材料组合也更加兼容。由于BJ技术是将松散的成型粉末粘结在一起形成所需要的实体,因此一般存在制品孔隙率较大等问题。

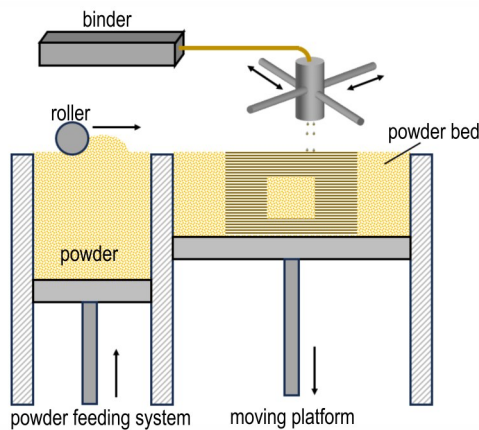


图1 粘结剂喷射工艺示意图

Fig.1 Process diagram of Binder Jetting

1.2 光固化成型3D打印技术

光固化(Vat Photopolymerization, VP)技术是利用液态的光敏树脂在特定的波长紫外光照射时发生聚合反应快速固化的原理而发展起来的,是目前世界上研究最深入、技术最成熟、应用最广泛的快速成型工艺^[16]。根据固化光源的不同,VP工艺可进一步分为:立体光刻(Stereo Lithography Appearance, SLA)、数字光处理(Digital Light Processing, DLP)、双光子聚合(Two-Photon Polymerization, 2PP)和体积3D打印,其中SLA、DLP应用得最为广泛,这两种技术之间的显著差异在于DLP使用数字微镜器件引发瞬时的全局树脂的聚合,而在SLA中,一次曝光单个激光点或线,

如图2所示。VP工艺适合具有一定流动性的浆料,光聚合固化工艺热源较弱,制造感度较低,因此对于含能材料的成型也比较兼容。光聚合固化固体推进剂工艺所采用的药浆除高能填料如高氯酸铵、铝粉外,还包含一定量的光敏树脂作为粘结剂,通常以丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸类光固化树脂为主。在光引发条件下,通过光引发剂的能量转化,使材料中的单体发生链式聚合反应形成高分子网络结构,从而实现固化成型。已经有不少研究人员将其应用于具有复杂结构药柱的成型^[17-18]。

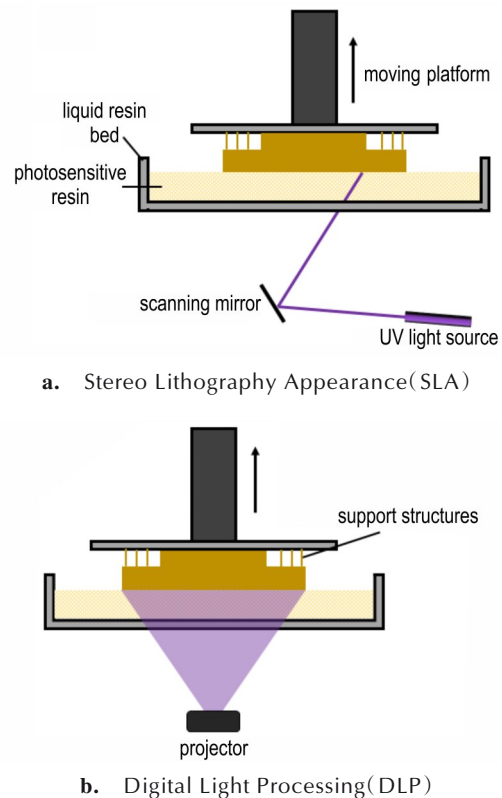


图2 光固化工艺示意图

Fig.2 Process diagram of Vat Photopolymerization

1.3 材料挤出成型3D打印技术

熔融沉积(Fused Deposition Modeling, FDM)和直写成型(Direct Ink Writing, DIW)都是典型的材料挤出制造方法,FDM或DIW的可打印材料在机械力下通过喷嘴挤压,然后选择性沉积以构建所需的结构,如图3所示,其适合的材料与传统的挤压、浇铸等工艺的要求类似,因此非常适合固体推进剂等含能材料的增材制造,国内外已经有众多学者将挤出成型应用于含能材料的3D打印成型领域。

FDM是使丝状的原材料在喷头内被加热融化并

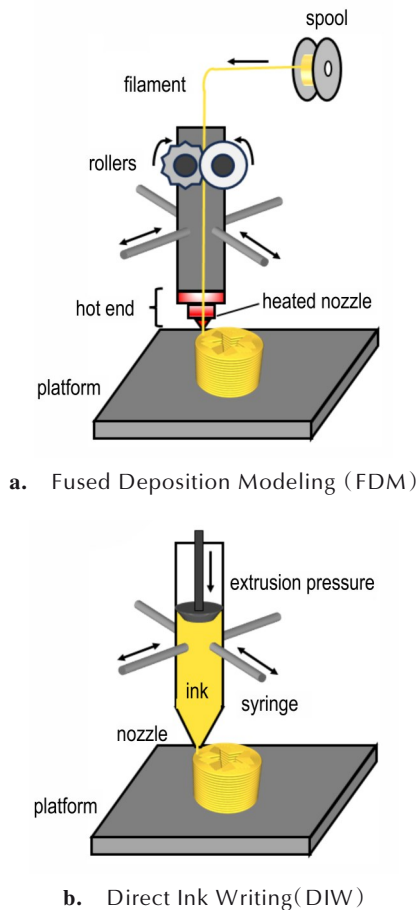


图3 材料挤出成形工艺示意图

Fig.3 Process diagram of Material-Extrusion

挤出打印^[19-20]。该工艺仅适用于加热熔融—冷却成型类材料,成型推进剂药柱时需要首先将含能材料制备成连续长丝再进行加热挤出,其原材料丝材制备与打印过程中,存在安全风险,因此并未得到广泛的研究。

DIW是通过气压、柱塞或者螺杆产生的压力将具有一定粘度的药浆从喷嘴挤出,通过控制喷嘴和基板的运动,从而在基板上沉积出药柱结构的一种打印方式,其中气压的方式虽存在动力传递滞后,启停存在控制难的问题,但由于其打印过程中药浆不与挤压机构直接接触,安全性较高,目前仍是推进剂打印领域的主流方式。与FDM相比最大的区别就是其不需要加热熔融丝材,工艺安全性高,是目前研究最为广泛的推进剂3D打印方法^[21-24]。

2 特殊结构固体推进剂3D打印应用

3D打印技术的特点为复杂结构、变组分、多组分

材料成型提供了技术途径。同样的,将其应用在固体推进剂制造领域,意味着复杂结构(受限于插模浇注法无法实现的复杂燃面结构)、梯度化(变组分推进剂在药柱中的有序分布)、多材料一体化(固体推进剂、绝热层等结构在药柱中三维可控排布)等特殊结构固体推进剂装药的制造成型具有可行方案。这些固体推进剂装药在单室多推力、多脉冲式等固体火箭发动机中可以发挥着不可替代的功能,实现推力可控的功能。

2.1 复杂结构固体推进剂药柱

2.1.1 结构特征

复杂结构装药是满足在受限空间内实现燃面可编辑性的重要途径。固体火箭发动机对推力的动态需求在固体推进剂燃速无法调节的情况下,只能由燃面的动态变化满足;而燃面的动态变化则是由药柱结构决定的,越复杂的推力需求往往就意味着越复杂的装药结构。

目前固体发动机的药型结构设计,基于现有的插模浇注法的成形工艺边界,所设计的几何结构较简单,多为圆型、星型、轮辐型等。而针对推力大幅调节功能的具有三维孔洞、非对称环槽等结构特点的推进药柱,插模浇注法面临着芯模加工难度大,成本高,脱模整形工艺复杂,安全系数低等问题。而3D打印技术,为这类发动机的制造提供了解决方案。

2.1.2 技术实现途径

围绕复杂结构固体推进剂药柱的成形,基于上述3种3D打印方式,国内外进行了下列探索。

(1) 粘接剂喷射成型

Levi等^[25]报道了使用压力辅助粘结剂喷射(Pressure-assisted Binder Jetting, PBJ)增材制造工艺来制造具有复杂几何形状的固体推进剂药柱,包括螺旋状外燃面药柱与螺旋状内燃面药柱。较与现有的粘结剂喷射成形工艺,其原理是在BJ工艺的基础上增加压制系统在打印床上施加单轴压力,通过施加一定的压力让铺的每一层的粉末更加密实。他们对打印推进剂的力学性能进行了分析,并与其他传统制造方法和增材制造方法获得的力学性能进行了比较,结果表明,该方法制备的推进剂具有足够的强度、伸长率和弹性模量(分别达到0.88 MPa、9.1%和20.7 MPa),如图4所示。

(2) 光固化成型

光固化工艺以点、线、或者面光源驱动光敏药浆固化,从而形成三维结构,是目前成形精度最高的3D打印工艺方法,特别适用于复杂精细结构的制造。荷兰

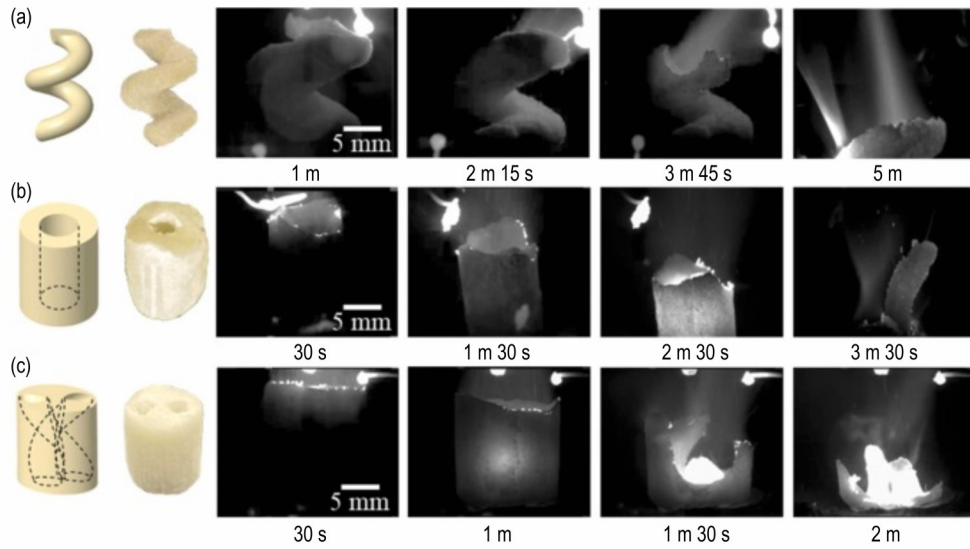


图4 PBJ工艺打印的复杂结构推进剂药柱^[25]

Fig.4 Complex structured propellant grains printed by PBJ^[25]

应用科学研究组织(TNO)的Straathof^[17]等研制了一种用于增材制造的光固化树脂,含有50%的黑索今(RDX),25%的丙烯酸酯粘合剂和25%的高能增塑剂,采用光固化3D打印工艺成形了具有精细多孔结构的药柱,如图5。

西安近代化学研究所YANG等^[18,26]则在TNO研究的基础上优化了材料配方,设计了由50%的RDX、25%环氧丙烯酸酯、12.5%丁基-硝氧乙基硝酸胺(含能增塑剂Bu-NENA)、12.5%活性稀释剂、添加剂组成的配方,并进行了光固化成型实验,对打印成形的多孔推进剂样件的内部结构、力学强度和燃烧性能进行了表征,结果表明采用SLA技术打印的多孔推进剂致密无缺陷(图6),压缩强度和拉伸强度分别为21.6 MPa和7.3 MPa,并具有相对较低的线燃速和1.46的高压指数。



图5 装填前(左)和装填后(右)带有3D打印推进药柱的弹筒^[17]

Fig.5 Cartridge with 3D-printed propellant grain before (left) and after(right) loading^[17]

为了增加推进剂能量,一般会加入10%~20%的金属粉末燃料,而这些金属粉末的密度都远大于光敏树脂的密度,因此混合均匀的推进剂药浆难以保持长时间的均质状而容易发生固液分离,从而导致光固化成型的推进剂药柱物质分布不均匀,进而影响药柱整体的燃烧性能。国内外学者尝试从改进成型设备、优化配方等角度展开了研究。Elliot等^[27]研究了高含铝推进剂的光固化成型,优化了3D打印机结构,通过一个带有磁性搅拌器的副槽将铝粉颗粒与光敏树脂在进给泵的副储备箱内均匀混合,然后将混合溶液泵入主打印槽以确保铝粉颗粒在一段时间内保持悬浮稳定,并打印了含10%的30 μm球形铝粉的螺旋星型药柱,可以看出螺旋星型药柱质地清晰且物质分布均匀(如图7所示)。

(3)材料挤出成型

普渡大学Fleck等^[28]开发了一种用于熔融沉积成型的含能丝材,采用铝粉作为燃料以及聚偏氟乙烯(PVDF)作为热塑性粘结剂,打印了如图8b所示的异

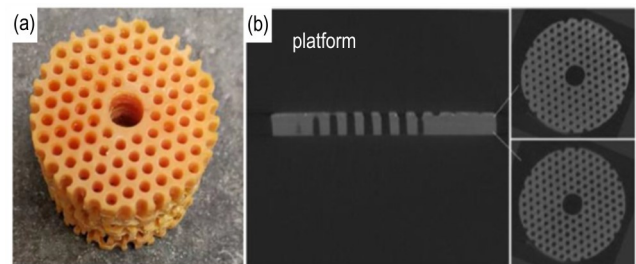


图6 光固化成型的多孔发射药药柱及其CT截面图^[26]

Fig.6 Porous propellant grain formed by VP and its CT cross sectional photograph^[26]

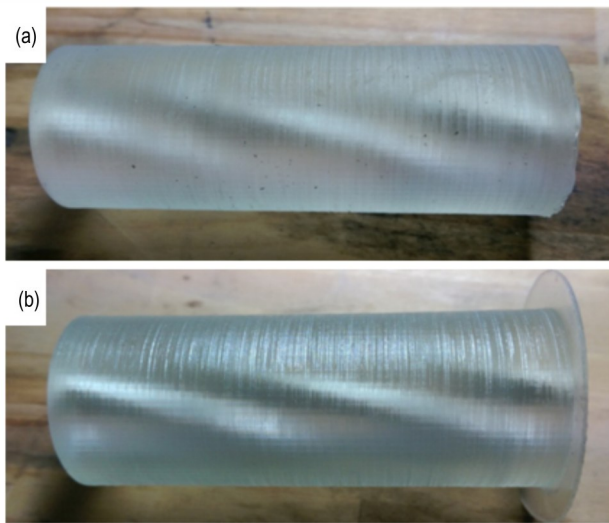


图7 (a)未加铝粉的螺旋星型药柱;(b)含10%铝粉的螺旋星型药柱^[27]

Fig. 7 (a) Methacrylate Photopolymer Propellant Cartridge Produced with SLA, (b) Methacrylate Photopolymer with 10% Aluminum Particles SLA Propellant Cartridge^[27]

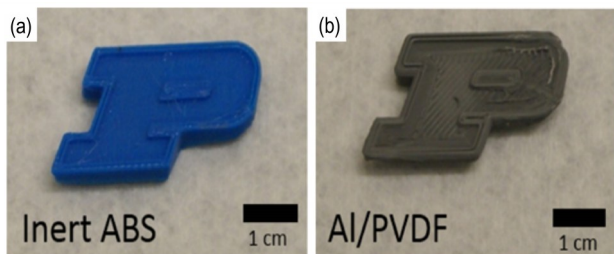


图8 ABS和Al/PVDF打印的普渡大学徽标^[28]

Fig.8 Purdue University logo printed on ABS and Al/PVDF^[28]

型结构含能药柱,燃速测试结果显示,常压下平均直径1.42 mm、含20%Al的丝材平均燃速达 $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

西安航天化学动力有限公司王璐和西安交通大学苗恺等^[29]开发了气动直写式增材制造打印系统,开展了光固化辅助DIW成型固体推进剂复杂结构药柱的研究。开发出了紫外光定型后热固化的推进剂配方,药浆感度测试结果表明该配方与普通三组元推进剂安全等级相当,且药浆混合好后在5 h内粘度变化不大,可以安全打印。同时对打印工艺进行研究,通过调节打印路径、加热温度、压力等参数,获得了固含量75%和80%的推进剂药柱,其抗拉强度分别为0.68(75%)/0.61(80%)MPa,最大伸长率为56%(75%)/31%(80%),密度为 $1.60(75\%)/1.63(80\%) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,6.68 MPa的静态燃速为 $5.10(75\%)/8.81(80\%) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。打印验证了三段式复杂弹道结构药柱,完成了直径达127 mm的复合固体推进剂(80%)的光固化辅助DIW成型(图9c),并成功实现了发动机地面点火,动态燃速 $9.034 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,

平均压强6.112 MPa。

在此基础上,SONG等^[30]根据超低压比技术,设计了复杂结构的推进剂药柱,并基于光固化辅助DIW成型工艺打印成型了药柱结构,如图10所示,试件结构和质量满足要求,经实验验证,DIW成型的复杂结构推进剂具有“超低压比”的特性,最大工作压力降低了约19.5%,壳体的承载载荷降低,壳体及其他轴承部件的质量减少了11.5%,可直接推动固体火箭发动机获得“超低压比”特性,大幅提高固体火箭发动机的性能。

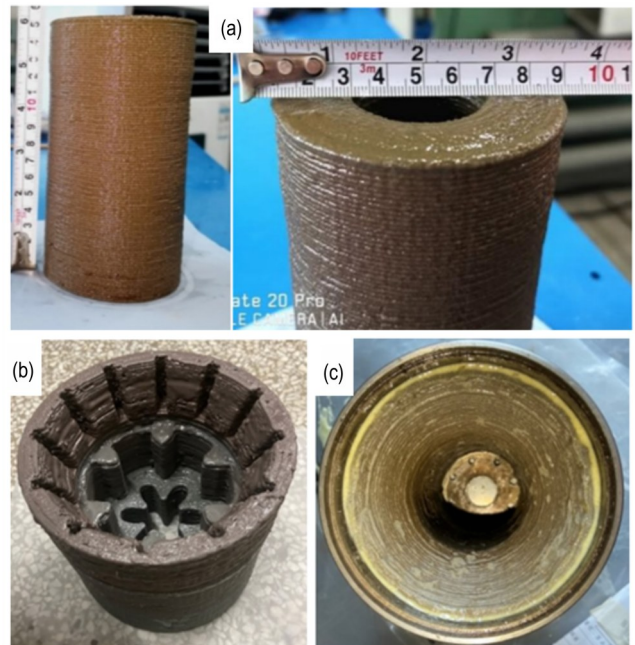


图9 (a) $\phi 80 \text{ mm}(\phi 40 \text{ mm}) \sim 140 \text{ mm}$ 药柱;(b) $\phi 150 \text{ mm} \sim 135 \text{ mm}$ 三段式复杂弹道药柱;(c)发动机药柱^[29]

Fig.9 (a) Grain of $\phi 80 \text{ mm}(\phi 40 \text{ mm}) \sim 140 \text{ mm}$, (b) Three stage complex grain of $\phi 150 \text{ mm} \sim 135 \text{ mm}$, (c) Solid propellant grain^[30]

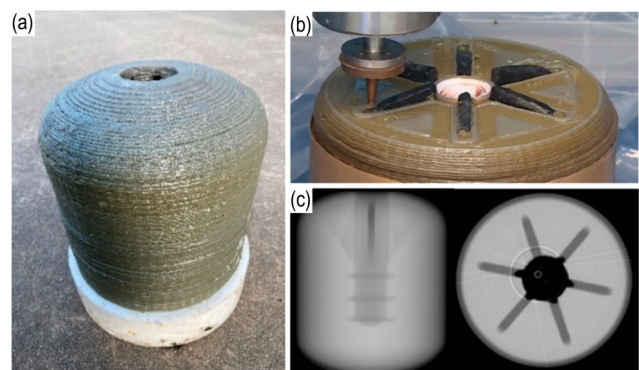


图10 (a)具有超低压比特性的推进剂药柱;(b)打印过程;(c)药柱的CT截面图^[30]

Fig.10 (a) Non-destructive experiment of coated grain, (b) Printing status at the fin, (c) CT cross sectional photograph^[30]

综上所述,3种3D打印方法虽然成型原理不同,但在理论上都可以成型包括多孔、复杂截面等任意形状结构的固体推进剂药柱,从而提升固体火箭发动机在能量管理方面的设计裕度。在成型精度方面,光固化工艺所成型的样件的精度最高,BJ工艺次之,材料挤出工艺则较差。但光固化工艺在成型大尺寸复杂结构的固体推进剂药柱时仍然存在问题:比如光固化工艺要求推进剂药浆具有较低的粘度,这限制了粘合剂的选择和推进剂中高能固相组分的含量,进而降低了推进剂的能量。

2.2 梯度化结构固体推进剂药柱

2.2.1 结构特征

梯度化药柱是指药柱的几何结构或材料在不同方向上存在梯度变化,这种特性使其可以在不同的温度以及压力下表现出良好的燃烧性能和稳定性^[31],能够满足固体火箭发动机在同一任务中的不同能量输出需

求,极大增加了能量管理的多样性,以达到特殊推力变化。

单室多推力固体火箭发动机就是其中的典型代表,其要在一次任务中序时输出3种以上的推力,满足导弹对推力性能的多元要求。为实现这种特殊的装药,现有制造工艺往往要采用多次成型的方式,大幅增加了工序难度和制造成本,此外还可能会带来界面缺陷等问题。

2.2.2 技术实现途径

(1) 粘接剂喷射成型

北京理工大学CHEN等^[32]基于不同燃料/氧化剂组分比例所产生的不同热力学效应,使用BJ技术设计和制造了Al和AP成分含量连续变化的具有材料功能梯度的药柱,如图11所示,并研究了其性能。打印的功能梯度Al/AP整体结构完整,内部颗粒堆积致密,Al和AP含量从一端到另一端连续梯度变化(Al含量从

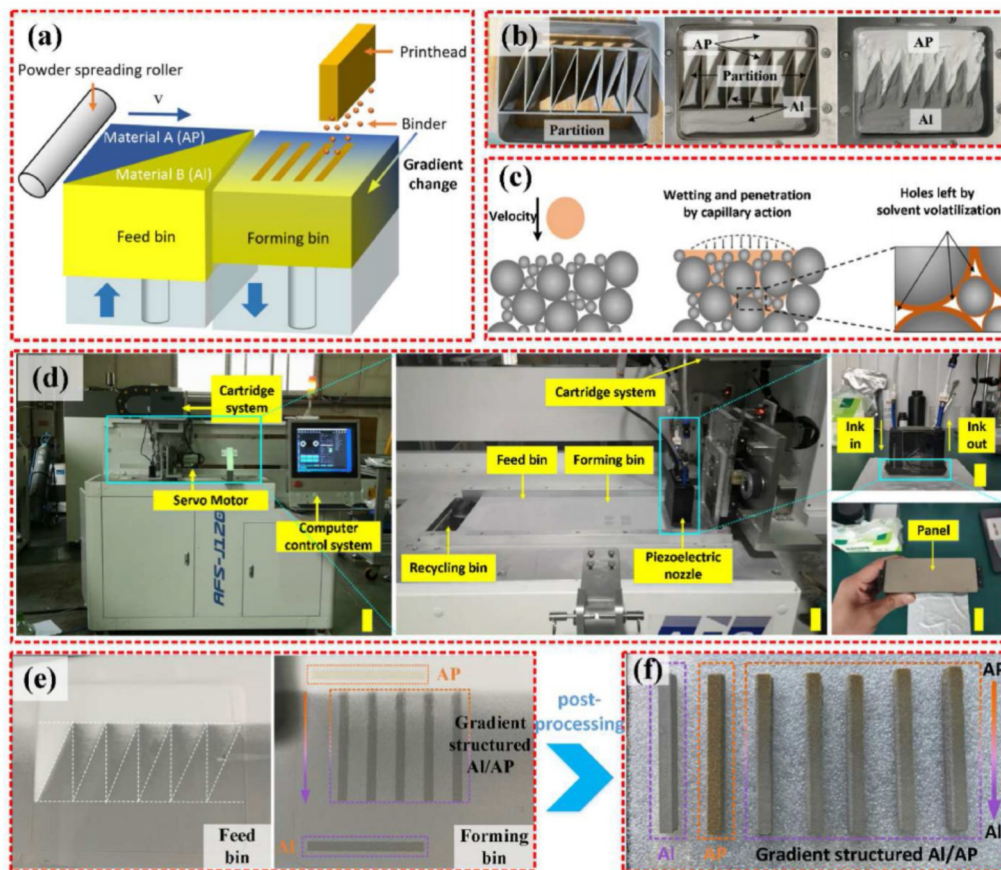


图11 (a)功能梯度Al/AP的形成原理;(b)实现功能梯度Al/AP的“分割”;(c)粘接剂液滴与粉末之间的相互作用示意图;(d)功能梯度Al/AP的印刷工艺和印刷设备;(e)功能梯度Al/AP打印过程中给料仓和成型仓的俯视图;(f)打印功能梯度Al/AP样品^[32]

Fig.11 (a)Functionally graded Al/AP forming principle, (b)The “Partition” to achieve functionally graded Al/AP, (c)Schematic diagram of the interaction between binder droplets and powder, (d)The printing process and printing equipment of functionally graded Al/AP, (e)Top view of feed bin and forming bin during functionally graded Al/AP printing, (f)Printed functionally graded Al/AP samples^[32]

50%到20%,AP含量从50%至80%)。功能梯度化的Al/AP结构实现了火焰形态、燃烧速率、压力输出和能量释放的有效调控。随着Al含量的增加,燃烧温度和放热量逐渐升高,燃烧火焰依次呈现水平均匀喷射、向下倾斜、亮点喷射和衰减的形态变化。随着AP含量的增加,压力输出逐渐增大,燃烧率先增大后减小,这表明功能梯度可以作为控制含能材料的燃烧反应和能量输出等性能的新策略应用于新型复合固体推进剂药柱的制造。

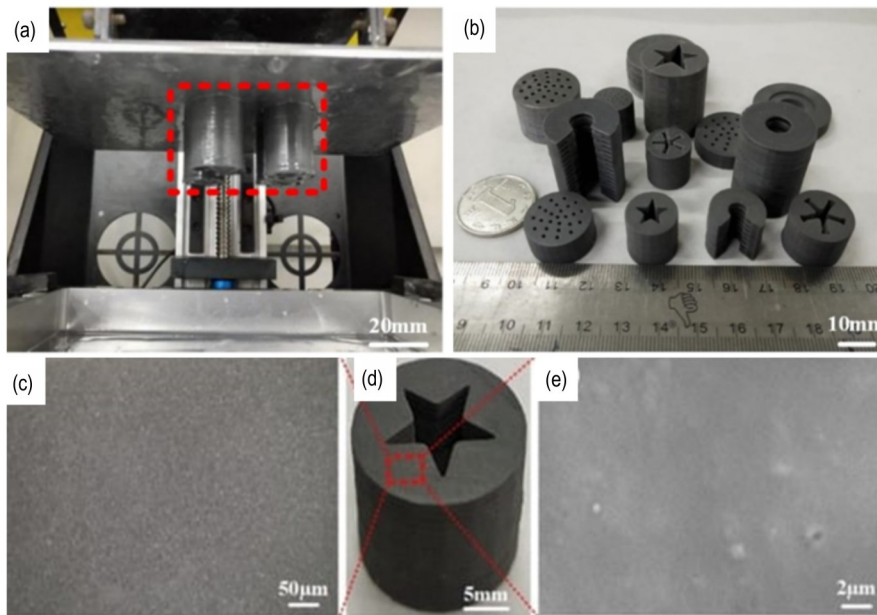


图12 (a)DLP打印推进剂过程;(b~d)推进剂药柱样品;(c)光学显微镜观察的表面结构;(e)通过SEM观察的表面结构^[33]

Fig.12 (a)The specific process of 3D printing, (b~d)Real samples of solid propellant grains, (c)Surface structure observed by optical microscope, (e)Surface structure observed by SEM^[33]

光固化技术几乎可以成型任意复杂结构的实体,理论上成型具有结构功能梯度的推进药柱较为容易实现。但由于目前光固化技术在多材料打印时,涉及原料料槽的更换与成形面污染等瓶颈,因此成型具有材料功能梯度的药柱较为困难^[16]。

(3)材料挤出成型

2018年,印度科学研究院 Chandru等^[34]采用DIW增材制造技术成功制得梯度多孔结构的复合固体推进剂药柱。他们以AP(<125 μm)为氧化剂,Fe₂O₃为燃烧催化剂,端羟基聚丁二烯(HTPB)为黏结剂,己二酸二辛酯(DOA)为增塑剂,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为固化剂打印推进剂配方。打印试样如图13所示,3D打印100%装填密度复合体固体推进剂的密度、机械性能、燃速和压强指数与浇铸成型的相当。3D打印推进剂的燃速和压强指数随其孔道结构

(2)光固化成型

北京理工大学CHEN等^[33]设计了一种由41%高氯酸铵、11%改性铝粉和48%的自制光敏树脂组成的推进剂药浆,并通过DLP工艺(图12a)成功打印出不同截面形状的结构功能梯度推进剂药柱(图12b),经燃烧测试其平均燃速达5.11 mm·s⁻¹,推进剂的微观结构展示出其表面光滑,内部致密无缺陷,通过分析密度分布判断出推进剂具有良好的均匀性和稳定性,燃烧过程中产生单向射流的均匀火焰。

和填充密度的降低而上升,证明未来可以通过依次打印不同能量密度的浆料或调整填充密度与孔隙率,使固体推进剂药柱能量沿轴向递变,制备燃速可控或能量密度递变的推进剂药柱,使推进剂实现精确可控燃烧,产生可控推力,满足新型弹药对特定或可控推进的需求。

为进一步提高石蜡基推进剂的燃烧速率, Jones^[35-36]设计了随时间推移增大燃面的药柱结构。该设计是一种圆柱形混合推进剂结构,由不同直径的串珠序列堆叠而成,如图14所示。串珠颗粒由热塑性燃料以及钝化纳米铝制成,该药柱结构燃速快,燃烧过程稳定。如果用传统浇注方式制造该药柱,无法确保每个串珠颗粒中的组分均匀,可能导致性能一致性差以及局部缺陷等问题。而3D打印通过调节喷嘴口径以及挤出速度即可制造不同直径的串珠序列,逐层固

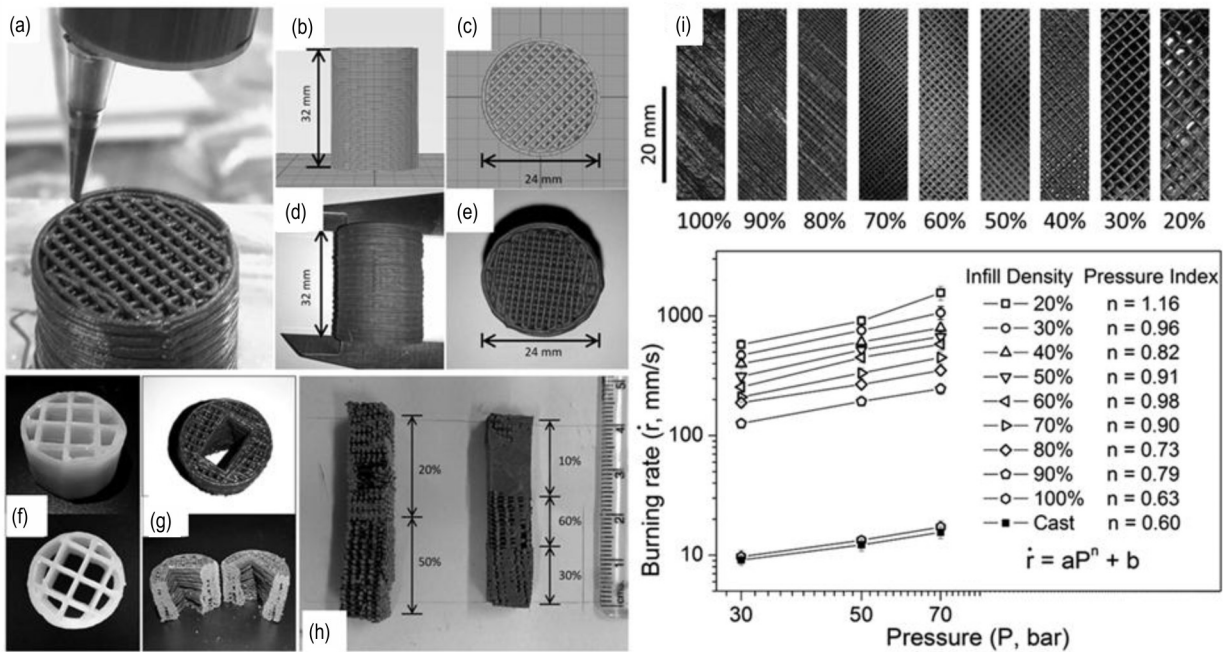


图13 (a)3D打印工艺;(b~c)CAD模型;(d~h)3D打印复合推进剂药柱;(i)多孔推进剂样条(顶视图)和燃烧速率值^[34]

Fig.13 (a) 3D printing process, (b-c) CAD models, (d-h) 3D printed composite propellant grains, (i) 3D printed porous propellant strands (top view) and burning rate values^[34]

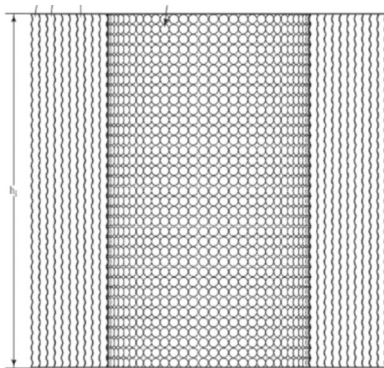


图14 某典型的固体推进剂药柱截面的多视图^[36]

Fig.14 Various views of an exemplary solid propellant grain section^[36]

化可以保证串珠阵列混合均匀。

综上所述,上述3种3D打印工艺从原理上都可以实现结构功能梯度的推进剂药柱的成型,从而实现对推进剂药柱能量释放的控制;但在成型具有材料功能梯度的药柱方面,由于目前光固化技术实现变组分打印较为困难,粘结剂喷射技术和材料挤出技术,尤其是后者更具原理性的优势。目前对材料功能梯度打印的研究大多还处于原理验证阶段,初步验证梯度制造的可能性,而距离生产制造还有一定的距离,存在推进剂多功能材料功能梯度结构设计准则缺失,多材料精准输送与可控成型方法不成熟,下一步需深入研究。

2.3 多材料一体化固体推进药柱

2.3.1 结构特征

多材料一体化成型是一种制造技术,其中多种材料被一次性塑形或加工成最终组件,而不是通过多个步骤或部件组装而成。这种技术可以减少制造时间和成本,并提高产品的整体强度和一致性。在固体火箭发动机领域,一体化成型技术可用于制造燃烧室和喷管等关键部件。传统工艺几乎无法实现这种多材料一体化成型,这与传统串行生产工序完全不同,但3D打印在这方面具有天然的优势。

以双脉冲固体火箭发动机为例,采用隔离装置将燃烧室或脉冲药柱分隔成几部分,每级脉冲药柱各有一套独立的点火系统,共用同一个喷管,可以实现2次关机与启动,推力调节灵活,可以实现能量的离散控制,在美国的爱国者PAC-3和标准SM-3上均有应用。目前双脉冲装药的成型方式为两个脉冲分别浇注固化,这个过程中需要多个工装模具和复杂工序以保证两个脉冲的装药不会贯通并可靠包覆,这道关键工序直接决定了双脉冲发动机的成败。如果采用一体化3D打印成型可以可靠地保证打印成型中的两个脉冲的推进剂不形成贯通,也大幅降低了制造工序和难度。由此,双脉冲发动机的制造将大为简化,也为更多脉冲发动机的装药制造提供了可能。

2.3.2 技术实现途径

由于目前粘接剂喷射成型和光固化成型实现多材料同步打印较为困难,因此对多材料一体化药柱打印的研究主要集中在材料挤出成型技术上。

中国工程物理研究院的黄璠^[37-38]设计了双材料复合结构装药形式如图 15,经过测试,加入粘结剂后,CL-20、TATB 复合结构装药撞击感度均有提升,其中核壳复合结构的撞击感度为纯 CL-20 装药的 3.14 倍,显著降低了撞击过程中的爆炸概率。

McClain 等^[39]利用 3D 打印制造出双组分推进剂药柱,包含快速燃烧的内层推进剂(添加 1% 氧化铁或 5% 纳米铝增强)与外侧两层燃烧较慢的 85 wt% 高氯酸铵/端羟基聚丁二烯推进剂,如图 16a 所示。在测试不同压力下的燃烧性能时药柱发现,浇注法药柱在高压下(>200 psi)下严重失效,而 3D 打印法制备的层状

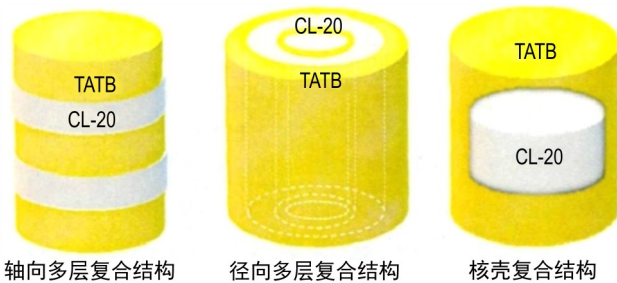


图 15 3 种复合药柱结构^[38]

Fig.15 Three compound grain structures^[38]

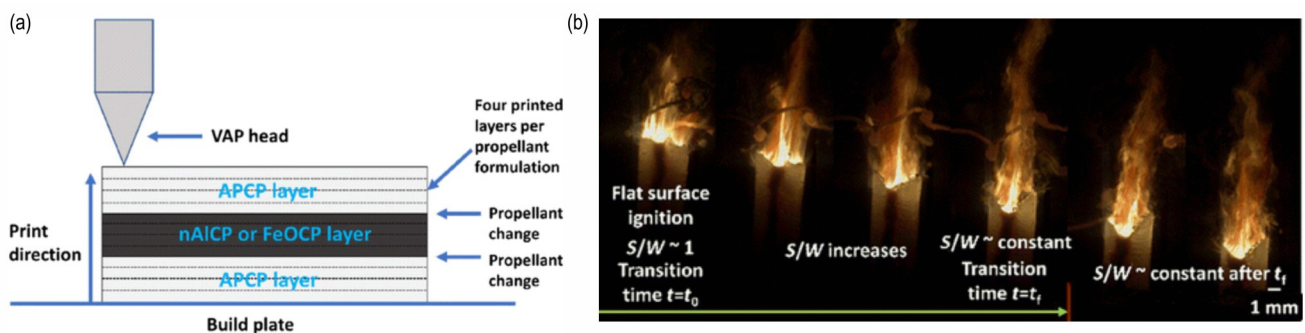


图 16 (a)3D 打印推进剂层的示意图(包括一个内层和两个外层);(b)燃烧 LFeOCP 的图像序列^[39-40]

Fig.16 (a)Schematic of 3D printed propellant layers with an inner layer and two outer layers, (b)An image sequence of burning LFeOCP^[39-40]

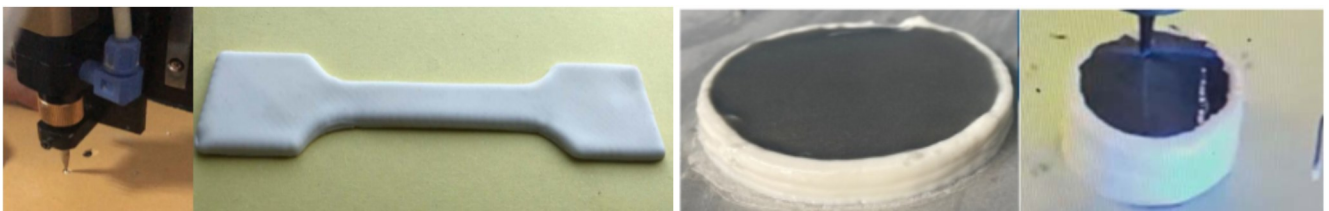


图 17 绝缘材料样品和绝缘材料的 3D 打印^[42]

Fig.17 Insulation material samples and 3D printing of insulation materials^[42]

药柱可以在高压(1500 psi)下稳定燃烧,燃烧表面轮廓随时间推移呈现 U/V 形状,如图 16b 所示^[41],展现出采用增材制造成型的多材料推进剂一体化装药具有强度高、一致性好等优势。

目前,固体火箭发动机制造领域中逐渐兴起的 2 类多材料一体化制造方法有:药柱/绝热一体化打印和复合材料壳体带药缠绕。药柱/绝热一体化打印是指采用多喷头协同工作直接在成型的药柱上打印绝热层^[41]。2022 年西安航天化学动力有限公司与西交大联合开展了可打印绝热层材料研发工艺^[42],如图 17 所示,初步验证了绝热包覆一体化打印的可能性。航天科技四院已经设计了可适用于打印的绝热层材料,其线烧蚀率小于 $0.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,粘接性能良好(图 17),正在开展适应推进剂、绝热层一体打印的基体体系研究。复合材料壳体带药缠绕则是指在已有的药柱或药柱/衬层上缠绕复合丝状纤维^[43-47]。美国 ATK 公司将该技术用于“标准”-3 导弹的第三级双脉冲发动机,法国基于该技术制造“马特拉”超 530D 空空导弹。

从目前的研究来看,材料挤出技术是实现多材料一体化固体推进剂药柱最具潜力的方法,但由于成形过程中,多材料间存在明显的物理界面,界面的可靠粘接是影响药柱性能的关键。因此,如何提升多材料挤出成形过程中的材料界面的可靠粘接,是目前多材料一体化打印的主要技术挑战。

2.4 未来面向异形异质固体推进剂 3D 打印的技术发展方向

未来,随着导弹对弹道多样化的需求越来越强烈,推力可调固体发动机的使用越来越广泛,催生了固体推进剂药柱朝着异形异质等方向发展。异形异质固体推进剂,是指区别于目前现有的推进剂药柱结构与材料,基于增材制造技术发展而来的新质推进剂药柱构型。其在结构上,区别于以往准三维的圆形、星型、轮辐形,具有全向三维的构型特点;在材料上,也区别于以往的均质结构,既可以包括同种材料组分在空间中的梯度变化,也可以包括多种材质在空间中的按功能分区的组合。未来,针对异形异质固体推进剂药柱的 3D 打印与应用,需重点关注以下方向。

(1) 粘接剂喷射成型。粘接剂喷射技术在成型复杂结构、大尺寸药柱方面优势明显,但也存在含能粉尘多、工艺安全性较差、成型药柱致密度较低等问题,后续的研究应着重解决如何实现 BJ 含能粉末的低感度制备与成型、药柱致密化提升等问题, BJ 工艺有望成为大尺寸复杂异形结构及功能梯度的固体推进剂药柱成型的有效途径。

(2) 光固化成型。光固化技术适用于复杂结构、和梯度结构药柱的成型,且成型精度较高,但也存在因常见的光敏树脂为惰性材料,能量较低,大量使用惰性粘结剂导致推进剂的能量等级降低的问题,而提高固相含能材料的比例往往又会导致药浆粘度较大丧失流平特性,为了让光固化技术成型复杂结构、梯度结构药柱得到进一步发展,未来的研究应重点解决以下问题:1) 开发低感度、低粘度的特殊光固化含能树脂,提高药浆的能量与固相含量与能量;2) 设计能够长时间保持各组分稳定分散悬浮且具有良好流平性的光固化推进剂配方,以适用于大尺寸药柱的 3D 打印。

(3) 材料挤出成型。材料挤出技术对于复杂结构、功能梯度以及多材料一体化固体推进药柱的成型都较为适用,但存在成型精度较低等问题,未来的研究应实现以下目标:1) 开发具有高固相和快速固化特性的固体推进剂药浆,提高挤出成形推进剂能量及力学性能;2) 设计可实现多材料连续计量混合的高安全性精确挤出装置,实现多材料连续高精度挤出成型;3) 探索基于人工智能的打印过程在线检测与自适应工艺调控在线自适应检测技术,以实现大型药柱的装药/绝热一体化精准成型。

3 结论与展望

研究从 3D 打印技术在固体推进剂中的应用出发,主要分析了其在复杂结构、梯度化、多材料一体化等特殊结构固体推进剂装药中的技术优势,得出:3D 打印在其制造上具有定制化、无模具、柔性化等特点,相比传统制造方法具有无可比拟的优势,可以为单室多推力、多脉冲式等固体火箭发动机装药提供更多可能,具有较好的应用前景。未来,面向异形异质固体推进剂的装药应用,3D 打印技术需解决以下瓶颈:

(1) 发展感度低、成型能力强的 3D 打印专用固体推进剂浆料,其中,光固化辅助材料挤出成型工艺具有成型能力强,安全性高的特点,使用该技术进行大尺寸、高精度、复杂药形药柱的成型制备,是一个极有潜力的发展方向;

(2) 开发能够进行大型药柱打印成型的打印设备,实现对中、大型固体推进剂药柱/绝热层进行一次性打印成型;

(3) 针对药柱/绝热层一体化打印,乃至药柱/绝热层/碳纤维壳体多材料一体化打印,需解决,与之匹配的可打印绝热层、低温固化碳纤维等基础材料制备问题,开发可实现固体发动机燃烧室从内至外一体化成型的创新 3D 打印制造形式与工艺装备。

参考文献:

- [1] 李政,刘春平,罗晖. 浅析颠覆性技术的内涵与培育——重视颠覆性技术背后的基础科学研究[J]. 全球科技经济瞭望, 2016, 31(10): 53-61.
LI Zheng, LIU Chun-ping, LUO Hui. Analysis of essence and nurturing of disruptive technology: Highlighting basic science researches behind disruptive technologies[J]. *Global Science, Technology and Economy Outlook*, 2016, 31(10): 53-61.
- [2] 彭翠枝,范雪坤,范夕萍,等. 国外颠覆性含能材料发展综述[C]//OSEC 首届兵器工程大会论文集, 2017: 619-622.
PENG Cui-zhi, FAN Xue-kun, FAN Xi-ping, et al. Review on foreign disruptive energetic materials[C]//OSEC the first congress of weapon engineering, 2017: 619-622.
- [3] 曾贵玉,郁卫飞,聂福德,等. 超细炸药粉体性能及其应用研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 349-353.
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. Review on properties of ultrafine explosives powder and its application [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 349-353.
- [4] 李凤生,刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1061-1073.
LI Feng-sheng, LIU Jie. Advances in micro-nano energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1061-1073.
- [5] 张习龙,刘苗娥,喻尧,等. 3D 打印技术制备固体推进剂研究

- 进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1): 24-29.
ZHANG Xi-long, LIU Miao-e, YU Yao, et al. Research progress of solid propellants prepared by 3D printing technique[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 24-29.
- [6] ZAEKO V E. The prospects of using nanoenergetic materials in solid rocket propulsion [M]. *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems*. Elsevier, 2019: 3-30.
- [7] MURAVYEV V, MONOGAROV K A, SCHALLER U, et al. Progress in additive manufacturing of energetic materials: creating the reactive microstructures with high potential of applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(8): 941-969.
- [8] 张朝阳. 含能材料研发的新模式——含能材料基因组研究计划(EMGI)[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 520-522.
ZHANG Chao-yang. The new mode of energetic materials development—Energetic Materials Genome Initiative (EMGI)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 520-522.
- [9] 卢秉恒, 李涤尘. 增材制造(3D打印)技术发展[J]. 机械制造与自动化, 2013, 42(4): 1-4.
LU Bing-heng, LI Di-chen. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology [J]. *Machine Building & Automation*, 2013, 42(4): 1-4.
- [10] 宋晓美. 快速成型技术的特性分析及应用研究[J]. 机电工程技术, 2015, 44(9): 58-60.
SONG Xiao-mei. Study on the characteristics and application of rapid prototyping technology [J]. *Mechanical & Electrical Engineering Technology*, 2015, 44(9): 58-60.
- [11] 张昌明. 基于RP的快速模具制造技术研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
ZHANG Chang-ming. Rapid Tooling manufacturing technology research based on RP technology [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006.
- [12] LIGON S C, LISKA R, STAMPFL J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [13] ZIAEE M, CRANE B N. Binder jetting: A review of process, materials, and methods [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 28781-28801.
- [14] LORES I Z E. A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing: materials and process characteristics[J]. *Powder Metallurgy*, 2019, 62(5).
- [15] ZHAO K, SU Z, YE Z, et al. Review of the types, formation mechanisms, effects, and elimination methods of binder jetting 3D-printing defects[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 5449-5469.
- [16] ZHANG F, ZHU L Y, LI Z G, et al. The recent development of vat photopolymerization: A review [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 48: 102423.
- [17] STRAATHOF M H, DRIELI C A, LINGEN J N J, et al. Development of propellant compositions for vat photopolymerization additive manufacturing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(1): 36-52.
- [18] 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+382.
HU Rui, YANG Wei-tao, JIANG Zai-xing, et al. 3D printing method of gun propellant based on vat photopolymerization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(4): 368-371+382.
- [19] OURI B, OFEK G, NOA L. Process Design and Parameters Interaction in Material Extrusion 3D Printing: A Review [J]. *Polymers*, 2023, 15(10).
- [20] DEJANA P S, JOHNSON J, AHMAD E. Z. K, et al. Facilitating the additive manufacture of high-performance polymers through polymer blending: A review [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 112553.
- [21] ANG X, TEY J, YEO W, et al. A review on metallic and ceramic material extrusion method: Materials, rheology, and printing parameters [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023.
- [22] TANG M, ZHONG Z R, KE C F. Advanced supramolecular design for direct ink writing of soft materials [J]. *Chemical Society reviews*, 2023, 52(5): 1614-1649.
- [23] HAO L, TANG D, SUNT, et al. Direct Ink Writing of Mineral Materials: A review [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2020, 8(2): 1-21.
- [24] SAAFI M A S R, MAGUIRE A, POTTACKAL N T, et al. Direct ink writing: A 3D printing technology for diverse materials [J]. *Advanced materials*, 2022, 34(28): e2108855-e2108855.
- [25] KIRBY L, LAWRENCE A, UDAYKUMAR H S, et al. Pressure-assisted binder jet additive manufacturing of solid propellants [J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77.
- [26] YANG W, HU R, ZHENG L, et al. Fabrication and investigation of 3D-printed gun propellants [J]. *Materials & Design*, 2020, 192: 108761.
- [27] ELLIOTT T S, JENKINS B, ZEINELDIN R, et al. Additive Manufacturing of Small Scale Rocket Grain Cartridges with Uniformly Distributed Aluminum Particles [C]//Aiaa/sae/asee Joint Propulsion Conference. 2015.
- [28] FLECK T J, MURRAY A K, GUNDUZ I E, et al. Additive manufacturing of multifunctional reactive materials [J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 17: 176-182.
- [29] 王璐, 赵永超, 苗楠, 等. 复合固体推进剂直写式3D打印工艺及其性能[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(5): 650-655.
WANG Lu, ZHAO Yong-chao, MIAO Nan, et al. Direct-writing 3D printing technology and characteristics of composite solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(5): 650-655.
- [30] SONG S, REN Q, TANG M, et al. A study on ultra-low-pressure ratio technology on the basis of 3D-printed propellant for a solid rocket motor [J]. *Aerospace*, 2023, 10(10).
- [31] LAJOIE J, BLOCKER J, SIPPEL T. Rheological, ballistic, and mechanical properties of 3D printed, photocured composite propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2023, 39(6): 936-944.
- [32] CHEN Y, DENG Y, REN H, et al. Additive manufacturing and performance tuning of functionally graded Al/AP with continuous change of content [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 4: 6992-7003.
- [33] CHEN Y J, BA S H, REN H. Additive manufacturing of a special-shaped energetic grain and its performance [J]. *Micro-machines*, 2021, 12(12): 1509.
- [34] CHANDRUR A, BALASUBRAMANIANN, OOMMENC, et al. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains [J].

- Journal of Propulsion & Power*, 2018, 34(4):1-4.
- [35] JONES R D. Additive manufactured thermoplastic-aluminum nanocomposite hybrid rocket fuel grain and method of manufacturing same: US9822045B2[P]. 2016-09-25.
- [36] JONES R D. Solid fuel grain for a hybrid propulsion system of a rocket and method for manufacturing same: US9453479B1 [P]. 2008-03-21.
- [37] 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 Pu. 3D printing molding and safety study of CL-20 and TATB-based composite charge structure [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [38] 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. Preparation of CL-20/TATB composite charge structure by 3D printing technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 931-935.
- [39] MCCLAIN M S, AFRIAT A, MONTANO B J, et al. Dynamic combustion of functionally graded additively manufactured composite solid propellant[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2021, 37(5): 725-732.
- [40] MCCLAIN M, AFRIAT A, MONATANO B J, et al. Investigation of Additively Manufactured Layered Composite Solid Propellant[C]//AIAA Scitech 2020 Forum. Orlando, FL: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2020.
- [41] 刘超, 张习龙, 邓剑如, 苗恺, 孙丽娜, 牛草坪, 朱自强, 胡桃仙, 胡晓亮, 喻尧. 3D 打印固体推进剂/绝热层配方及其一体化制备方法: CN111559948A [P]. 2020-05-20.
LIU Chao, ZHANG Xi-long, DENG Jian-ru, et al. 3D printing solid propellant/insulation layer formulation and its integrated preparation method: CN111559948A [P]. 2020-05-20.
- [42] 王璐, 苗楠, 赵永超, 等. 推进剂/绝热层一体化材料的增材制造工艺[J]. 航天制造技术, 2022, 235(5): 34-36, +40.
WANG Lu, MIAO Nan, ZHAO Yong-chao, et al. Addictive manufacturing process of solid propellant/insulation integrated material[J]. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2022, 235(5): 34-36, +40.
- [43] 占冬至, 林天一, 郑庆, 等. 一种软质药柱芯模带药复合壳体实时缠绕成型装置: CN112644038A [P]. 2020.
ZHAN Dong-zhi, LIN Tian-yi, ZHENG Qing, et al. A kind of soft drug column core mold with drug composite shell real-time winding molding device: CN112644038A [P]. 2020.
- [44] 沈兆宏, 王旭波, 翟杰明, 等. 一种带药缠绕复合壳体成型用低温固化胶粘剂及制备方法: CN112175569A [P]. 2020.
SHEN Zhao-hong, WANG Xu-bo, ZHAI Jie-ming, et al. A kind of low-temperature curing adhesive for composite shell molding with drug winding and preparation method: CN112175569A [P]. 2020.
- [45] 刘晨, 陈国辉, 史爱娟, 等. 一种防雹增雨弹发动机及其制备方法: CN105684800A [P]. 2016.
LIU Chen, CHEN Guo-hui, SHI Ai-juan, et al. A kind of anti-hail rain bomb engine and its preparation method: CN105684800A [P]. 2016.
- [46] MATSUZAKI R, UEDA M, NAMIKI M, et al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-7.
- [47] TODOROKI A, OASADA T, UEDA M, et al. Reinforcing in the lay-up direction with self-heating for carbon fiber composites fabricated using a fused filament fabrication 3D printer [J]. *Composite Structures*, 2021, 266: 113815.

3D Printing Technology in the Manufacturing of Solid Propellant Grain: A review of Applications and Prospects

SONG Shi-xiong¹, REN Quan-bin^{1,2}, WANG Jia-wei³, PANG Ai-min², TANG Min²

(1. School of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025, China; 3. The Institute of Xi'an Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: 3D printing technology has the characteristics of customization, mold free, and flexibility, which can provide an effective approach for the shaping of special structure solid propellant grains in multi-thrust or multi-pulse solid rocket motors. At present, research on 3D printing of solid propellant grain has been conducted both domestically and internationally. This article focuses on the application of typical 3D printing processes such as binder jetting, photopolymerization curing, and material extrusion in the formation of heterogeneous solid propellant grains with contained complex structures, gradients, and multi-material integration. It summarizes the key issues that exist in the 3D printing of these three types of solid propellant grains. The future research directions were prospected, and it was emphasized that the future manufacturing of heterogeneous solid propellant grains should focus on low sensitivity specialized solid propellant slurries, printing equipment for large grain forming, and insulation coating printing technology.

Key words: solid rocket motor; solid propellant; 3D printing; heterogeneous

CLC number: TJ55; V435

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024129

Grant support: The National Key Research and Development Program (No. 2022YFB4603100)

(责编: 高毅)

图文摘要:



In the manufacturing of solid propellant grains with complex structures, gradient structures, and multi material integration, 3D printing processes such as binder injection, vat photopolymerization, and material extrusion can be used, which have strong technical advantages and good application prospects.