

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.05.001

# 含能油墨配方设计及其在微孔装药中的应用\*

沈龙生 代 骥 叶迎华 胡 艳

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为优化微装药方法及设计合适的含能油墨配方,将喷墨打印装药和湿法压装两种装药方法结合起来,发现装药密度得到明显提高,装药均一性较好。采用激光点火方式,结合高速摄影和 X 射线衍射(XRD)等对微孔燃烧过程及其燃烧产物进行分析,获得了含能油墨中载体种类、纳米 Al/CuO 含量和  $\Phi$  值对微孔燃烧的影响规律。发现硝化棉(NC)不但有很好的油墨性能、装药性能,而且点火燃烧性能良好。得到以下结论:载体为 NC 且质量分数为 7.5%,Al/CuO 的  $\Phi$  值为 1.6,初步测得最优配方下平均冲量约为  $145 \mu\text{N} \cdot \text{s}$ 。

[关键词] 喷墨打印;纳米 Al/CuO;含能油墨;微装药

[分类号] TJ450;TQ038

## 引言

目前用于卫星姿轨控的推进系统主要有气体推进、液体推进、脉冲等离子体推进以及冷气推进等几大类<sup>[1]</sup>。London<sup>[2]</sup>小组研究了氧气和甲烷二元气体混合推进器,该推进技术响应慢,对气密性要求较高。Köhler 等<sup>[3]</sup>研究的冷气推进器包括 4 个电磁阀和 2 个过滤器,结构较为复杂。由于附带阀门、管路及可动部件,大多推进系统存在推进剂泄漏的隐患,而且系统的响应时间长、推重比小,不适合微小卫星姿轨控所需  $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{N} \cdot \text{s}$  冲量的微推进要求。基于 MEMS(micro-electro-mechanical system)技术的固体化学微推进阵列无可动部件,不存在泄漏问题;同时,由于采用 MEMS 技术,容易实现阵列式集成,可重复控制点火,而且通过改变推进剂种类和药量实现推力可调,功耗低。微推进器阵列可表贴于微小卫星的不同方向上,任意组合多个单元点火,借助程序点火控制达到灵活作用的目的。因此,开展固体化学微推进器装药研究意义十分重大。

推进剂是微推进器的做功工质,关系着微推进器的安全性和推进性能。Chaalane 等<sup>[4]</sup>测试了微推进器中装填约 7 mg DB(双基药)+30% BP(黑火药)复合药剂,产生总冲约为  $1.13 \text{mN} \cdot \text{s}$ 。Ali 等<sup>[5]</sup>报道在石英推进器中装填 DAATO<sub>3.5</sub>(6-氨基-1,2,4,5-四嗪),产生的总冲约为  $32 \text{mN} \cdot \text{s}$ ,仅达到理论比冲的 14%。Zhang<sup>[6]</sup>团队研究了一种装药为 BP 的微推进器,最大推力为 0.38 N。Apperson 等<sup>[7]</sup>测

试了 Al/CuO 在不同装药密度下的燃烧性能,发现装药密度不同时反应机理发生变化,但密度对总冲量基本没有影响。

南京理工大学沈瑞琪团队自 2000 年起一直致力于基于 MEMS 的固体微推进技术研究,何赞<sup>[8]</sup>、陈默<sup>[9]</sup>、余协正<sup>[10]</sup>、王成玲<sup>[11]</sup>等分别研究了“三明治”结构的固体微推进器。在他们的研究中,分别采用了 LTNR(斯蒂芬酸铅)、NHN(硝酸胍镍)、AP/NC(高氯酸铵/硝化棉)、GAP(聚叠氮缩水甘油醚)、AP/HTPB/Al(高氯酸铵/端羟基聚丁二烯/铝)、AP/NHN、纳米铝热剂等作为推进剂,并测试了相应的性能参数。研究中发现,由于药室直径较小,常用的压装装药方法不再适用,必须研究新的微装药方法。此外,阵列中不同单元推进剂的装填量和密度控制比较困难,需要优化推进剂的装药方法,保证每一个单元装药量和装药密度的均匀,并能稳定燃烧。

## 1 试验过程

### 1.1 含能油墨配方设计

含能油墨主要由含能组分、油墨载体和溶剂等组成。其中含能组分的种类、粒径、 $\Phi$  值及油墨载体种类和含量是含能油墨性能的主要影响因素。试验将载体先溶解在乙酸丁酯和异丙醇中超声形成油墨,再加纳米 Al/CuO 超声,即可得到性能均一的含能油墨。试验初步研究了 NC、PVB(聚乙烯醇缩丁醛)和 GAP 3 种含能载体和不同  $\Phi$  值的纳米 Al/CuO 对含能油墨在微孔装药下燃烧性能的影响。

\* 收稿日期:2015-02-02

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20140788);预研基金项目(9140A05070114BQ02073)

作者简介:沈龙生(1989~),男,硕士,主要研究微推进阵列装药研究。E-mail:sls18205141532@163.com

通信作者:叶迎华(1962~),女,博导,教授,主要从事 MEMS 火工品技术研究。E-mail:yyinghua@njust.edu.cn

## 1.2 油墨载体的设计

### 1.2.1 药剂

Al:阿拉丁试剂,100 nm;CuO:常温固相法制备,100 nm;NC:氮元素质量分数为 12.7%;PVB:广东华凯塑胶有限公司,粒径为 0.30~1.52 mm;GAP:黎明化工研究设计院有限责任公司,相对分子质量 3 800,羟值(KOH)28.52 mg/g,水分质量分数 0.02%。

### 1.2.2 装药和点火分析

将制备好的载体质量分数 10% 的含能油墨通过多次喷墨打印装药,完成孔径为 0.7 mm、孔深为 1.0 mm 的 10×10 阵列药室装药,先在非真空下 80℃烘 4 h,然后在真空条件下 80℃烘 8 h,通过激光点火分析其燃烧性能。

试验结果如图 1 所示。图 1 中(a)、(b)和(c)分别对应的是载体为 GAP、PVB 和 NC 的装药点火燃烧过程图片。高速摄影拍摄的帧率为 20 000 帧/秒,每 2 张图片的间隔为 0.25 ms。由试验可以发现,载体 GAP 燃烧持续 3.75 ms,燃烧火焰长度约 1 cm,微孔药室中还有未燃烧的药柱,燃烧出现熄灭现象;载体 PVB 燃烧完全,有效火焰长度约为 3 cm,燃烧时间约为 32 ms,燃烧过程不稳定;载体 NC 燃烧完全,火焰长度约 4 cm,燃烧时间约为 20 ms,燃烧效果较好。

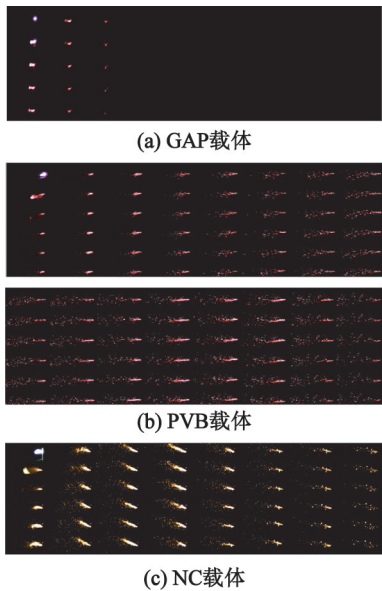


图 1 3 种载体配方点火燃烧效果图

Fig. 1 Ignition renderings of three carriers

综上所述,载体 GAP 虽然有很好的油墨性能,但制备成含纳米 Al/CuO 的含能油墨后点火和燃烧性能不好;载体 PVB 易团聚,不容易和药剂混合均匀,燃烧过程不稳定;载体 NC 具有良好的油墨、点火和燃烧性能。所以选择 NC 作为油墨载体。

## 1.3 装药方法的优化设计

针对药室直径小于 1 mm 尺度下的装药方法,尝试了湿法压装和喷墨打印装药两种方法。试验发现,湿法压装均一性较差,受到人为影响因素较多,而喷墨打印装药由于油墨干燥过程中溶剂的挥发,造成装药密度偏小,不利于燃烧的持续性。因此,本文将喷墨打印装药和湿法压装结合,改进了装药方法。具体装药步骤如下:

1)将通过喷墨打印装药装好的阵列药室在 80℃下干燥 4 h,让溶剂尽可能多地挥发掉;

2)用特殊设计的喷头替换喷墨打印装药中贮药器,通过控制喷墨打印装置 Z 轴的运动行程,实现定高压药;

3)调整 PC 端装药参数中的喷墨长度和位置,进行第二次装药,然后重复步骤 1;

4)重复步骤 2 和步骤 3,直至完成装药。

采用改进后的装药方法进行微孔装药的效果如图 2 所示。

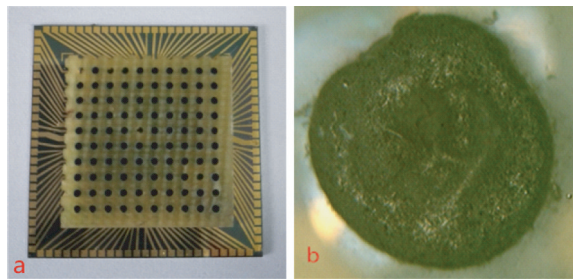


图 2 装药效果图

Fig. 2 Charge renderings

表 1 为不同装药次数对装药密度的影响。由表 1 可以发现,多次喷墨打印装药后装药密度明显提高。10×10 阵列药室的规格:孔径为 0.7 mm、孔深为 1.0 mm。

表 1 喷墨打印装药密度分析

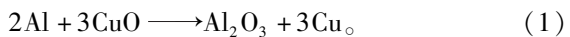
Tab. 1 Density analysis of ink-jet charge

次数	装药量/mg	装药密度/(kg·m <sup>-3</sup> )
一次装药	0.262 5	645.04
二次装药	0.300 0	737.19
三次装药	0.325 0	798.62

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 Φ 值对燃烧过程的影响

对于铝热剂 Al/CuO 的反应方程式如下:



为更好地描述不同配比下 Al/CuO 热反应性

能,引入  $\Phi$  值的概念,用  $\Phi$  值来衡量反应的计量。 $\Phi$  值的计算如下式:

$$\Phi = \frac{M_{F_1}/M_{O_1}}{M_{F_2}/M_{O_2}} \quad (2)$$

式中:  $M_{F_1}$  和  $M_{F_2}$  分别表示还原剂的实际质量和反应中的摩尔质量;  $M_{O_1}$  和  $M_{O_2}$  分别表示氧化剂的实际质量和反应中的摩尔质量。 $\Phi$  值的物理意义: 当  $\Phi = 1$  时, 表示反应按照化学计量比进行; 当  $\Phi > 1$  时, 表示 Al 过量;  $\Phi < 1$  时, 表示 CuO 过量。

试验拟定 NC 质量分数为 7.5%, 采用了 5 种不同的  $\Phi$  值, 为 0.8、1.0、1.2、1.6 和 2.0。其中激光参数为: 波长为 532 nm, 能量约为 180 mJ。激光点火时在微孔的正前方 2~3 cm 挡一块载玻片, 一方面防止含能油墨燃烧过程灼热粒子喷射, 污染聚焦透镜; 另一方面可以将燃烧产物留在载玻片上, 为产物检测试验提供原料。

### 2.1.1 激光点火方式下的燃烧过程比较

$\Phi$  值为 0.8、1.0、1.2 和 2.0 的激光点火结果如图 3 所示。 $\Phi$  值为 1.6 的激光点火燃烧过程如图 1(c) 所示。图片以列为顺序, 每 2 张图片间隔为 0.25 ms。试验结果表明, 随着  $\Phi$  值从 0.8 增大为 1.6 时, 含能油墨的燃烧性能变好, 火焰长度和燃烧时间都随之增长。当  $\Phi$  值继续增大到 2.0 时, 火焰灼热粒子明显增多, 有效火焰长度减小, 燃烧时间明显缩短。这是由于随着  $\Phi$  值增大, Al 含量增多, 药

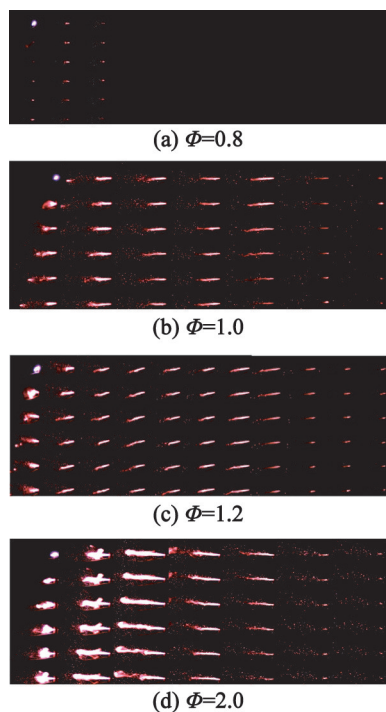


图 3 不同  $\Phi$  值下的燃烧效果图

Fig. 3 Combustion renderings with different  $\Phi$  values

剂的威力越来越猛, 燃烧速率越来越快。具体  $\Phi$  值下的燃烧特性如下: 当  $\Phi$  值为 0.8 时, 燃烧只持续 4.5 ms, 之后火焰熄灭, 火焰长度不到 1.0 cm, 燃烧后微孔药室中还残留有药柱, 这是由于  $\Phi$  值低于 1.0 时, CuO 过量, 药剂偏钝感, 不利于反应的持续性; 同样当  $\Phi$  值为 1.0、1.2、1.6 和 2.0 时燃烧时间分别 11.0、16.5、20.0 ms 和 10.0 ms, 火焰长度分别约为 3、3、5 cm 和 4 cm。

### 2.1.2 燃烧产物的 XRD 分析

收集点火后的微孔中的残留物和载玻片上的产物, 通过 XRD 分析其产物成分。发现当  $\Phi$  值为 1.6 以上时, 燃烧产物只有 Cu 和  $Al_2O_3$ ;  $\Phi$  值为 1.2 和 1.0 时, 燃烧产物含有部分的  $Cu_2O$ ;  $\Phi$  值为 0.8 时, 由于药柱燃烧不完全, 产物中除了有 Cu、 $Al_2O_3$  和  $Cu_2O$  外, 还有 CuO。图 4 为  $\Phi$  值为 1.2 和 1.6 时燃烧产物 XRD 图谱。XRD 结果表明, 随着  $\Phi$  值减小, 纳米铝粉含量少, 含能油墨反应不完全, 有部分的  $Cu_2O$  和 CuO 存在。因此, 最优  $\Phi$  值为 1.6。

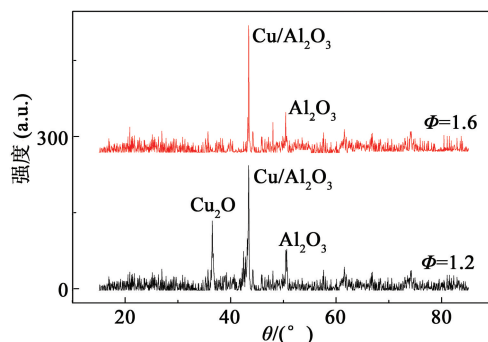


图 4  $\Phi$  值为 1.2 和 1.6 时燃烧产物 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of combustion products with  $\Phi = 1.2$  and  $\Phi = 1.6$

### 2.2 NC 含量对燃烧性能的影响

在  $\Phi$  值为 1.6 时, 设计 NC 质量分数为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0% 和 15.0% 的 6 种配方。其中不含 NC 组用干法装药, 其余通过多次喷墨打印装药。

试验结果发现: NC 质量分数为 0 和 2.5% 时, 纳米铝热剂的燃烧属于爆燃, 高速摄影拍摄的照片中灼热粒子比较多, 基本没有火焰持续阶段, 整个过程燃烧时间极短, 约为 1.0 ms 左右; NC 质量分数为 15.0% 时, 点火性能不佳, 点火成功率为 0。其中 NC 质量分数为 2.5%、5.0%、7.5% 和 10.0% 时激光点火过程如图 5 所示。以行为顺序, 第一行是点火开始阶段, 第二行是火焰持续阶段(只截取前 1.25 ms), 第三行是火焰熄灭阶段, 每张图片间隔 0.25 ms, 随着 NC 含量的增加, 含能油墨的燃烧性

能越来越好,激光感度越来越低。发现 NC 质量分数为 7.5% 时,药剂的燃烧性能最佳。

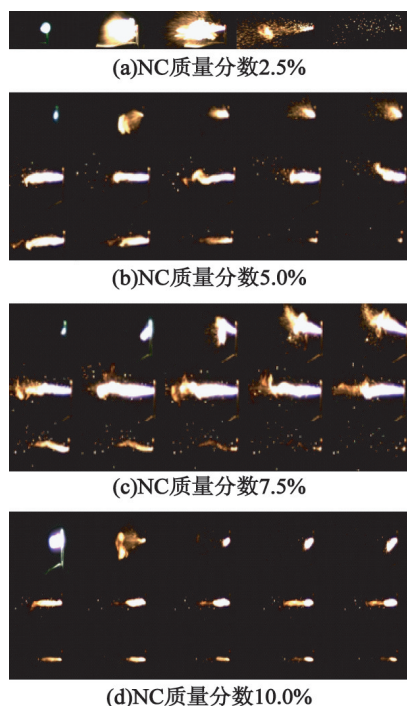


图 5 不同 NC 质量分数时含能油墨的燃烧特性

Fig. 5 Ignition performance with different contents of NC

### 2.3 最优配方下冲量测量

用  $\Phi$  值为 1.6, 载体 NC 质量分数为 7.5% 的含能油墨, 采用湿法压装和喷墨打印装药方法相结合, 实现直径为 0.7 mm、高度为 1.0 mm 的  $10 \times 10$  阵列药室装药, 通过 H70E 胶(一种导热绝缘胶)将微孔药室层和喷口层(孔径为 0.4 mm, 孔深为 0.3 mm)键合, 获得带有微喷孔的药室阵列, 采用微推力测试装置, 初步测试了推力和冲量。5 次测量微孔燃烧时产生的冲量平均约为  $145 \mu\text{N} \cdot \text{s}$ 。

### 3 结论

1) 多次喷墨打印装药能有效提高装药密度, 装药安全方便, 均一性较好。

2) 载体 GAP 虽然有很好的油墨性能, 但制备成含纳米 Al/CuO 的含能油墨后点火和燃烧性能不好; 载体 PVB 易团聚, 不容易和药剂混合均匀, 燃烧过程不稳定; 载体 NC 具有良好的油墨、点火和燃烧性能。

3) 通过研究不同  $\Phi$  值和不同载体含量对喷墨打印微孔装药下的燃烧特性的影响, 发现: 当  $\Phi$  值为 1.6, 载体 NC 质量分数为 7.5% 时, 燃烧完全, 产物中只有 Cu 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 此时含能油墨的点火性能较佳, 燃烧性能最好, 燃烧时间约为 20 ms, 燃烧火焰

长度达到 4 cm 左右。微孔装药燃烧时产生的冲量约为  $145 \mu\text{N} \cdot \text{s}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] 尤政, 张高飞, 任大海. MEMS 微推进技术的研究[J]. 纳米技术与精密工程, 2004, 2(2): 98-105.  
You Zheng, Zhang Gao-fei, Ren Dahai. Study on MEMS micro-thruster technology[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2004, 2(2): 98-105.
- [2] London A P, Ayón A A, Epstein A H, et al. Microfabrication of a high pressure bipropellant rocket engine[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2001, 92(1-3): 351-357.
- [3] Köhler J, Bejhed J, Kratz H, et al. A hybrid cold gas microthruster system for spacecraft[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2002, 97-98: 587-598.
- [4] Chaalane A, Rossi C, Estève D. The formulation and testing of new solid propellant mixture (DB + x% BP) for a new MEMS-based microthruster[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 138(1): 161-166.
- [5] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, et al. Novel high nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion[J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, 20(1): 120-126.
- [6] Zhang K L, Chou S K, Ang S S. Development of a low-temperature co-fired ceramic solid propellant microthruster[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2005, 15(5): 944-952.
- [7] Apperson S J, Bezmelnitsyn A V, Thiruvengadathan R, et al. Characterization of nanothermite material for solid-fuel microthruster applications[J]. Journal of Propulsion and Power, 2009, 25(5): 1086-1091.
- [8] 何赞. 微推进器结构与制作工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [9] 陈默. 基于 MEMS 的  $4 \times 4$  微推进阵列制备及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.  
Chen Mo. Preparation of MEMS-based  $4 \times 4$  micro-array and performance study[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [10] 余协正. MEMS 固体化学微推进阵列的设计、制作及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [11] 王成玲. MEMS 数字固体微推进器的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.  
Wang Chengling. Study on the fabrication and properties of MEMS digital solid micro thruster system[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.

(下转第 9 页)

- [5] 席鹏,王晓峰,郑亚峰,等. 压应力对浇注 PBX 装药侧隙缺陷的影响[J]. 含能材料. 2014,22(5):674-677.  
Xi Peng, Wang Xiaofeng, Zheng Yafeng, et al. Influence of compressive stress on annular gap defect of casting-PBX charge [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014,22(5):674-677.
- [6] 李云雁,胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2008.
- [7] 戴斌,张伟斌,田勇,等. 含能材料损伤裂纹的工业 CT 图像分析[J]. CT 理论和应用研究,2009,18(4):68-74.  
Dai Bin, Zhang Weibin, Tian Yong, et al. Analysis of damaging crack in industrial CT image of energetic material[J]. Computerized Tomography Theory and Applications, 2009,18(4):68-74.

## Optimization of Mixing Process Parameters for Casting PBX Charge

XI Peng, WANG Xiaofeng, LI Yuanyuan, NAN Hai, YANG Jiangang, QIAO Juan

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to eliminate the defect of low density in the polymer bonded explosives (PBX), the influence of four parameters including kneading time, kneading temperature, rotation speed and standing time of slurry on mixing uniformity of a thermoplastic PBX were investigated by orthogonal experiment and single factor analysis method in technological test. Results show that the binder uneven distribution exhibits as low density dot in CT detection and micellar in section test respectively, and there is no obvious interface between explosive and micellar due to their mutual gradual transition. Standing time of slurry is the major factor affecting binder dispersibility, followed by kneader rotation speed. The kneading temperature and kneading time are subordinate factors within interzone of 80 ~ 90 °C and 60 ~ 180 min respectively. Finally, the optimal process parameters determined and validated by tests are kneading temperature 85 °C, kneading time 120 min, rotation speed 30 r/min and standing time of slurry 60 ~ 120 min.

[KEY WORDS] material science; casting polymer bonded explosive; low density; orthogonal experiment; process parameter; CT detection

(上接第 4 页)

## Formulation Design of Energetic Ink and Its Application in Microporous Charge

SHEN Longsheng, DAI Ji, YE Yinghua, HU Yan

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

[ABSTRACT] In order to optimize micro-charge methods and design appropriate energetic ink formulations, two kinds of charge, the ink-jet printing and wet press charge, were combined. Charge density has been significantly improved and better charge uniformity was obtained. Combustion process and combustion products were analyzed and characterized by means of laser ignition combined with high-speed photography and X-ray diffraction (XRD). The influences of carrier type, Nano Al/CuO content and  $\Phi$  value of energetic ink to combustion were researched. Results show that NC has excellent properties with respect to ink performance, charge performance, ignition and combustion performances. NC is the preferred energetic ink suitable for acting as a carrier, and when the optimal carrier NC content is 7.5% and the optimal thermite  $\Phi$  value is 1.6, the measured average impulse is 145  $\mu\text{N} \cdot \text{s}$  in this pharmaceutical formulations.

[KEY WORDS] ink-jet printing; nano Al/CuO; energetic ink; micro-charge