

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.02.002

基于激光烧蚀微推进技术的 GAP 靶带致密性研究^{*}

张天杰^① 刘海涛^② 郭 宁^① 吴立志^① 吴修伟^① 何念柏^① 沈瑞琪^①

① 南京理工大学(江苏南京,210094)

② 上海新力动力设备研究所(上海,200125)

[摘 要] 从用于激光烧蚀微推进技术靶带的药剂配方、涂覆厚度、固化温度等方面入手,研究了各因素对靶带固化速率以及致密性的影响。对比研究了甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、异氰酸酯(N100)等固化剂对聚合物端羟基聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的固化速率和固化效果。结果显示,IPDI固化效果最佳。通过激光扫描共聚焦显微镜和场发射扫描电子显微镜观测了样品的靶带表面气孔率,并确定了涂覆厚度为200 μm、固化温度为40~50 ℃的最佳工艺条件,使靶带气孔率在符合激光微推进系统要求下达到最低。

[关键词] 激光烧蚀;GAP推进剂;微推进;靶带涂覆;气孔率

[分类号] TB332

Density of GAP Target Zone Based on Laser Ablation Micro Propulsion Technology

ZHANG Tianjie^①, LIU Haitao^②, GUO Ning^①, WU Lizhi^①, WU Xiuwei^①, HE Nianbai^①, SHEN Ruiqi^①

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Shanghai Xinli Power Equipment Research Institute (Shanghai, 200125)

[ABSTRACT] Effects of the formulation, coating thickness and curing temperature on curing rate and density of target zone based on laser ablation micro propulsion technology were studied. Influences of curing agent including toluene diisocyanate (TDI), hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI) and biuret triisocyanate (N100) on curing rate and curing effect of polymer hydroxy terminated glycidyl azide polymer (GAP) were also compared. Results show that curing effect of IPDI is the best. Surface porosity of the target was observed by laser scanning confocal microscope and field emission scanning electron microscope. Coating thickness of 200 μm and curing temperature of 40-50 ℃ were confirmed as the best process condition to achieve the smallest porosity of the target meeting the requirement of laser micro propulsion.

[KEYWORDS] laser ablation; GAP propellant; micro propulsion; target coating; porosity

引言

微纳卫星的快速发展,对微推进系统提出了很高的要求。由于微纳卫星具有质量轻、体积小等特点^[1],其在卫星轨道保持和姿态控制方面所需的推力的量级在 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ N之间,因而所需要的精度更精准^[1-2]。伴随着近年来激光技术的迅猛发展,在微推进领域,激光烧蚀微推进技术越来越受到人们的关注,正成为一种热门科技^[3-4]。Kantrowitz^[5]在

1972年提出激光推进概念,即高能激光加热工质,使得工质气体热膨胀或者产生等离子体,间接产生推力。之后的研究由激光推进器的设计和可行性验证向推进剂推进性能方面拓展。Schal团队^[6]研究了不同聚合物在单脉冲CO₂激光辐照下的烧蚀推进性能,认为聚甲醛的烧蚀产物气化程度最高,是常见聚合物中的首选推进剂。Sinko等^[7]用波长为10.6 μm的脉冲激光研究了一些常见聚合物的推进性能,包括聚甲醛、醋酸纤维素、乙酸丁酯纤维素、醋酸丙酸纤维素等多种聚合物。Nakano等^[8]对

^{*} 收稿日期:2017-06-12

作者简介:张天杰(1993-),男,硕士研究生,主要从事微纳材料激光烧蚀以及推进的研究。E-mail:tianjie0129@163.com

通信作者:吴立志(1982-),男,副研究员,主要从事激光与物质相互作用机理、含能材料的快速成型(直写)技术和爆炸物理测试分析技术研究。E-mail:wulizhi82@163.com

B/KNO₃ 和 PVC 的推进性能进行了对比,推力提高 420 倍,冲量耦合系数提高近 560 倍。Phipps 等^[9] 研究了超过 120 种烧蚀靶材,确定了黑色 PVC 聚合物为烧蚀层靶材,发现了含能材料拥有更高的比冲和冲量耦合系数。由国内外研究看^[10-12],含能材料因拥有更高的比冲和冲量耦合系数,在激光烧蚀微推进技术领域成为热门研究对象,其中,烧蚀工质如端羟基聚叠氮缩水甘油醚(GAP)多为胶体状或其他材质,需要经掺杂工艺的二次处理,工质状态经胶体-固体或固体-胶体-固体转换,转换过程中不可避免产生气泡,气孔的存在会严重影响靶带质量和激光烧蚀过程。目前,针对烧蚀靶带致密性的研究尚缺,降低气孔率工艺有待完善。

针对靶带气孔率高、致密性低的问题,研究改进了烧蚀层的药剂配方,并且优化了其涂覆成型工艺。

1 实验

1.1 样品与仪器

GAP; 甲苯二异氰酸酯(TDI); 六甲基二异氰酸酯(HDI), 99%; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 99%; 异氰酸酯(N100), —NCO 的摩尔分数 20%; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。

真空干燥烘箱, DZ-2BC, 上海精宏实验设备有限公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM), S-4800 II, 日本 Hitachi 公司; 激光共聚焦显微镜, LEXT-OLS3100, 日本 Olympus 公司。

1.2 GAP 工质制备

取 GAP 4 g, 固化系数 R 为 1.2。具体步骤如

图 1。



图 1 实验流程
Fig. 1 Experimental flow

将 GAP 倒入培养皿并摊均匀。真空干燥 6 ~ 20 h, 设定温度 50 ℃ 并且抽真空; 将上述 GAP 倒入烧杯, 与碳粉混合并搅拌均匀; 混入抑水剂间苯二酚, 搅拌 5 ~ 10 min; 混入固化剂 IPDI, 搅拌 5 ~ 10 min; 混入固化催化剂 DBTDL, 搅拌 10 ~ 15 min; 将得到的混合溶液再次真空干燥, 条件不变; 将干燥完毕的混合溶液涂覆到聚酰亚胺靶带上, 同样条件再次真空干燥 1 ~ 2 周, 即得到最终靶带。

1.3 GAP 靶表征

1.3.1 烧蚀层热分析

使用 DSC 热分析仪对靶带烧蚀层进行分析, 升温速率分别设定为 10、15、20 ℃/min, 温度设定为 30 ~ 600 ℃。

如图 2(a) 所示, GAP 存在二级质量损失过程, 第一级质量损失 Δm 在 200 ~ 260 ℃ 之间, 第二级质量损失在 260 ~ 600 ℃ 之间, 整个热分析过程质量损失速率保持在一个固定范围内。图 2(b) 可得出不同的升温速率条件下质量损失速率不变; GAP 的 DTA 曲线在 250 ℃ 有主放热峰, 并且随着升温速率的增加, 峰顶的温度向升温方向移动, 放热峰的面积变大。图 2(c) 为 TG 曲线对温度微分后的质量损失。

1.3.2 红外光谱分析

本实验中所用 GAP 的氢键端部 O—H 伸缩振

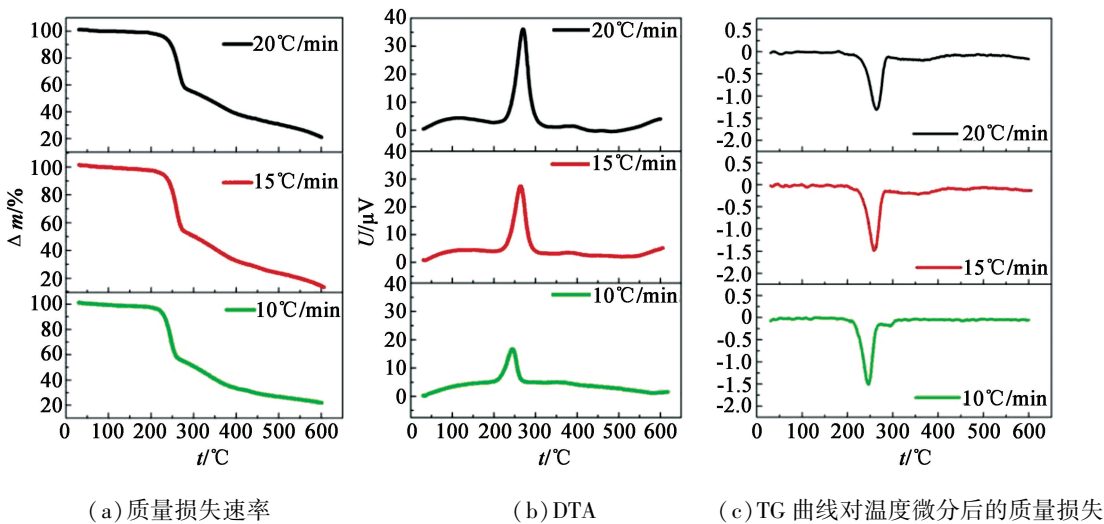


图 2 GAP 的 TG-DSC 和 DTA 曲线
Fig. 2 TG-DSC and DTA curves of GAP

动在 $3\,500 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间;图 3(a)为没有进行实验操作的 GAP,在 $3\,500 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间羟基的透过率约 90%,说明样品端羟基没有进行固化反应。图 3(b)为制备的靶带烧蚀层,异氰酸酯将活性端羟基封闭,在 $3\,500 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 区域内羟基的透过率几近为 100%。说明实验靶带固化效果良好。

1.4 表面气孔率测试

GAP靶带涂覆实验环境控制为真空,因此气泡大部分集中在靶带表面,内部气泡可忽略不计。利

用 Image J 软件可对显微镜下的靶带气孔形貌图进行气孔率分析,主要原理是通过对图片的特定像素统计处理,进一步用来对图片内特定颗粒计数,利用颗粒分析中的色差分析方法,表征出实验中所需要的靶带气孔率。由于气孔与靶带表面的色差较为明显,故可以通过色差分析标出有明显气孔的部分,并计算该部分面积。如图 4,表面气孔率为气孔面积与总面积之比,约为 14.4%。

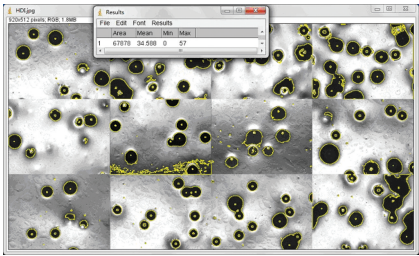
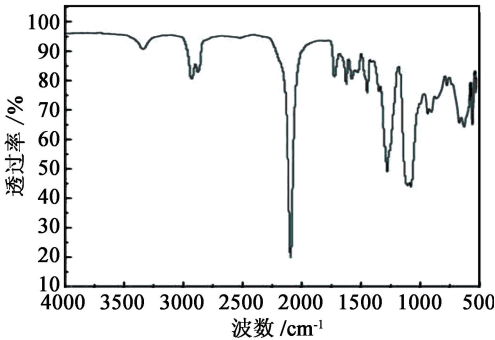
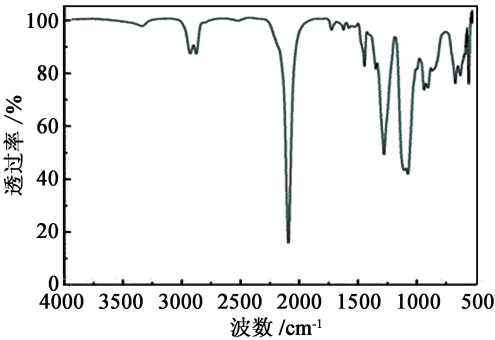


图 4 ImageJ 软件分析图
Fig. 4 Analysis by Image J software



(a) 固化前的 GAP 胶体



(b) 固化后的 GAP 胶体

图 3 烧蚀靶带的红外光谱分析

Fig. 3 Infrared spectrum analysis of ablated target band





2 实验结果与分析

2.1 不同固化剂的固化效果

由表 1 可以看出,不同的固化剂,固化效果有差异。TDI 的固化速率最高;但是其固化存在明显弊端,GAP 剧烈膨胀,不可避免地产生大气孔,使得内部蓬松,不符合后期靶带制备要求。HDI 固化速率中等,得到的样品硬度比较大,表面不可避免存在大量气孔。N100 的官能度理论上比 HDI 大,在实验中 N100 的固化效果和 HDI 接近,其固化时间相对来说更长。IPDI 固化周期最长,得到的固化 GAP 和靶带软度比较大,为流动性胶体,但表面气孔率明显降低,并且样品内部几乎不存在气孔。为解决 IPDI

表 1 不同固化剂固化效果

Tab. 1 Curing effect of different curing agents

样品	固化剂与 GAP 质量比/%	固化图	固化时间/d	胶片状态
IPDI	5.91		>7	软,表面气泡少,内部密度较高,胶片有弹性
HDI	4.47		3~5	硬度高,气泡较多,内部形成较多多孔结构
TDI	4.63		<2	蓬松状态,涂覆效果很差
N100	11.17		14	胶片偏软,整体偏脆,气孔数量较少

硬度较小的问题,进一步研究了固化系数对靶带硬度的影响规律。定义固化系数 $R = n(-\text{NCO}) : n(-\text{OH})$ 。

以 IPDI 为固化剂,做 5 组平行试验,控制固化系数 R 从 1.1 ~ 1.5。实验结果如图 5(从左到右, R 值分别为 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5)。

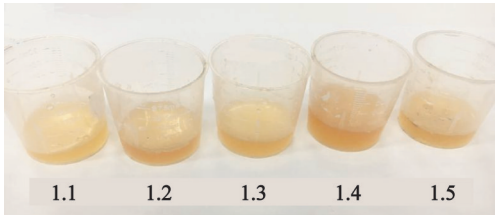


图 5 不同 R 值的固化后形态

如图 5 所示,当 R 值为 1.1 ~ 1.3 时,制备的 GAP 样品硬度小,形态为有一定流动性的胶体,不符合靶带制备的要求; R 值为 1.4 时,可以达到靶带制备要求,但是 GAP 样品伴有气孔产生; R 值为 1.5 时,气孔急剧增加。综合整个实验对比,在固化 GAP 的硬度满足实验要求情况下,要尽量减少气孔的产生。

2.2 涂覆厚度对靶带气孔率的影响

涂覆厚度与所得靶带厚度对比如图 6 所示。由于 GAP 的黏性及流动性限制,结合客观实验条件,当靶带的厚度低于 150 μm 时会产生涂覆不均。故本次实验中选用 4 组平行实验,涂覆厚度分别为 150、200、250、300 μm ,进一步研究不同涂覆厚度对气孔率的影响。所得实验结果如图 7 所示。

使用场发射扫描电子显微镜对靶带上表面扫描拍摄,放大 400 倍得到气孔样片,如图 8 所示。

通过激光扫描共聚焦显微镜来观察靶带表面的气孔分布情况,图 9 和图 10 为激光共聚焦显微镜所观察到的靶带表面气孔形貌。

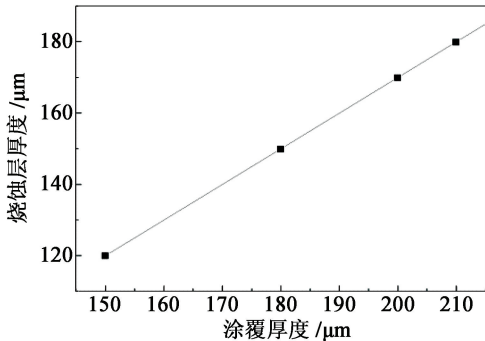


图 6 不同涂覆厚度制得的烧蚀层厚度

Fig. 6 Thickness of ablation layer prepared by scraper with different thickness

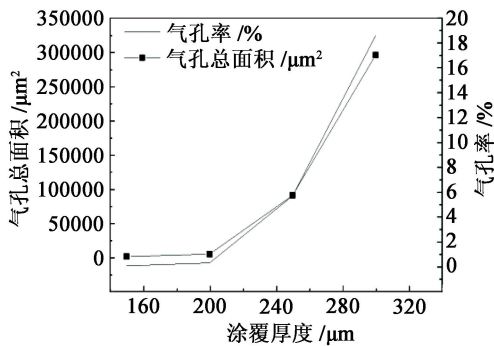


图 7 涂覆层厚度对靶带气孔率的影响

Fig. 7 Effect of coating thickness on porosity of the target

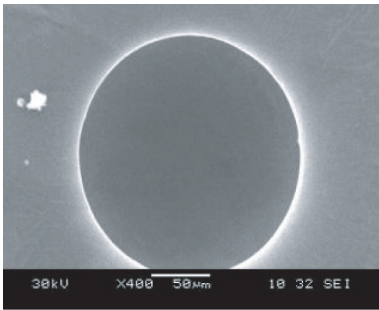


图 8 靶带表面气孔的 SEM 图

Fig. 8 SEM photo of the surface pore of the target

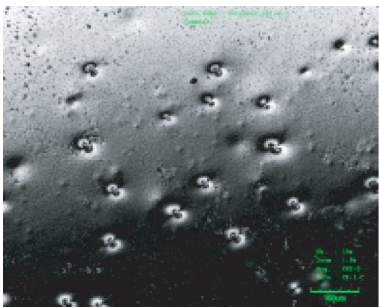


图 9 靶带表面气孔分布

Fig. 9 Distribution of surface pores of the target

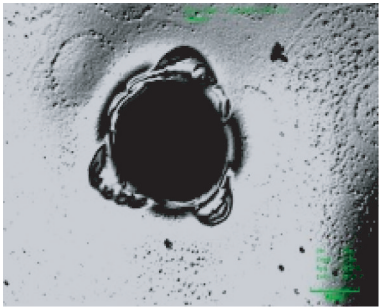


图 10 气孔形貌

Fig. 10 Stomatal morphology

由图 11 可知,GAP 靶带表面气孔率和涂覆厚度成正比。当涂覆层厚度较低时,气泡生成的概率较低。

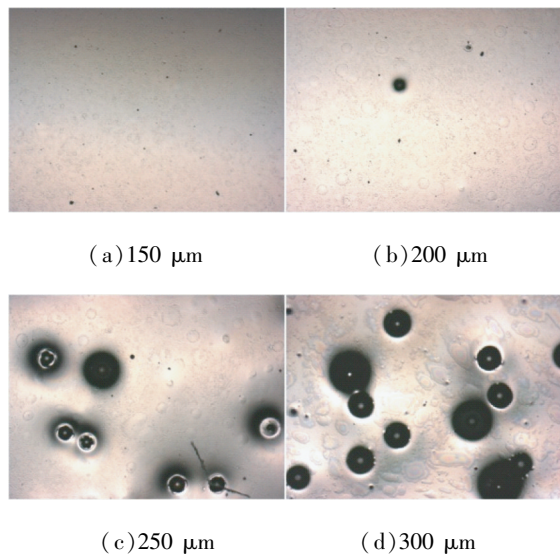


图 11 不同涂覆层厚度的靶带表面气孔形貌
Fig. 11 Surface pore morphology of the target with different coating thickness

斯托克斯公式为:

$$\mu_t = \frac{d_b^2 g \Delta \rho}{18 \eta} \delta_o \tag{1}$$

式中: μ_t 为气泡上升速率,m/s; $\Delta \rho$ 为密度差, $\Delta \rho = (\rho_l - \rho_g)$,kg/m³; ρ_l 为液体的密度,kg/m³; ρ_g 为气泡的密度,kg/m³; δ 为矫正值, $\delta = (2\eta + 2\eta_0)/(3\eta + 3\eta_0)$; η 为原液的动力黏度,Pa·s; η_0 为气泡的动力黏度,Pa·s; d_b 为气泡的直径,m; g 为重力加速度,m/s²。

由式(1)可知,实验中涂覆层厚度越低,由于气泡受到压力比较小,故 d_b 较大, μ_t 增大,气孔率就越低。

2.3 GAP 固化温度对靶带气孔率的影响

受 GAP 特性限制,配合固化剂的使用可使其反应并形成固体状,但固化时不可避免产生气孔。研究表明,温度对 GAP 固化气孔率有较大的影响,所以进行不同组别实验,以便研究不同温度对靶带气孔率的影响。实验的涂覆厚度控制为 200 μm。如图 12 和图 13 所示。

由图 12 和图 13 可知,固化温度在 40~50℃ 之间为宜。实验条件下,异氰酸酯类固化剂在室温条件下便可以固化,40℃ 比 30℃ 固化效果要好,是因为适当的加热可以使靶带的流动性增加,从而在固化初期溢出更多的气孔。当温度上升至 60℃ 时,固化反应急剧加快,这使得 GAP 迅速固化,而气孔溢

出速率变化不大;并且由于温度增加,GAP 流动性增加,不同气泡会融合在一起形成较大的气泡,使得 GAP 内部膨胀,并且气孔率加大。

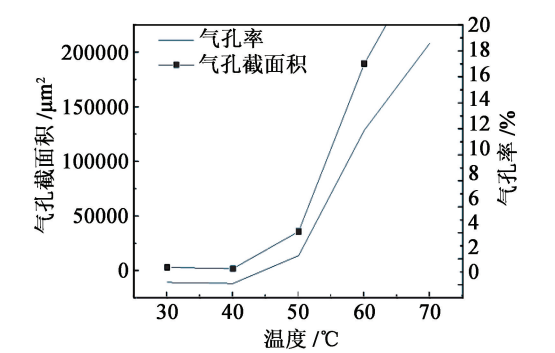


图 12 固化温度对靶带表面气孔率的影响
Fig. 12 Effect of curing temperature on surface porosity of the target

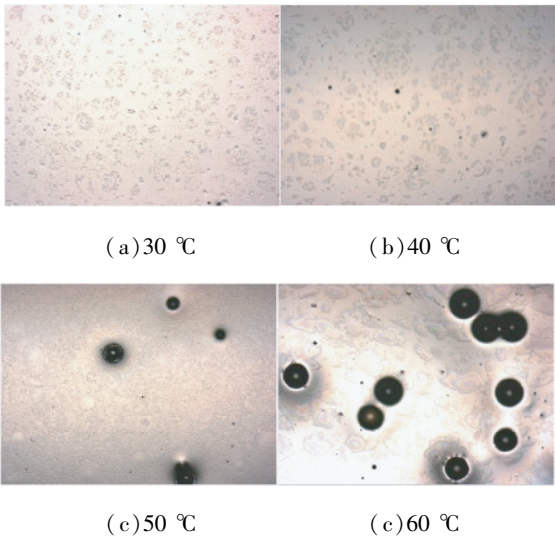


图 13 不同涂覆温度下靶带表面气孔形貌
Fig. 13 Surface pore morphology of the target at different coating temperatures

3 结 论

固化剂选择 IPDI, R 控制为 1.4,涂覆厚度为 200 μm,固化温度为 40~50℃ 时得到的 GAP 靶带致密性、硬度最优。这一改进有助于靶带式激光微推进器冲量和推力的提升。目前,受实验研究限制,对推进剂内部气孔率检测暂未进行,未来研究可进一步加强推进剂内部气孔率的控制和研究上。

参 考 文 献

[1] 林来兴. 现代小卫星的微推进系统[J]. 航天器工程, 2010,19(6):13-20.

LIN L X. Micro-propulsion system for modern small satellites[J]. Spacecraft Engineering,2010,19(6):13-20.

[2] BIRKAN M A. Laser propulsion-research status and needs [J]. Journal of Propulsion and Power, 1992, 8(2): 354-360.

[3] RATHER J D G. Ground to space laser power beaming: missions, technologies, and economic advantages [J]. Beamed Energy Propulsion: First International Symposium on Beamed Energy Propulsion. AIP Conference Proceeding, 2003, 664(1): 37-48.

[4] MYRABO L N, MESSITT D G, MEAD F B,JR. Ground and flight tests of a laser propelled vehicle [C]//36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, NV,USA,1998:1001.

[5] KANTROWITZ A. Propulsion to orbit by ground based lasers[J]. Aeronaut Astronaut, 1972, 10:74-76.

[6] SCHALL W O, ECKEL H A, TEGEL J, et al. Characterization of the absorption wave produced by CO₂ laser ablation of a solid propellant:0704-0188 [R]. Stuttgart: DLR-German Aerospace Center Institute of Technical Physics, 2005.

[7] SINKO J E, PHIPPS C R. Modeling CO₂ laser ablation impulse of polymers in vapor and plasma regimes [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(13):131105.

[8] NAKANO M, KOIZUMI H, INOUE T, et al. Experimental investigation of a chemically-augmented, diode laser thruster for microspacecrafts [C]//40th Aiaa/Asme/Sae/Asee Joint Propulsion Conference and Exhibit. Fort Lauderdale, Florida,USA, 2004:3799.

[9] PHIPPS C R, LUKE J R. Micro laser plasma thrusters for small satellites[C]//Proceedings of SPIE:The International Society for Optical and Engineering, 2000: 801-809.

[10] ZHENG Z Y, ZHANG J, HAO Z Q, ea al. Paper air-plane propelled by laser plasma channels generated by femtosecond laser pulses in air [J]. Optics Express, 2005, 13(26): 10616-10621.

[11] 程建中, 蔡建, 胡云, 等. 掺杂金属颗粒的高分子工质激光推进实验研究 [J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(7): 1190-1194.

CHENG J Z, CAI J, HU Y, et al. Experimental study of laser propulsion by using polymer propellant doped with metal powders [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(7): 1190-1194.

[12] 窦志国, 姚宏林, 王军, 等. 激光推进工质推进性能研究 [J]. 装备指挥技术学院学报, 2007, 17(6): 99-103.

DOU Z G, YAO H L, WANG J,et al. Research on the propulsive performance of laser propulsive working medium[J]. Journal of the Academy of Equipment Command & Technology, 2007, 17(6): 99-103.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部