



ROZWÓJ TECHNIK WYTWARZANIA PRZYROSTOWEGO MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

DEVELOPMENT OF ADDITIVE MANUFACTURING TECHNIQUES FOR EXPLOSIVES

Piotr CIEŚLAK, cieslarp@witu.mil.pl, ORCID: 0009-0004-1171-4903

Piotr PRASUŁA, prasulap@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0001-5053-2046

Magdalena CZERWIŃSKA, czerwinskam@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0002-7945-1044
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

Łukasz WIEJA, lukasz.wieja@ilot.lukasiewicz.gov.pl, ORCID: 0000-0002-7351-1552

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa, al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa
Łukasiewicz Research Network – Institute of Aviation, al. Krakowska 110/114, 02-256 Warsaw, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0053.7235

Streszczenie: W ostatnich latach nastąpił gwałtowny rozwój technologii druku 3D. Wytwarzanie przyrostowe obejmuje coraz więcej gałęzi przemysłu, od produkcji bardzo małych i wymagających wysokiej dokładności wykonania elementów w inżynierii biomedycznej do wytwarzania modułów rakiet w przemyśle kosmicznym. Rozpatrywane są również możliwości zastosowań technologii addytywnego wytwarzania w przemyśle zbrojeniowym, gdzie rozwijane są techniki druku obejmujące nie tylko wytwarzanie elementów wyposażenia, ale i bezpośredni druk materiałów wybuchowych. W artykule przedstawiono obecny poziom wiedzy na temat druku 3D materiałów wybuchowych. Ponadto, zaprezentowano najczęściej wykorzystywane techniki wytwarzania przyrostowego oraz ich praktyczne zastosowanie przez różne ośrodki badawczo-rozwojowe. Skupiono się również na scharakteryzowaniu materiałów stosowanych obecnie do druku oraz modyfikacji samych technik wytwarzania.

Słowa kluczowe: druk 3D, materiały wybuchowe, wytwarzanie przyrostowe

1. Wstęp

Do stosowanych obecnie technik produkcji energetycznych komponentów środków

Abstract: There has been a rapid development of 3D printing technology at the turn of recent years. Additive manufacturing is expanding into more and more industries, from very small and high-precision components production in biomedical engineering to the manufacture of rocket modules in the aerospace industry. The possibilities of using additive manufacturing technology in the defence industry are also being considered, where printing techniques are being developed, including not only the production of equipment elements, but also direct printing of explosives. The article presents the current level of knowledge on 3D printing of explosives. In addition, the most frequently used techniques of additive manufacturing and their practical application by various research and development facilities were presented. It is also focused on the characterization of materials currently used for printing and the modification of the manufacturing techniques.

Keywords: 3D printing, high explosives, additive manufacturing

1. Introduction

The 3 D printing can be listed in the near future to widely used technologies for

bojowych, takich jak odlewanie paliw czy prasowanie ładunków wybuchowych, w najbliższym czasie będzie można zaliczyć również druk 3D. Wytwarzanie przyrostowe polega na nakładaniu warstwa po warstwie jednego lub więcej materiałów. Technika ta pozwala na dokładną kontrolę przestrzennego rozmieszczenia materiału, co wpływa na uzyskanie pożądanej właściwości, kształtu lub wytrzymałości drukowanego elementu lub wyrobu. Prowadzone aktualnie prace w tej dziedzinie udowodniły, że wytwarzanie przyrostowe z wykorzystaniem materiałów wybuchowych jest nie tylko możliwe, ale stwarza również szereg nowych możliwości w sektorach, gdzie tradycyjne metody obróbki materiałów napotykają ograniczenia lub wymagają zastosowania dużych nakładów finansowych (Kerns, 2018). Przykładem może być wytwarzanie ładunków wybuchowych do zastosowań specjalnych o nietypowych geometriach i niskich licznosciach partii, gdzie dostosowywanie linii produkcyjnych może generować dodatkowe koszty. W takich warunkach, druk 3D może stać się wsparciem dla tradycyjnych technik wytwarzania, pozwalając na otrzymanie produktów o rozszerzonej, w porównaniu do tradycyjnych technik obróbczych, gamie kształtów bez znaczących zmian w linii produkcyjnej. Technologia ta może znaleźć równocześnie zastosowanie w przypadku szybkiego opracowywania prototypów nowych wyrobów, testowania iteracyjnego w fazie projektowej, jak również stworzy możliwość wytwarzania wyrobów na mobilnych stanowiskach poza zakładami produkcyjnymi, w miejscu potencjalnego użytkowania.

W artykule zaprezentowano przykłady postępu w dziedzinie wytwarzania przyrostowego materiałów wybuchowych, jakie zostały zrealizowane w ostatnich kilku latach. Ponieważ sama technologia druku 3D rozwija się bardzo dynamicznie i z każdym rokiem po-

manufacture of energetic components of combat assets such as casting of propellants or pressing out of explosive charges. The additive manufacturing is based on spreading a layer by layer of one or more materials. The technology provides a precise control of spatial distribution of the material affecting the achievement of a desired characteristics of form, or resistance, for a printed component or article. The work which has been recently carried out in this domain proves that the additive manufacturing with the use of explosive materials is not only possible, but brings about many new possibilities in sectors where the traditional methods of processing the materials face the limitations or require high financial assets. (Kerns, 2018) It is the case, for instance, when the explosive charges are produced for special applications with untypical geometries and in the lots of low numbers, and the adaptation of a production line may generate additional costs. In such circumstances, the 3D printing may assist the traditional manufacturing technologies in production of articles with a wider scale than for traditional processing technologies without significant changes of the production line. The technology may be also applied at a quick preparation of prototypes of new articles, and for the iterating testing at the designing phase, and additionally it can create a chance for production of articles on the mobile stands beyond the manufacturing plants, in a site of potential use.

The present paper contains some examples of developments in domain of additive manufacturing of explosive materials which were performed in recent years. As the technology of 3D printing evolves in a very dynamic way then new methods are created each year, or the existing ones are

wstają nowe metody lub modyfikacje już istniejących, przegląd postępów przypisano do oficjalnych grup technik wytwarzania przyrostowego, wyszczególnionych w obowiązującej polskiej normie. (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016).

2. Przegląd technik wytwarzania przyrostowego

Zgodnie z polską normą (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016), obecnie stosowane techniki wytwarzania przyrostowego można podzielić na siedem podstawowych kategorii:

- vat photopolymerization;
- material jetting;
- binder jetting;
- material extrusion;
- sheet lamination;
- powder bed fusion;
- directed energy deposition.

Podział ten związany jest przede wszystkim ze sposobem działania samych drukarek i zastosowanym do druku materiałem bazowym. Po dokonaniu modyfikacji w technikach i wytworzeniu właściwych kompozycji, niektóre z tych metod mają możliwość zastosowania w druku materiałów wybuchowych. Poniżej przedstawiono krótkie charakterystyki poszczególnych technik oraz próby ich zastosowania do wytwarzania wydruków z materiałów wybuchowych. Dla technik sheet lamination i directed energy deposition w literaturze naukowej obecnie nie występują przykłady ani propozycje zastosowania w produkcji komponentów energetycznych.

2.1. Vat photopolymerization

Jedną z najczęściej proponowanych metod wytwarzania przyrostowego jest utwardzanie kolejnych warstw mieszaniny w formie zawiesiny, za pomocą promieniowania o danej długości fali, określana jako vat photo-

modified, then the review of achievements was classified into the official additive manufacturing technologies, specified in the binding Polish standard. (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016).

2. Review of Additive Manufacturing Technologies

According with the Polish standard (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016), the existing technologies of additive manufacturing may be divided in seven basic categories:

- vat photopolymerization,
- material jetting,
- binder jetting,
- material extrusion,
- sheet lamination,
- powder bed fusion,
- directed energy deposition.

The division is mainly connected with the method of operation of printers and the base material used for printing. After making some modifications in the technologies and preparation of suitable compositions, some of these methods can be used for printing the explosive materials. Below, particular technologies are shortly characterised, and the attempts of using them for preparation of printouts with the explosive materials are presented. There are no examples or proposals of application for production of energetic components in the scientific literature of today for technologies of sheet lamination and directed energy deposition.

2.1. Vat photopolymerization

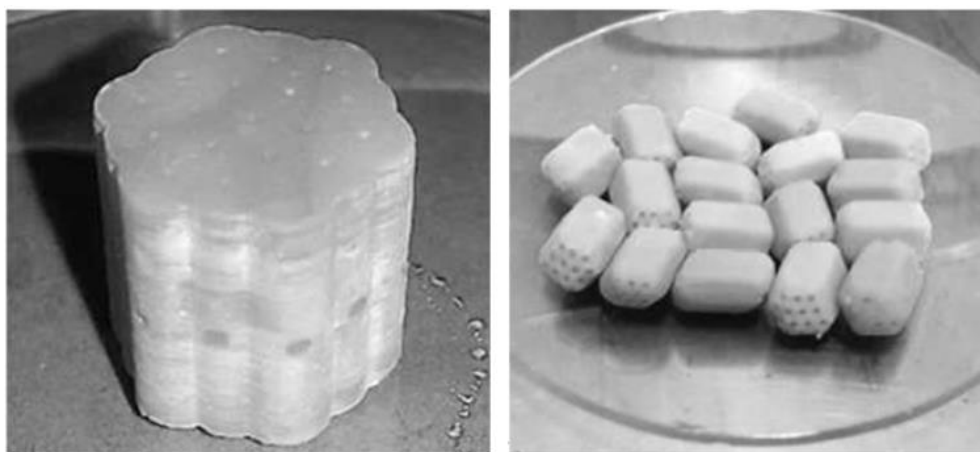
One of the mostly proposed methods for the additive manufacturing is vat photopolymerization based on the hardening of consecutive layers of a mixture in form of suspension by the radiation of a given

polymerization. Utwardzanie światłem UV może odbywać się punktowo, za pomocą ruchomej wiązki lasera (SLA) lub poprzez naświetlanie całej warstwy przy pomocy ekranu LCD (DLP). Wytwarzanie przyrostowe z fotoutwardzalnych żywic ze stałym wypełnieniem stosowane jest m.in. do produkcji materiałów ceramicznych. Kompozycje dwuskładnikowe w postaci pasty składającej się z żywicy oraz drobnocząsteczkowego tlenku cyrkonu stosowane są między innymi w stomatologii (Springer et al., 2016). Aby było możliwe wykorzystanie analogicznej metody do druku materiałów wybuchowych, należy dobrać materiały tak, aby uzyskać jak największą zawartość materiału energetycznego w stosunku do żywicy. Jednocześnie wykorzystane materiały muszą pozostawać w formie półpłynnej, dla umożliwienia nakładania kolejnych warstw. Dużą zaletą opisywanej techniki (DLP) jest możliwość wytworzenia całej warstwy wydruku w czasie kilku sekund, dzięki czemu może ona być uznawana za jedną z najszybszych metod druku 3D szczególnie w przypadku jednoczesnego druku wielu elementów na jednym stole roboczym.

Technika vat photopolymerization została wykorzystana przez naukowców z holenderskiego Instytutu TNO (Van Driel et al., 2017). Wykonana kompozycja składała się z 50% kruszącego materiału wybuchowego (RDX) oraz materiału inertnego pod względem energetycznym, jednak nadającego stworzonej kompozycji możliwości przetwarzania między innymi techniką fotopolimeryzacji. Wytworzone wydruki miały kształt wielokanalikowych ziaren prochowych. TNO dokonał modyfikacji poprzez dodatek plastyfikatorów do mieszaniny, dzięki czemu udało się zwiększyć zawartość materiału wybuchowego do 75%.

wavelength. Hardening by UV light may be done pointedly, or by a movable laser beam (SLA), or by lighting an overall layer by LCD (DLP) screen. The additive manufacturing from photo-hardening resins with a solid filling is used for instance for production of ceramic materials. Bi-componential compositions in the form of a paste containing the resin and fine-grained zirconium oxygen are used among others in stomatology. (Springer et al., 2016) Application of the identical method for printing out the explosive materials can be done after a suitable matching of materials to get a possibly high concentration of energetic material against the resin. At the same time the applied materials must stay in a semi-liquid form for spreading over the consecutive layers. Production of the whole layer of the printout within a few seconds is a great advantage of described technology (DLP), and for this reason it can be recognised as one of the quickest methods of 3D printing, especially when at the same time many components are printed out in the working stand.

The technology of vat photopolymerization was used by scientists of TNO institute in Netherlands. (Van Driel et al., 2017) The produced composition contained 50% of high explosive material (RDX) and the energetically inert material which provided among others the possibilities of processing by photopolymerization technology for the created composition. Produced printouts had a form of multichannel powder grains. TNO modified the composition by adding the plasticisers, and the content of explosive material was increased to 75%.



Rys. 1. Ziarna prochowe z kanalikami, wytworzone z wykorzystaniem techniki SLA
(Van Driel et al., 2017)

Fig. 1. Powder grains with channels produced by SLA technology
(Van Driel et al., 2017)

2.2. Material jetting

Kolejną techniką w druku 3D jest budowanie kolejnych warstw modelu za pomocą selektywnego nakładania uplastycznionego lub ciekłego (w postaci zawiesiny) materiału i utwardzania poprzez schładzanie lub na drodze reakcji chemicznej. Obok techniki typu vat photopolimerization, material jetting wydaje się najczęściej stosowaną techniką, głównie z powodu możliwości zachowania bezpieczeństwa operacji z materiałami wybuchowymi. Jest to zapewnione między innymi flegmatyzującymi właściwościami większości dodatków mających umożliwić przetwarzanie kompozycji energetycznej.

Autorzy artykułu (Li et al., 2018) przedstawili wykorzystanie techniki material jetting do wytwarzania układów, w których nakładano krople zawiesiny ze strzykawki pod ciśnieniem, bezpośrednio na stół roboczy. Jako materiał wybuchowy wykorzystano krystaliczny CL-20, który wstępnie został rozdrobiony, do uzyskania kryształów wielkości poniżej 1 μm . W celu umożliwienia ekstruzji, zawiesina poddawana była działaniu ultra-

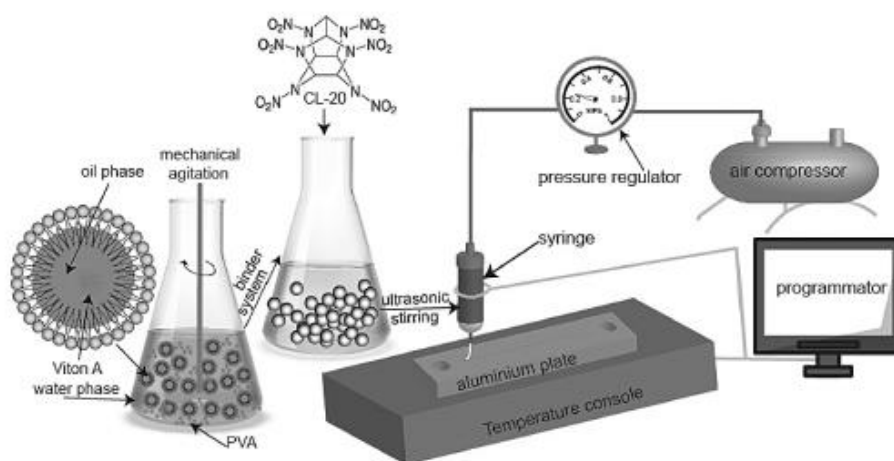
2.2. Material jetting

The next 3D printing technology is based on building successive layers of a model by a selective laying of the plasticised or liquid (in form of suspension) material and hardening through the cooling or a chemical reaction. Beside the vat photopolymerization technologies, the material jetting seems to be the most often used technology, mainly due to possibilities for providing the safety of operations with the explosive materials. It is secured, among others, by the phlegmatizing properties of most additives used to process the energetic composition.

The authors of paper (Li et al., 2018) presented the use of material jetting technology for production of models by laying on the drops of a suspension from a syringe under a pressure directly into the working table. The crystalline CL-20 was used as the explosive material after its defragmentation to the size of crystals below 1 μm . The extrusion is enforced by the action of ultrasounds. The prepared „ink” had a form

dźwięków. Przygotowany „tusze” miał formę zawiesiny z dodatkami plastyfikatora. Zbadano prędkość detonacji wytworzonej kompozycji i wrażliwość na uderzenie. Zmierzone prędkości były około 20% niższe niż teoretyczna prędkość detonacji, a wrażliwość na uderzenie przygotowanej kompozycji była około 3-krotnie mniejsza niż zastosowanego CL-20 przed zmieleniem. Spadek prędkości detonacji spowodowany był głównie zmianą gęstości, która w finalnym wydruku wynosiła $1,71 \text{ g/cm}^3$ w porównaniu do teoretycznej gęstości wynoszącej $1,93 \text{ g/cm}^3$.

of suspension with plasticising additives. The velocity of detonation and sensitivity to impact were tested for the produced composition. The measured velocities of prepared composition were lower by ca. 20% than the theoretical velocity of detonation, and the sensitivity to impact was ca. 3 times lower than for CL-20 before the grinding. Reduction of detonation velocity was mainly caused by the change of density which for the final printout was 1.71 g/cm^3 comparing to theoretical density of 1.93 g/cm^3 .



Rys. 2. Schemat przygotowania kompozycji z dodatkiem CL-20 (Li et al., 2018)

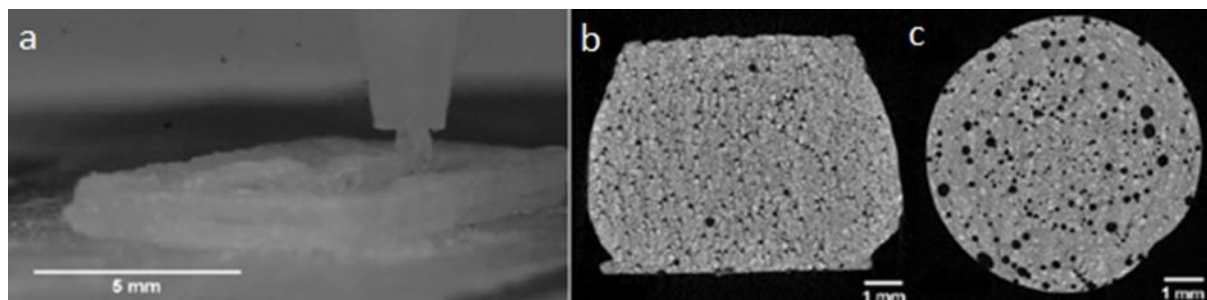
Fig. 2. Scheme of preparation of composition with addition of CL-20 (Li et al., 2018)

Metoda material jetting została również wykorzystana przez inny zespół (Ruz-Nuglo & Groven, 2018), który wytworzył mieszaninę składającą się z utwardzalnego polimeru i cząstek aluminium. Zawiesina była nakładana kroplami przez dyszę o średnicy 0,3 mm na stalowy stół i utwardzana na drodze polimeryzacji. Wykonane tą metodą wydruki testowe miały wysokość siedmiu warstw. Wykorzystanie wibracji tworzących się podczas poddawania zawiesiny działaniu ultradźwięków zmniejszało adhezję pomiędzy fazą ciekłą a ściankami naczynia, co w przypadku zastosowania innych układów może pozwolić

The material jetting method was also used by another team (Ruz-Nuglo & Groven, 2018) which produced a mixture consisting of a hardened polymer and particles of aluminium. The suspension was laid on by drops through the nozzle of 0.3 mm diameter onto a steel table and hardened by polymerisation. Testing printouts prepared in this way had the height of seven layers. The use of vibrations created at subjecting the suspension to the action of ultrasounds has reduced the adhesion between the liquid phase and the walls of the vessel what in other cases may facilitate the printing

na wydruki dla zawiesin o wysokiej lepkości.

with the suspensions of high viscosity.



Rys. 3. a) Drukowanie ziaren prochowych z wykorzystaniem wibracji ultrasonicznych, b) zdjęcie mikroskopowe przekroju poprzecznego ziaren (druk 3D), c) ziarno odlewane (McClain et al., 2019)

Fig. 3. a) Printing the powder grains by using ultrasonic vibrations, b) microscope picture of grains cross-section (3D printout), c) cast grain (McClain et al., 2019)

Kolejny przykład wykorzystania techniki material jetting, w połączeniu z ultradźwiękami do wydruku paliwa raketowego opartego na chloranie (VII) amonu i żywicy poliuretanowej przedstawiono w publikacji (McClain et al., 2019). Ze względu na wysoką lepkość mieszaniny, proces wydruku prowadzony był pod zwiększonym ciśnieniem i z zastosowaniem ultradźwięków. W procesie istotne było dobranie częstotliwości drgań wytwarzanych przez moduł generujący ultradźwięki do drgań własnych głowicy. Utwardzanie zrealizowane zostało z wykorzystaniem dwóch następujących sposobów: przy pomocy promieniowania UV oraz na drodze reakcji chemicznej. Uzyskane gęstości wynosiły odpowiednio $1,75 \text{ g/cm}^3$ i $1,55 \text{ g/cm}^3$. Druk materiałów wymagający wysokiej precyzji, możliwy jest z wykorzystaniem drukarki z piezoelektrycznym wspomaganie ekstruzji.

W artykule A.K. Murray'a (Murray et al., 2018) autorzy wykorzystali drukarkę typu inkjet do druku nanotermitów, opartych na cząstkach aluminium i tlenku miedzi(II), zawieszonych w roztworze dimetyloformamidu (DMF) z dodatkiem poliwinylpyrrolidonu (PVP). Metoda opierała się na stworzeniu tu-

A next example of using the material jetting technology in combination with ultrasounds for printing a rocket propellant based on ammonium (VII) chlorate and polyurethan resin is presented in publication. (McClain et al., 2019) Due to the high viscosity of the mixture the process of printing was conducted under the increased pressure and at application of ultrasounds. An essential question of the process was to match the frequency of vibrations generated by an ultrasound module with the own vibrations of the head. The hardening was performed by using two following methods of: the UV radiation and chemical reaction. The received densities were respectively equal to 1.75 g/cm^3 and 1.55 g/cm^3 . The printing of materials requiring a high precision can be done by using a printer with a piezoelectric assistance of extrusion.

In the paper (Murray et al., 2018) the authors used a printer of inkjet type to print nano-thermites based on aluminium particles and copper(II) oxide suspended in solution of dimethylformamide (DMF) with addition of polyvinylpyrrolidone (PVP). The method was based on preparation of the ink

szu na bazie wyżej wymienionych składników i precyzyjnym dozowaniu na stół roboczy za pomocą piezoelektrycznego dozownika. Wydrukowano model testowy o grubości pięciu warstw, który poddano testom na prędkość spalania. Za pomocą ujęć z szybkiej kamery potwierdzono, że prędkość spalania w czasie miała jednostajny liniowy przebieg, a jej wartość średnia wyniosła 2,7 m/s. Badanie to potwierdziło równomierne rozłożenie składników kompozycji wzdłuż powierzchni wydruku.

Aby możliwe było drukowanie nanotermitów na bazie pyłu aluminium, konieczne jest wykorzystanie drobin o bardzo małych średnicach ($<1 \mu\text{m}$). Niewielkie rozmiary cząsteczek zawieszonych w fazie ciekłej powodują tendencję do tworzenia się aglomeratów, przez co wydruk tą metodą staje się utrudniony. Aby zapobiec temu zjawisku, konieczna może być modyfikacja powierzchni nanocząstek. Jednym ze sposobów jest flegmatyzacja cząstek aluminium polimerem (Kudryashova et al., 2021). Do rozpuszczonego w eterze naftowym HTPB dodano pył aluminium i mieszano intensywnie przez pół godziny. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano cząstki pokryte cienką na kilka nanometrów warstwą polimeru. Dzięki temu procesowi zabezpieczono powierzchnie cząstek, zmniejszając ich podatność na procesy utleniania i tworzenia aglomeratów.

Autorzy artykułu (Zhou et al., 2021) w swojej pracy przedstawili sposób wydruku techniką nazwaną direct ink writing (DIW, metoda zbliżona do material jetting). Dzięki technologii addytywnego wytwarzania uzyskano gradientową zmianę zawartości aluminium i RDX w kompozycji typu PBX celem polepszenia małowrażliwości. Zastosowana kompozycja składała się z RDX/Al/ HTPB/ N100 i zawierała 80% składników stałych, gdzie zmiana udziału aluminium wynosiła od

on the basis of the above mentioned ingredients and on a precise dosing onto the working table by a piezoelectric dispenser. A testing model was printed with the thickness of five layers to be tested over the rate of combustion. The pictures taken by a high speed camera have confirmed that the rate of combustion had a linear character in the time with a mean value of 2.7 m/s. The test has confirmed a uniform distribution of ingredients across the surface of the printout.

The printing of nano-thermites can be done on the basis of aluminium dust when the particles with very small diameters are used ($<1 \mu\text{m}$). The small diameters of particles suspended in the liquid phase have a tendency to create agglomerates what makes the printing by this method become difficult. To counteract this effect a modification of the surface of nanoparticles can be needed. The phlegmatization of aluminium particles by a polymer is one of the methods. (Kudryashova et al., 2021) Into HTPB solved in kerosene ether the aluminium dust was added and intensively stirred for half an hour. After vaporisation of the solvent the particles were covered by a thin layer of polymer thick by a few nanometres. Due to this process the surface of particles was covered to reduce their susceptibility for processes of oxidation and creation of agglomerates.

Authors of paper (Zhou et al., 2021) presented a printing method named as direct ink writing (DIW, similar to material jetting). Due to the additive manufacturing technology a graduated change of aluminium and RDX content was received in PBX type composition to improve the invulnerability. The applied composition consists of RDX/Al/ HTPB/ N100 and it contained 80% of solid ingredients where the change of aluminium percentage was from 0% to 30%. The carried out tests have indicated a significant increase

0% do 30%. Przeprowadzone badania wykazały znaczący wzrost średnicy krytycznej przygotowanych ładunków. Druk zrealizowano za pomocą strzykawki o objętości 10 ml, parametry druku dobierano eksperymentalnie. SEM i DSC wykazały dobrą kompatybilność gradientowych materiałów wybuchowych i brak znaczących przerw na granicy pomiędzy kolejnymi ścieżkami nałożonego materiału, co według autorów oznaczało dobrą stabilność termiczną, utrudniając tworzenie się gorących punktów.

W artykule (Mao et al., 2019) zaproponowano metodę depozycji warstw nanotermitu Al/CuO w postaci tuszu z octanem butylu i dodatkiem Vitonu. Zawartość lepiszcza zmieniano w zakresie 10-25%. Przebadano wpływ zmiany dodatku Vitonu na właściwości reologiczne mieszaniny. Przedstawiono wyczerpującą analizę wpływu zawartości frakcji stałej dodatków i powierzchni przekroju na prędkość przemieszczania się frontu palenia. Zaproponowany skład charakteryzował się lepszymi właściwościami reologicznymi, jak również wpłynął na zmniejszenie się agregacji cząstek nanotermitu. Uzyskana kompozycja może być używana w roli inicjujących materiałów wybuchowych, jako środek zapłonowy oraz do niszczenia układów elektronicznych.

W artykule (Shen et al., 2020) autorzy przedstawili podobną technikę dla druku nanotermitów zastępując Viton mieszaniną propylometylocelulozy, nitrocelulozy i polistyrenu. Jako rozpuszczalnik zastosowano N,N-dimetyloformamid (DMF). Również przebadano właściwości reologiczne, prędkość spalania, właściwości mechaniczne oraz temperaturę spalania za pomocą pirometrii cyfrowej. Zwrócono uwagę na niezbędne cechy tuszu, głównie na wymaganie nierozdzielania się jego faz przez wystarczająco długi czas. Poza termitami opartymi na CuO lepiszcze

of critical diameter of prepared charges. The printing was performed by the syringe with 10 ml capacity and parameters of printing were selected by experimental way. SEM and DSC indicated good compatibility of graduated explosive materials and the lack of significant gaps in the borders between successive paths of the laid on material, what according to authors indicated a good thermal stability diminishing the creation of hot points.

In the paper (Mao et al., 2019) a method was proposed for deposition of layers of nanothermite Al/CuO in the form of the ink with butyl acetate and the addition of Viton. The content of binder was changed in the range 10-25%. The influence of Viton additive into the rheological properties of the mixture was investigated. Deepened analysis of the relationship between the content of the solid fraction of additives and the cross-section surface and the velocity of displacement of the combustion front was presented. The proposed composition was characterised by better rheological properties and additionally diminished the aggregation of nano-thermite particles. Received composition may be used as the initiating explosive materials, and the igniting means, and for destruction of electronic circuits.

In the paper (Shen et al., 2020) the authors presented similar technology for printing the nano-thermites replacing Viton by a mixture of propyl-methyl-cellulose, nitrocellulose and polystyrene. N,N-dimethylformamide (DMF) was used as the solvent. There were also tested the rheological properties, and the rate of combustion, and mechanical properties, and temperature of combustion by digital pyrometry. The attention was paid to required characteristics of the ink and mainly to the lack of separation of its phases within a sufficiently long time. Beside the thermites based on CuO, a binder was al-

zastosowano również w mieszaninach z tlenkami żelaza, kobaltu i wolframu.

W pracy (Chandru et al., 2018) naukowcy zaproponowali jako kompozycje do druku 3D stałych paliw raketowych mieszaninę chloranu (VII) amonu/tlenku żelaza (III)/HT PB/DOA/IPDI/Al. Uzyskane wydruki porównano z tradycyjnie odlanymi paliwami. Zastosowana mieszanina i sposób wydruku nie powodowały wprowadzenia dodatkowej porowatości, co potwierdza szybkość spalania porównywalna z paliwami odlewanyymi. Użytkano również nieznacznie wyższą gęstość i zbliżone właściwości wytrzymałościowe.

Autorzy artykułu (Chiroli et al., 2018) zaproponowali stworzenie kompozycji do druku ziaren prochowych, której podstawowym składnikiem była nitroceluloza w ilości 57%, rozpuszczona w acetonie. Ze względów bezpieczeństwa, do wstępnych badań wytworzono roztwory z tym samym rozpuszczalnikiem i o zbliżonych właściwościach fizycznych: octan winylu (EVA)/aceton i celuloza (CA)/aceton. Badania lepkości pokazały, że najlepszym nieenergetycznym zamiennikiem do testów jest roztwór celulozy o masach cząsteczkowych <30 000 Mn, rozpuszczony w acetonie w stosunku 45:55. Symulant taki posłużył do prowadzenia dalszych badań nad rozwojem techniki druku 3D poprzez ekstruzję składników o wysokiej lepkości.

2.3. Binder jetting

Technika binder jetting, opisana w normie (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016), polega na nakładaniu kropelek ciekłego lepiszcza na złożę substancji stałej. Utwardzanie zachodzi poprzez schładzanie warstwy ciekłej lub na drodze reakcji chemicznej. W literaturze nie ma na chwilę obecną przykładów wykorzystania tej metody, jednak przy odpowiednich modyfikacjach stanowisk i

so used in the mixtures with the oxides of iron, cobalt, and tungsten.

In the paper (Chandru et al., 2018) the scientists proposed the mixture of ammonium (VII) chlorate/ iron oxide (III)/HT PB/DOA/IPDI/Al for 3D printing of solid rocket propellants. The received printouts were compared with traditionally cast propellants. The applied mixture and method of printing do not introduce any additional porosity what was confirmed by the rate of combustion comparable with the cast propellants. Moreover, insignificantly higher density was received and similar strength properties.

Authors of paper (Chiroli et al., 2018) proposed preparation of a composition for printing the powder grains, and its main ingredient was nitrocellulose in amount of 57% solved in acetone. Because of the safety reasons the solutions with similar physical properties and with the same solvent were prepared for initial tests: vinyl acetate (EVA)/acetone and cellulose, and cellulose (CA)/acetone. Tests of viscosity indicated that a solution of cellulose with masses of particles <30 000 Mn, solved in acetone in relation 45:55, is a best nonenergetic replacement for testing. Such simulant was used for further tests on the development of 3D printing technology by the extrusion of ingredients of high viscosity.

2.3. Binder jetting

Binder jetting technology is described in standard (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016) and is based on laying on the drops of a liquid binder onto the background of solid material. The hardening takes place by cooling the liquid layer or by a chemical reaction. At the present time there are no examples in the literature for using this method, but after suitable modifications of

dobrze surowców, możliwe byłoby wykorzystanie przedmiotowej metody do druku niskotopliwych materiałów wybuchowych i kompozycji na ich bazie.

Technika nie została rozwinięta prawdopodobnie ze względu na bezpieczeństwo badań, ponieważ jej wadą jest potrzeba zgromadzenia dużych objętości materiału wybuchowego w czasie wydruku. Ponadto techniki rozprowadzania sproszkowanego materiału wiążą się ściśle z występowaniem tarcia i niekorzystnych zjawisk elektrostatycznych.

W patencie (Danforth et al., 2018) przedstawiono koncepcję, w której po odpowiednich modyfikacjach, możliwe byłoby wykorzystanie tej metody do wydruku materiałów wysokoenergetycznych. Podstawowym założeniem druku tą techniką, jest zastosowanie dwóch ekstruderów. Pierwsza głowica nakładała paliwo w formie stałego proszku (Al, Mg, Zr), a w drugiej znajdowała się kompozycja złożona z utleniacza i polimeru wiążącego obie warstwy. Jako przykład utleniaczy proponowane są chloran (VII) strontu, potasu lub amonu, a w roli substancji wiążących polimery takie jak PLA i ABS.

2.4. Material extrusion

Jedną z powszechnie stosowanych technik druku 3D jest metoda material extrusion, która polega na budowaniu kolejnych warstw modelu poprzez ekstruzję termoplastycznego filamentu bezpośrednio na stół roboczy. Podczas procesu uplastyczniony polimer po ekstruzji przez głowicę tworzy ścieżkę materiału, która w zetknięciu z poprzednią warstwą uzyskuje docelową formę. W patencie (Spence & Williams, 2018) opisano proces wytwarzania energetycznego filamentu, który miał na celu przygotowanie produktu gotowego do zastosowania w dostępnych na rynku komercyjnym drukarkach 3D. Zaproponowano dwie

the stands and selections of raw materials the subjective method could be used for printing the low-fusible explosive materials and the compositions based on them.

The technology was not likely developed due to the safety of investigations as high capacities of explosive material needed at printing out is its disadvantage. Moreover, the technologies distributing the powdered material are strictly connected with the presence of friction and adverse electrostatic effects.

The patent (Danforth et al., 2018) presents a concept which could be used for printing the high energy materials if suitable modifications were carried out. Application of two extruders is the basic assumption at printing in this technology. The first head lays on the propellant in the form of solid powder (Al, Mg, Zr), and in the second one is a composition containing an oxidiser and a polymer binding both layers. Chlorates of strontium(VII), or potassium, or ammonium are proposed as the oxidisers, and such polymers as PLA and ABS as the binding materials.

2.4. Material extrusion

Material extrusion is one of commonly known 3D printing technologies based on building the successive layers of a model by the extrusion of thermoplastic filament directly onto the working table. In the process the plasticised polymer creates a stripe of material which receives a final form after contacting with the former layer. The patent (Spence & Williams, 2018) describes a process for production of an energetic filament aimed to prepare a product which could be used in 3D commercial printers available in the market. Two methods of production were proposed. One of

metody produkcji. Jedna metoda opierała się na mechanicznym połączeniu termoplastycznego elastomeru (TPE) z materiałem wybuchowym podczas procesu ekstruzji w podwyższonej temperaturze. W opisie patentowym zwrócono uwagę, że wytworzenie filamentu spełniającego wymagania pod względem trwałości, elastyczności, o odpowiedniej adhezji i kohezji, wymaga poza podstawowymi substratami, pewnych modyfikatorów, takich jak lepiszcza, surfaktanty i plastyfikatory. Druga metoda zakładała zastąpienie TPE, energetycznym elastomerem termoplastycznym ETPE. Autorzy patentu zawarli również informacje jakie wymagania powinny spełniać poszczególne substraty oraz jak mógłby wyglądać przykładowy układ do wytwarzania energetycznego filamentu.

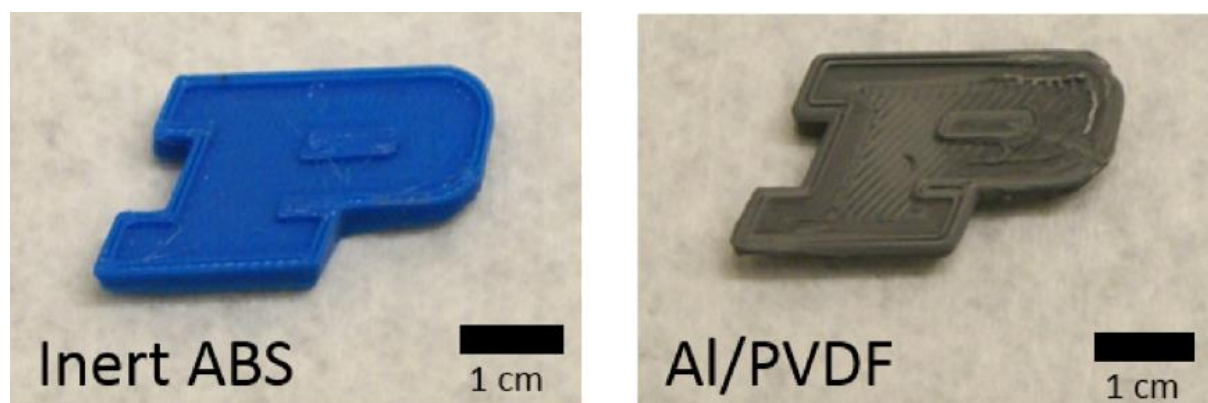
Wykorzystanie techniki FDM dla druku materiałów energetycznych zaproponowali naukowcy z Purdue University (Fleck et al., 2017). W artykule opisano sposób przygotowania dwuskładnikowego energetycznego filamentu opartego na polifluorku winylidieniu (PVDF) i sproszkowanym aluminium. Połączenie tych składników przeprowadzono poprzez rozpuszczenie polimeru w mieszaninie acetonu i DMF oraz stopniowe dodawanie metalicznego proszku. Po odparowaniu rozpuszczalników i rozdrobnieniu, uzyskano granulaty do wytwarzania filamentu na komercyjnym ekstruderze. Wytworzono filament o grubości zbliżonej do wartości standardowych, a w celu sprawdzenia właściwości energetycznych zbadano szybkość palenia. Z uzyskanego półproduktu wykonano testowe wydruki o średnicy 10 mm i grubości 2 mm, które poddano analizie termicznej, co pozwoliło na określenie w jakich maksymalnych temperaturach można prowadzić proces druku dla tej kompozycji. Wykazano, że temperatura początku reakcji wynosiła około 350 °C, czyli znacznie powyżej temperatury roboczej

them was based on a mechanical connection between thermoplastic elastomer (TPE) and the explosive material in the process of extrusion at increased temperature. The patent description stresses that preparation of the filament complying with the requirements for stability, elasticity, and suitable adhesion and cohesion, requires, beside the main substrates, some modifiers such as binders, surfactants, and plasticisers. The second method assumed the replacement of TPE by the energetic thermoplastic elastomer ETPE. The authors of the patent provided also information about requirements for particular substrates and what form could be of an exemplary setup for production of energetic filament.

Scientists of Purdue University. (Fleck et al., 2017) proposed the use of FDM technology for printing the energetic materials. A method for preparation of a bicomponent energetic filament, based on vinylidene polyfluoride and the powdered aluminium, was presented in the paper. Fusion of these ingredients was made by solving the polymer in the mixture of acetone and DMF and gradual adding of the metallic powder. After vaporisation of solvents and defragmentation the granules were received for production of filament in a commercial extruder. The filament was produced with thickness similar to the standard values and the rate of burning was tested to examine the energetic properties. The received semi-product was used to make the testing printouts with diameter of 10 mm and thickness 2.0 mm which were subjected to thermal analysis to determine maximal temperatures at which the process of printing may be conducted for this composition. It was proved that the onset of the reaction was at temperature ca. 350 °C what is significantly higher than the work-

zarówno ekstrudera filamentu, jak i hotendu drukarki. Szybkość drukowania energetycznych próbek porównano ze standardowymi materiałami do drukowania 3D. Reaktywność i szybkość spalania filamentu energetycznego i wydrukowanych z niego próbek były porównywalne.

ing temperature of both the extruder and the printer's hot-end. The rate of printing the energetic samples was compared with the standard materials for 3D printing. The reactivity and rate of burning for the energetic filament and for the samples printed out of it were comparable.



Rys. 4. Porównanie logo Purdue University wydrukowanego ABS i mieszaniną pirotechniczną
(Fleck et al., 2017)

Fig. 4. Comparison of logo Purdue University printed out with ABS and pyrotechnical mixture
(Fleck et al., 2017)

Autorzy patentu (Summers et al., 2019) przedstawili modyfikację techniki FDM. Podstawowym założeniem było wstępne wymieszanie składników energetycznych oraz inertnych, a następnie wyciskanie kompozycji przez podgrzewaną głowicę ekstrudera. Utwardzanie kolejnych warstw odbywało się poprzez schładzanie uplastycznionej mieszaniny na stole roboczym o obniżonej temperaturze. W pracy nie podano konkretnych przykładów kompozycji do druku, zaznaczając, iż mogą zostać wykorzystane zróżnicowane materiały jak utleniacze, paliwa i inne komponenty energetyczne.

Wytwarzanie przyrostowe materiałów wybuchowych bazujące na zmodyfikowanej technice FDM przedstawiono w pracy (Zong, Guo, et al., 2022b). W pracy autorzy opracowali metodę bezfilamentowego druku 3D opartego na kruszących materiałach wybu-

The authors of patent (Summers et al., 2019) presented a modification of FDM technology. The basic assumption was made for an initial stirring of energetic and inert ingredients followed by pressing out the composition through the heated head of extruder. The hardening of successive layers was made by cooling the plasticised mixture on the working table with the lowered temperature. The paper does not contain specific examples of compositions for printing, and it was only noted that different materials may be used as oxidisers, propellants and other energetic materials.

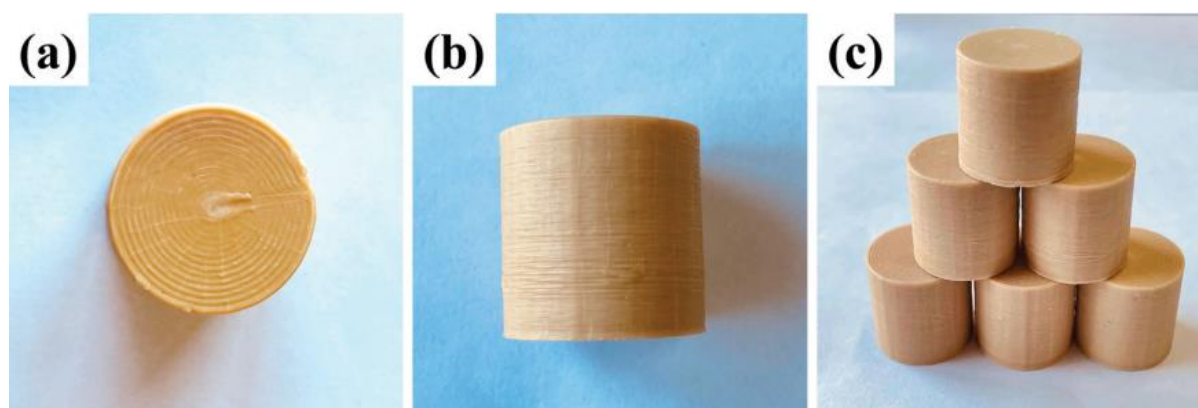
The additive manufacturing of explosive materials based on modified FDM technology was presented in the paper (Zong, Guo, et al., 2022b). The authors of the paper developed a method for filament-less 3D printing of high explosive materials. In the pro-

chowych. Do procesu wykorzystano kompozycję dwuskładnikową o zawartości 60% TNT i 40% HMX. Ze względu na fakt, iż większe kryształy oktogenu mogłyby doprowadzić do zablokowania dyszy ekstrudera, do procesu wykorzystano specjalnie przygotowany drobnokrystaliczny HMX o średniej wielkości ziaren na poziomie 3,2 μm . W pierwszym etapie do stopionego w temperaturze 90°C TNT dodawany jest HMX. Następnie kompozycja wyciskana jest przez dyszę ekstrudera o średnicy 0,6 mm z prędkością 40,5 mm/s, tworząc warstwy o grubości 0,25 mm. Wykonano ładunki testowe w kształcie walców o wysokości i średnicy 20 mm.

Wykonano badania fizykochemiczne wydrukowanych ładunków. Wyniki analizy termicznej wskazują na zachowanie charakterystycznych pików topnienia i rozkładu zgodnie z parametrami analogicznych kompozycji otrzymywanych metodą odlewania. Odnotowano zwiększoną odporność na ściskanie i rozciąganie, wyższą wartość gęstości i brak kawern drukowanych ładunków w odniesieniu do tych wytwarzanych metodą tradycyjną.

In the process a bi-componential composition was used with content of 60% TNT and 40% HMX. Regarding the fact that some larger crystals of octogen could block the nozzle of extruder, in the process was used specially prepared fine-crystalline HMX with the mean size of grains on the level of 3.2 μm . In the first stage into TNT melted in temperature 90°C HMX is added. Next, the composition is pressed out through the extruder's nozzle with diameter 0.6 mm and at the rate 40.5 mm/s, creating the layers of 0.25 mm thickness. Testing charges were produced in the form of cylinders of 20 mm height and diameter.

Physicochemical tests were performed for the printed charges. Results of thermal analysis show that the characteristic peaks of melting and decomposition are similar to parameters of identical compositions received by the method of casting. It was noted a greater resistance to pressing and tension, a higher density, and the lack of caverns for the printed charges comparing to those produced by traditional method.



Rys. 5. Ładunki wybuchowe wydrukowane z topliwych kompozycji wysokoenergetycznych
(Zong, Guo, et al., 2022b)

Fig. 5. Explosive charges printed out with fusible high energetic compositions
(Zong, Guo, et al., 2022b)

W celu zbadania rozkładów prędkości, temperatury i ciśnienia w głowicy ekstrudera podczas druku z użyciem wysokoenergetycz-

In elaboration (Zong, Cong, et al., 2022a) the numerical analysis was used to investigate distributions of velocity, tem-

nych komponentów, w pracy (Zong, Cong, et al., 2022a) wykorzystano analizę numeryczną. Badaną kompozycją był układ dwuskładnikowy TNT/HMX, który przed procesem wydruku jest podgrzewany do 90°C, tworząc zawiesinę. W celu wyznaczenia lepkości układu, autorzy przygotowali szereg kompozycji o różnych wielkościach ziaren (1-20 µm) oraz zawartościach stałego składnika. Kryształami o mniejszej średnicy przy tym samym stężeniu masowym, powodowały wzrost lepkości płynnej kompozycji, szczególnie w przypadkach, w których zawartość HMX przekraczała poziom 40%.

Zbadano w jaki sposób zmienia się prędkość wytłaczania przy jednakowym stałym ciśnieniu początkowym, dla kilku różnych wartości lepkości kompozycji. Ustalono, że dla najniższej wartości lepkości równej 7500 mPa·s, prędkość ekstruzji wynosi około 9,5 cm/s i szybko spada w sposób nieliniowy wraz ze wzrostem lepkości. Dla lepkości początkowej na poziomie 15 000 mPa·s wykonano badania, które potwierdziły, że prędkość ekstruzji zmienia się w sposób liniowy wraz ze zmianą ciśnienia początkowego i przy wartości 100 kPa wynosi około 4,8 cm/s. Analiza numeryczna rozkładu temperatur wewnątrz głowicy pokazała że, możliwe jest prowadzenie procesu w sposób ciągły w temperaturze 90°C, bez zjawiska krzepnięcia trotylu na skutek strat ciepłych.

2.5. Sheet lamination

Technika opisywana w normie (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016) jako „sheet lamination”, polega na łączeniu ze sobą poszczególnych arkuszy materiału poprzez klejenie, zgrzewanie lub spawanie. Kolejne warstwy mogą być wycinane z większej rolki za pomocą noży. Ze względu na straty materiału oraz mniejszą jednorodność obiektu

temperature and pressure in the extruder's head during the printing with the use of high energetic components. The bi-componential mixture of TNT/HMX was tested after heating up to 90°C before printing to create a suspension. In order to establish the viscosity of composition the authors prepared a series of compositions with different sizes of grains (1-20 µm) and the contents of solid ingredient. The crystals with lower diameter and at the same mass concentration caused the increase of viscosity for the liquid composition, especially in the cases when the content of HMX exceeded the level of 40%.

It was investigated how the rate of extrusion changes at the constant initial pressure for a few different values of composition viscosity. It was established that for the lowest value of viscosity equal to 7500 mPa·s, the rate of extrusion is ca. 9.5 cm/s and falls rapidly in a nonlinear way with the increased viscosity. For the initial viscosity on the level of 15 000 mPa·s the tests confirmed that the rate of extrusion changes in a linear way with the change of the initial pressure and for 100 kPa it is ca. 4.8 cm/s. The numerical analysis of distribution of temperatures inside the head showed that it is possible to run the continuous process at temperature 90°C without trotyl solidification effect due to thermal losses.

2.5. Sheet lamination

The technology described in standard (PN-EN ISO 17296-2:2016-10, 2016) as „sheet lamination” is based on connection of particular sheets of material by gluing, welding by fusion, and welding by pressure. The successive layers may be cut out from a larger roll of material by knives. Regarding the waste of material and lower homogenei-

3D, dotychczas nie ma przykładów wykorzystania tej metody dla materiałów wybuchowych, jednak możliwe jest potencjalne zastosowanie dla druku paliw rakietowych.

2.6. Powder bed fusion

Inną, szeroko stosowaną techniką druku 3D jest zgrzewanie sproszkowanego materiału laserem (SLS). Utwardzanie zachodzi poprzez krzepnięcie materiału, wcześniej nadtopionego w miejscu kontaktu z wiązką lasera. W przemyśle metoda ta wykorzystywana jest przede wszystkim do produkcji części z proszków metalicznych dla maszyn i urządzeń.

Autorzy artykułu (Jiba et al., 2020) zaproponowali wykorzystanie tej koncepcji dla addytywnego wytwarzania kruszących materiałów wybuchowych. Do eksperymentu użyto niskotopliwego polimeru PCL i substancje symulującą RDX – sól potasową kwasu winowego oraz symulant TNT w postaci trimetoksybenzaldehydu. Substancje dobrano tak, aby w jak największym stopniu były zbliżone pod kątem właściwości fizycznych do odpowiadających im materiałów energetycznych. Proces prowadzono w taki sposób, aby wiązka lasera podgrzewała punktowo górną warstwę polimeru, powodując topnienie bez rozkładu struktury polimeru. Utwardzanie zachodziło poprzez zastyganie cząstek PCL, które spajały cząstki substancji stałej. Badania mikroskopowe utwardzonych warstw wykazały lepszą jednorodność i kompatybilność składników dla substancji symulującej RDX. Ze względu na duże różnice w temperaturach topnienia pomiędzy RDX a PCL, teoretycznie możliwe byłoby przeprowadzenie względnie bezpiecznych prób dla właściwego materiału wybuchowego.

Autorzy patentu (Danforth et al., 2019) przedstawili ideę wykorzystania druku 3D do

ty of 3D object the examples of using this method for explosive materials are not present now, but there is a potential for using it to print out the rocket propellants.

2.6. Powder bed fusion

Another widely used technology of 3D printing is based on fusion welding of powdered material by laser (SLS). The hardening takes place by solidification of material which was earlier partially fused in the spot of contact with the laser beam. The industry employs this method mostly to produce parts from metallic powders for machines and devices.

Authors of paper (Jiba et al., 2020) proposed to use this concept for additive manufacturing of high explosive materials. The fusible polymer PCL was used in the experiment with a substance simulating the RDX – potassium salt of tartaric acid, and the simulant of TNT in form of trimethoxy-benzal-dehyde. The substances were chosen in such way to reflect in possibly high degree the physical properties of the energetic materials corresponding to them. The process was conducted in such a way that the laser beam heated the points of the upper layer of polymer causing the fusion without destruction of polymer's structure. The hardening took place by solidification of PCL particles which bonded the particles of solid substance. The microscopic tests of hardened layers indicated better homogeneity and compatibility of components for the substance simulating the RDX. Regarding great difference between the melting temperatures of RDX and PCL it could be theoretically possible to carry out some relatively safe trials with the real explosive material.

Authors of patent (Danforth et al.,

wyprodukowania całej części wykonawczej urządzenia mogącego spełniać rolę gazogeneratora lub generatora ciągu o zewnętrznie sterowanym podtrzymaniu procesu palenia. Możliwość ta ma być zapewniona poprzez przeprowadzenie równoczesnego procesu wydruku trzech głównych elementów składowych systemu: elektrod przewodzących prąd, kompozycji energetycznej i obudowy. Druk odbywa się z trzech różnych ekstruderów. Realizacja kontroli procesu palenia polega na takim dobraniu składników i ich zawartości w kompozycji energetycznej, że zapłon i podtrzymanie palenia możliwe jest tylko w warunkach przepływu prądu przez elektrody. Zatrzymanie przepływu prądu powoduje również zatrzymanie procesu palenia. Autorzy patentu sugerują, że zachowanie takiej kontroli układu możliwe jest do wartości ciśnień wewnątrz nieprzekraczających poziomu 13,7 MPa, jednak nie podano żadnych wartości prądu lub napięcia umożliwiających takie sterowanie procesem palenia. Podstawowym składnikiem spajającym kolejne warstwy byłoby lepiszcze (np. metyloceluloza, politlenek etylenu). Możliwość przewodzenia prądu przez części wydruku będących elektrodami ma być zapewniona poprzez dodatek cząstek przewodzących takich jak grafen, sproszkowane metale lub przewody metalowe zadrukowywane w odpowiedniej powłoce. Utwardzanie zachodziłoby na drodze reakcji chemicznych lub odparowania rozpuszczalników. Proponowane składniki energetyczne byłyby w formie utleniaczy takich jak nadchlorany: sodu, magnezu i wapnia oraz paliw takich jak: glin, magnez, tlenek miedzi (II) i inne.

3. Podsumowanie

Zastosowanie technologii druku 3D do wytwarzania materiałów wybuchowych może mieć bardzo wiele korzyści. Główne zalety do-

2019) presented an idea of using 3D printing for manufacturing an overall working part of a gas generator, or a thrust generator, with externally controlled sustainment of combustion process. The capacities for it could be provided by the simultaneous process of printing out three main components of the system: electrodes conducting the current, an energetic composition and the casing. The printing employs three different extruders. The process of combustion can be controlled after matching the components and their content in the energetic composition to get the ignition and the sustained burning only under the conditions of electric current flowing through electrodes. Interruption of current flow makes also the process of combustion stop. Authors of the patent claim that such control is possible for the internal pressure below 13.7 MPa, but any values of current or voltage were not given for such control of combustion process. The basic ingredient bonding the successive layers could be a binder (e.g. methylcellulose, ethylene polyoxide). The capacities of current conduction by the fragments of printout being the electrodes have to be secured by addition of conductive particles such as graphene, powdered metals, or the electric vires printed into a special covering. The hardening could be done by a chemical reaction or vaporisation of solvents. The proposed energetic ingredients could be in the form of oxidisers such as perchlorates of: sodium, magnesium, and calcium, and the fuels such as: aluminium, magnesium, copper(II) oxide and others.

3. Summary

Application of 3D printing technology for manufacturing explosive materials can bring many benefits. The main advantages

tyczą przede wszystkim zmniejszenia kosztów i wyeliminowania stosowania skomplikowanych stanowisk produkcyjnych, po szybkie prototypowanie komponentów energetycznych. Dodatkowo powtarzalność i bezpieczeństwo można monitorować na wiele sposobów dzięki kontroli przestrzennej oferowanej przez wytwarzanie przyrostowe. Możliwe jest połączenie dwóch lub więcej materiałów energetycznych rozmieszczonych w taki sposób, że uzyskany efekt znacząco odbiega od wytworzonego przez układ jednorodny. Kolejną zaletą druku 3D jest możliwość zoptymalizowania wydajności procesu wytwarzania addytywnego, co pozwala na używanie mniejszej ilości materiałów. Wszechstronność zastosowania technologii 3D do produkcji komponentów energetycznych pozwala na znacznie większą elastyczność w projektowaniu systemów wybuchowych, miotających i pirotechnicznych. Analizując doniesienia medialne w temacie wojny na Ukrainie można wnioskować o wysokim narażeniu obiektów infrastruktury krytycznej, w szczególności zbrojeniowej, na ataki środków napadu powietrznego. W takich warunkach rozproszenie, jak również mobilność produkcji (możliwe do uzyskania przy odpowiednich założeniach przez użycie do przetwórstwa materiałów wybuchowych technologii 3D), mogła by być istotnym wkładem do wysiłku obronnego.

Informacje przedstawione w artykule pokazują, że prawie wszystkie obecnie stosowane techniki wytwarzania przyrostowego, przy odpowiednich modyfikacjach mogą zostać wykorzystane do bezpośredniego druku materiałów wybuchowych. Prowadzone prace w placówkach badawczych na całym świecie skupiają się na doskonaleniu wstępnie opracowanych technologii. Poszukiwane są jednocześnie nowe kompozycje na bazie materiałów wysokoenergetycznych, które będzie można wprowadzić do konkretnych metod druku 3D. Obecnie

relate most of all to reduction of costs and elimination of complex production stands and to rapid preparation of prototypes of energetic components. Additionally, the repeatability and safety can be monitored by many ways due to the spatial surveying offered by the additive manufacturing. It is possible to combine two or more energetic materials in such way that the received effect is significantly different than that created by a homogeneous system. The next advantage of 3D printing is the optimisation of additive production process yield what reduces the amount of materials. The universal character of 3D technologies application for production of energetic components provides significantly greater flexibility in designs of explosive, propelling, and pyrotechnical systems. Analysing the media news on the war in Ukraine a conclusion can be made that there is a high threat to the objects of critical infrastructure, especially the defence ones, by the attacks of the aerial assault means. In such circumstances the dispersion, and also the mobility, of production (what could be possibly done at relevant assumptions by using the 3D technology for processing explosive materials) would become an essential contribution to the defensive efforts.

Information included in the present paper show that the most of currently used technologies of additive manufacturing may be used for a direct printing of explosive materials after some modifications. The research centres all over the world are involved in improvements of initially developed technologies. At the same time new compositions on the base of high energetic materials are searched to apply them in specific methods of 3D printing. Now, the technologies based on methods

na wielu płaszczyznach rozwijane są techniki oparte na metodach ekstruzji zawiesin i filamentów energetycznych, jak również utwardzania sproszkowanych lub półpłynnych kompozycji za pomocą różnych źródeł promieniowania. Aby w przyszłości można było przejść ze skali laboratoryjnej i wprowadzić nowe rozwiązania do produkcji o większej skali, konieczny jest odpowiedni dobór materiałów oraz opracowanie nowych kompozycji dla danej metody.

of extrusion of suspensions and energetic filaments are developed on different levels together with the hardening of powdered or semiliquid compositions by various sources of radiation. A suitable matching of materials and development of new compositions for a specific method is needed for transition in the future from the laboratory scale and introducing new solutions for a larger scale production.

Literatura / Literature

- Chandru, R. A., Balasubramanian, N., Oommen, C., & Raghunandan, B. N. (2018). Additive manufacturing of solid rocket propellant grains. *Journal of Propulsion and Power*, 34(4), 1090–1093. DOI: 10.2514/1.B36734.
- Chiroli, M., Ciszek, F., & Baschung, B. (2018). Additive manufacturing of energetic materials. 2018 International Solid Freeform Fabrication Symposium.
- Danforth, J. C., Langhenry, M. T., Summers, M. H., & Perdue, T. (2018). Additive manufactured combustible element with fuel and oxidizer. Google Patents.
- Danforth, J. C., Summers, M. H., & Garrett, D. G. (2019). Solid propellant with integral electrodes, and method. Google Patents.
- Fleck, T. J., Murray, A. K., Gunduz, I. E., Son, S. F., Chiu, G. T.-C., & Rhoads, J. F. (2017). Additive manufacturing of multifunctional reactive materials. *Additive Manufacturing*, 17, 176–182. DOI: 10.1016/j.addma.2017.08.008.
- Jiba, Z., Focke, W. W., Kalombo, L., & Madito, M. J. (2020). Coating processes towards selective laser sintering of energetic material composites. *Defence Technology*, 16(2), 316–324. DOI: 10.1016/j.dt.2019.05.013.
- Kerns, J. (2018). A Look Inside the “Explosive” 3D-Printing Industry. Pobrane z <https://www.machinedesign.com/3d-printing-cad/article/21836373/a-look-inside-the-explosive-3dprinting-industry>.
- Kudryashova, O., Lerner, M., Vorozhtsov, A., Sokolov, S., & Promakhov, V. (2021). Review of the problems of additive manufacturing of nanostructured high-energy materials. *Materials*, 14(23), 7394. DOI: 10.3390/ma14237394.
- Li, Q., An, C., Han, X., Xu, C., Song, C., Ye, B., Wu, B., & Wang, J. (2018). CL-20 based Explosive Ink of Emulsion Binder System for Direct Ink Writing. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 43(6), 533–537. DOI: 10.1002/prop.201800064.
- Mao, Y., Zhong, L., Zhou, X., Zheng, D., Zhang, X., Duan, T., Nie, F., Gao, B., & Wang, D. (2019). 3D printing of micro-architected Al/CuO-based nanothermite for enhanced combustion performance. *Advanced Engineering Materials*, 21(12), 1900825. doi.org/10.1002/adem.201900825.
- McClain, M. S., Gunduz, I. E., & Son, S. F. (2019). Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(3), 3135–3142. DOI: 10.1016/j.proci.2018.05.052.
- Murray, A. K., Novotny, W. A., Fleck, T. J., Gunduz, I. E., Son, S. F., Chiu, G. T.-C., & Rhoads, J. F.

- (2018). Selectively-deposited energetic materials: A feasibility study of the piezoelectric inkjet printing of nanothermites. *Additive Manufacturing*, 22, 69–74. DOI: 10.1016/j.addma.2018.05.003.
- PN-EN ISO 17296-2:2016-10. (2016). Wytwarzanie przyrostowe - Zasady ogólne - Część 2: Przegląd kategorii procesów i materiał wstępny.
- Ruz-Nuglo, F. D., & Groven, L. J. (2018). 3-D Printing and Development of Fluoropolymer Based Reactive Inks. *Advanced Engineering Materials*, 20(2), 1700390. DOI: 0.1002/adem.201700390.
- Shen, J., Wang, H., Kline, D. J., Yang, Y., Wang, X., Rehwoldt, M., Wu, T., Holdren, S., & Zachariah, M. R. (2020). Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite. *Combustion and Flame*, 215, 86–92. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.01.021.
- Spence, T. R., & Williams, C. F. (2018). Energetic thermoplastic filaments for additive manufacturing and methods for their fabrication. Google Patents.
- Springer, P., Schwarzer, E., Refle, O., & Richter, H. J. (2016). Equipment, material and processes for UV-DLP-based additive manufacturing of two-component ceramic green bodies and dense structures. *Proceedings of 3rd Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference, DDMC, 2016*. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044.
- Summers, M. H., Danforth, J. C., Garrett, D. G., & Langhenry, M. T. (2019). Solid propellant additive manufacturing method and system. Google Patents.
- Van Driel, C., Straathof, M., & Van Lingen, J. (2017). Developments in additive manufacturing of energetic materials at TNO. *30th International Symposium on Ballistics*. DOI: 10.12783/ballistics2017/16867.
- Zhou, X., Mao, Y., Zheng, D., Zhong, L., Wang, R., Gao, B., & Wang, D. (2021). 3D printing of RDX-based aluminized high explosives with gradient structure, significantly altering the critical dimensions. *Journal of Materials Science*, 56, 9171–9182. DOI: 10.1007/s10853-021-05869-3.
- Zong, H., Cong, Q., Zhang, T., Hao, Y., Xiao, L., Hao, G., Zhang, G., Guo, H., Hu, Y., & Jiang, W. (2022a). Simulation of printer nozzle for 3D printing TNT/HMX based melt-cast explosive. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 119(5–6), 3105–3117. DOI: 10.1080/07370652.2022.2120569.
- Zong, H., Guo, C., Wang, Z., Guo, R., Zhou, H., Hao, G., Ren, H., Xiao, L., & Jiang, W. (2022b). Preparation of TNT/HMX-based melt-cast explosives with enhanced mechanical performance by fused deposition modeling (FDM). *Journal of Energetic Materials*, 1–19. DOI: 10.21203/rs.3.rs-579750/v1.

W latach 2018-2023 Pracownia Materiałów Wybuchowych z Wojskowego Instytutu Technicznego Uzbrojenia wzięła udział w międzynarodowym projekcie AMTEM. W ramach projektu przeprowadzono kilkaset prób wydruków materiałów wybuchowych, zakończonych wstępnym opracowaniem różnych technologii druku 3D i kilkudziesięcioma indywidualnymi, zdolnymi do detonacji ładunkami wraz z przeprowadzeniem testów i badaniami ich właściwości.

In 2018-2023, the Laboratory of Explosive Materials of the Military Institute of Armament Technology participated in the international project of AMTEM.

In the frame of the project a few hundred trials of printouts were performed on explosive materials terminated with initial development of different 3D printing technologies, and preparation of a few dozen individual charges with detonating capacities, and execution of tests, and investigation of their characteristics.

