文章编号:1001-5078(2023)11-1665-06

· 激光应用技术 ·

基于 3D 打印梯度掺杂激光陶瓷的混料喷头研究

谢梦梦^{1,2},吉浩浩²,邓佳杰²,王浩然²,章 健²,刘 禹²,陈念江³,梁兴波³ (1.江南大学机械工程学院,江苏无锡 214122;2.上海硅酸盐研究所,上海 200050; 3.固体激光技术重点实验室,北京 100015)

摘 要:随着科技的发展,功能梯度材料能够更好地满足实际应用的需求,例如梯度掺杂结构 的激光陶瓷能够很好的缓解热效应。然而,通过传统方法制备梯度结构材料通常是困难的。 3D 打印具有成型复杂构型的能力,可以很好地适应于功能梯度材料制备。本文提出了一种基 于直书写 3D 打印激光陶瓷的主动混合打印头,并选用了纯 YAG 和 0.25 at % Yb:YAG 陶瓷 浆料来验证该混料喷头的混合性能。首先,探究了两种浆料的流变性能。然后,采用 Ansys Fluent 软件对混合过程进行了计算机流体力学(CFD)仿真,探究了混合转速对混合均匀性的 影响。此外,通过扫描电镜(SEM)结合能谱(EDS)面扫描检测了不同混合转速下混料喷头挤 出线条截面上 Yb 元素的分布,并将实验结果与数值模拟结果进行了比较,验证了模拟的正确 性。最后,将该混料喷头与直书写装备相结合,成功制备了梯度掺杂 Yb:YAG 激光陶瓷。总 之,混料直书写打印为制备梯度掺杂 Yb:YAG 激光陶瓷提供了更多可能性。 关键词:3D 打印;混合均匀性;CFD;激光陶瓷

中图分类号:0437;TN249 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2023.11.007

Research on the active mixing printhead for 3D printing gradient-doped laser ceramics

XIE Meng-meng^{1,2}, JI Hao-hao², DENG Jia-jie², WANG Hao-ran²,

ZHANG Jian², LIU Yu¹, CHEN Nian-jiang³, LIANG Xing-bo³

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

3. Scienceand Technology on Solid-State Laser Laboratory, Beijing100015, China)

Abstract: As technology improves by leaps and bounds, functionally gradient materials can better meet the needs of practical applications, such as laser ceramics with gradient doping can well alleviate the thermal effects. However, it is often difficult to prepare gradient structural materials by traditional methods. 3D printing has the ability to form complex structures and can be well adapted to the preparation of functionally gradient materials. In this paper, an active mixing printhead based on direct ink writing for 3D printing laser ceramics is proposed, and pure YAG and 0. 25 at % Yb: YAG slurries are selected to verify the mixing performance of the printhead. Firstly, the rheological properties of the two slurries are investigated. Then, the mixing process is simulated by computer fluid dynamics (CFD) using Ansys Fluent software to explore the effect of mixing speed on mixing uniformity. In addition, the distribution of Yb elements

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(No. E33GJ515)资助。

作者简介:谢梦梦(1997 -),女,硕士研究生,主要研究方向为 3D 打印激光陶瓷技术。E-mail:6200809005@ stu. jiangnan. edu. cn

通讯作者:章 健,研究员,博士生导师,主要研究方向为透明陶瓷技术。E-mail:jianzhang@ mail.sic.ac.cn 收稿日期:2023-02-24

on the extrusion lines section of the printhead at different mixing speeds are detected by SEM andEDS mapping and theexperimental results are compared with the numerical simulation results to verify the correctness of the simulations. Finally, the gradient-doped Yb:YAG laser ceramics are successfully fabricated by combining the printhead with a direct ink writing device. In conclusion, direct ink writing with active mixing provides more possibilities for gradient-doped Yb:YAG laser ceramics fabrication.

Keywords: 3D printing; mixing uniformity; CFD; laser ceramics

1 引 言

随着时代的发展,人们对产品结构及性能的要 求越来越高,功能梯度材料凭借其优异的性能在生 物医学、食品、软体机器人、电子等多个领域具有更 好的应用前景^[1-2]。钕、镱等稀土离子掺杂的钇铝 石榴石(Y₃Al₅O₁₂,简称 YAG)透明陶瓷作为理想的 固体激光增益介质,在高能激光领域有重要应用前 景。当前,由于激光器高功率工作过程中内部的热 效应问题,单一浓度均匀掺杂(简称体掺杂)的 Yb :YAG 激光陶瓷难以实现高功率和高光束质量的激 光输出。通过稀土离子的梯度掺杂可以很好的缓解 热应力分布,是实现高功率激光输出的理想方 案^[3]。传统的梯度结构激光陶瓷制备方法包括干 压成型和流延成型,该两种方法制备梯度结构样品 均需提前合成多种组分的粉体,且成型难度受限于 结构的复杂程度^[4]。

近年来,陶瓷 3D 打印技术发展迅速。通过 3D 打印,可在特定区域沉积特定材料,具备成型梯度掺 杂结构的能力,实现"材料 - 结构 - 功能"一体 化^[5]。直书写打印(Direct ink writing,简称 DIW)依 靠材料挤出和三轴运动平台的相互配合实现三维结 构的制备,制备工艺简单且对材料适应性高。为了 响应梯度结构材料的制备,可与混料喷头相结合,只 需制备两种浆料,通过控制两种材料的进料比例,执 行对应的打印路径文件,便可实现多组分梯度结构 样品的制备,且制备难度不随梯度组分的增加而增 加^[6],使其成为制备梯度掺杂激光陶瓷的理想 方案。

梯度结构样品制备依赖于材料在混料喷头内的 有效混合,混合均匀性将直接影响样品的性能,因此 保证混料装置的混合效率十分重要。混料装置根据 是否施加外部能量分为主动混合和被动混合^[7]。 被动混合通常通过内置挡板等的方式增加接触和流 动面积^[8-9],从而提高混合效率。主动混合则通过 施加如旋转、震荡、外部能量场等方式来提高混合效 率^[10-11]。主动混合相较于被动混合响应时间更快、 空间更小,其中通过施加旋转的方式由于其结构简 单高效应用广泛^[12-13]。为了获得良好的混合效果, 则需要选择合适的混合转速,转速过低会导致混合 不均匀,而转速过高则会造成能量的浪费,因此合理 地控制转速尤为重要。

基于对梯度结构激光陶瓷的制备,本文提出了一种主动混合打印头,采用 Ansys Fluent 软件对混 合过程进行了模拟,探究了混合转速对混合效果的 影响,并通过扫描电镜(SEM)结合能谱(EDS)面扫 描表征了不同转速下浆料的混合均匀性,并对数值 模拟结果进行了验证。最后,通过混料喷头与直书 写装备的集成,成功制备了梯度掺杂的 Yb:YAG 透 明陶瓷。

2 浆料的制备与表征

将商用的 Al₂O₃、Y₂O₃ 和 Yb₂O₃ 粉末按 Y₃Al₅O₁₂ 和 Y_{2.9975} Yb_{0.005} Al₅O₁₂ 的化学计量混合均匀。根据 50 %的体积固含量将预混合的粉体、去离子水和分散 剂(0.6 wt.%, CE-64)混合,并在 250 rpm 的转速下球 磨1h以获得低粘度浆料。后续通过添加 0.5 wt.% 的羟乙基纤维素使浆料具备打印性能^[14]。之后,浆 料在行星真空搅拌机中以 1000 rpm 充分混合 30 s, 然后以 2000 rpm 脱气 30 s,最后成功制备出纯 YAG 和 0. 25 at % Yb : YAG 浆料。

Herschel-Bulkley(H – B)模型不仅能说明材料 的剪切变稀特性,而且能描述材料的剪切屈服行为, 因此选用 H – B 模型作为浆料的流变模型。则浆料 的粘度 μ 通过 H – B 表示为:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n + \tau_y \tag{1}$$

$$\mu(\dot{\gamma}) = K \times \dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_{\gamma}}{\dot{\gamma}}$$
(2)

其中, *K* 为粘度指数(Pa · s); *n* 为流动指数(非牛顿 指数); γ 为剪切速率(s⁻¹), τ_y 为屈服应力(Pa)。 浆料的剪切变稀行为可通过旋转流变仪进行测试, 如图1所示,H-B模型可以很好地表示粘度随剪 切速率变化的关系,即随着剪切速率的增大,粘度呈 减小趋势,符合剪切变稀行为。



Fig. 1 Viscosity and H - B fitting curves of two slurries

3 数值模拟

3.1 混料模型介绍

基于对功能梯度结构的响应,自主设计了一套 主动混合打印头,该混料喷头主要由混料腔、光杆混 料轴和直径 0.84 mm 的绿色打印针头组成。包含 两个进料口和一个出料口,通过 U 型密封和柔性垫 片等进行密封和固定。图 2(a)和(b)分别展示了 混料喷头实物图和示意图。其中,混料喷头腔内直 径为 3.5 mm,混料轴直径为 3 mm,单边间隙为 0.25 mm,混合区域长度为 20 mm。图 2(c)的展示 了混料喷头的剖面图。

混料喷头内部流体域的均匀混合主要是通过 混料轴旋转实现的,混料轴与电机连接,电机提供 动力控制混料轴的转速,将机械能转化为动能传 递给被混合的流体,从而实现短时间内高效均匀 的混合。在进行仿真之前,为使复杂的问题简单 化,提出以下假设:



(1)将入口处至出口处的流体分成运动流体域 和静止流体域。运动流体域以混料轴转速旋转,其 他区域流体设置为静止流体域;

(2)流体为不可压缩流体,且混合介质无损耗;

(3)边界类型定义为固定壁面边界,无滑移 现象。

3.2 仿真模型设置

采用 ANSYSFluent 数值模拟软件进行混料过程 模拟,根据图 2(c)所示的流体域结构,建立三维同 比例数值模拟几何模型,并进行网格自适应划分。 本文的数值模型如图 3 所示。流体的材料特性和边 界条件设置如表 1 所示。



图 3 流体域几何模型及网格划分 Fig. 3 Geometry model and meshing of the fluid

表1 模型材料特性及边界条件

Tab. 1 Material properties and boundary

conditions of the model

| 混合介质 | 纯 YAG 和 0.25 at % Yb : YAG |
|---|----------------------------------|
| 密度/(kg・m ⁻³) | 2.8×10 ³ (根据固含量) |
| 粘度/(Pa・ s ⁻¹) | 根据 H – B 模型拟合得到 |
| 扩散系数/(m ² ・s ⁻¹) | 1 × 10 ^{-10[9]} |
| 入口边界 | 速度入口 0.1/(mL・min ⁻¹) |
| 出口边界 | 自由流出 |

雷诺数 Re 是判别流体流动特性的依据,针对混合流体在混料腔内的流动状况,首先对其 Re 进行判断,对于该剪切变稀流体,在混合区域随粘度变化的 Re 可通过 H − B 模型重新定义为^[15]:

$$Re = \frac{\rho \times u \times L}{\mu(\dot{\gamma})} \tag{3}$$

其中, ρ 表示流体密度(kg/m³); *u* 通过混合流体域 的线速度(m/s); *L* 为特征长度即混料腔与混料轴 的间隙(m)。对于该微混合器,两个入口的速度分 别为 0.1 mL/min,且特征长度很小,混合区域的 $Re \ll 1$,认为在混料过程中,流体绕混料轴做规则 流动,呈层流状态^[16]。采用 Laminar 模型,计算方 法为 SIMPLE 算法。

为了表示混合效果,引入了组分传输模型,两个 入口分别随流体携带浓度为0和1的示踪剂,示踪 剂不会影响流体的混合,仅用浓度来表示两种材料 的分布,通过出口处的示踪剂浓度分布可以直接观 察到混合效果。

3.3 混料模拟结果分析

如图 4 所示,通过对混合区域施加 0 ~ 300 rpm 的绕轴心旋转速度,可以得到不同混合转速下混料喷 头剖面及出口处的示踪剂浓度分布状态。入口处为 浓度 0 和 1 的示踪剂,通过施加不同的转速,在混料 喷头内部和出口处呈现不同的示踪剂浓度分布效果。

为了更好地评估混合效果,结合了网格划分结 果,提取出口处所有网格单元的示踪剂浓度的值,通 过变异系数 COV 量化该混合结构的混合效率^[12]:

$$COV = \frac{\sigma}{\bar{C}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\sqrt{(C_i - \bar{C})^2}}{\bar{C}}$$
(4)

COV 越接近 0, 其混合效果越好, 反之, 越接近 于1, 混合效果越差。N 为取样点数即出口面上网格

划分单元个数, \overline{C} 为达到均匀混合状态时的浓度 (入口处进料速度相等,进料比为1:1,此时 \overline{C} = 0.5), C_i 为每个单元上的示踪剂浓度,不同转速下 的出口单元上的浓度分布如图5(a)所示。根据式 (3)可得出不同转速下的 *COV*,如图5(b)所示。











从图 4 和图 5 中可以看出,在没有转速的情况 下,两种材料仅在界面处扩散,混合效率极低。随着 转速的增加,两种材料在混料腔内相互混合,混合效 率逐渐提高。在 200 rpm 下基本达到混合均匀的效 果。随着转速的继续增加,混合效率的提升不再显 著,在 300 rpm 时达到最佳混合状态。

4 实验验证

直书写 3D 打印是依靠喷头的挤出及三轴运动 平台的配合完成三维实体的制备。为了验证模拟结 果,将该混料喷头集成到三轴运动系统中,供料针筒 依靠注射泵螺杆推动进行材料的输送,如图 6 所示, 两个进料口分别供给纯 YAG 和 0.25 at % Yb : YAG 浆料,进料速度均为 0.1 mL/min。在供料的同时, 驱动电机驱动混料轴的旋转,通过设置不同的混合 转速,即可产生不同的混合效果。



Fig.6 Printing process of the printhead 对于纯 YAG 和 0.25 at % Yb:YAG 浆料,可以 通过检测样品中 Yb 元素的分布来判断混合的均匀 性。样品的堆积是通过喷头挤出的线条堆积成体完 成的,因此,通过检测单根挤出线条截面上的混合均 匀性来判断整体样品的混合均匀性。如图 7 所示, 采用 SEM 和 EDS 面扫描的方式展示了不同混合转 速下混合效果,可以看出,在没有转速的情况下,两 种浆料之间存在明显的界面,100 rpm 时呈明暗相 间状态,部分区域未达到均匀混合的效果,200 rpm 及以上时基本达到良好的混合效果。这与模拟结果 相当,验证了模拟仿真的正确性。同时,实验也表 明,该主动混料喷头具备制造功能梯度材料的可 行性。

基于对上述混料喷头的研究和验证,结合直书 写装备,制备了Z向竖直和XY向水平的梯度结构 素坯,如图8(a)所示,两个进料口分别供给纯YAG 和0.25 at %Yb:YAG浆料,并将红色染料添加到 0.25 at %Yb:YAG浆料中,通过在特定打印位置 调控两个进料口的进料比例,即可实现梯度掺杂结 构激光陶瓷的制备。图8(b)展示了Z向梯度结构 的透过率曲线,后续将继续验证激光的性能。最后, 需要说明的是,本文中仅验证了纯 YAG 和 0.25 at % Yb:YAG浆料,该方法仍适用于制备其他浓度或者 其他结构的梯度掺杂激光陶瓷。



图 7 不同转速下挤出线条截面上的 Yb 元素分布 Fig. 7 Yb element distribution on the section of extrusion lines at different mixing speeds



Fig. 8 Display and characterization of gradient-doped samples

5 结 论

梯度掺杂激光陶瓷具有优异的激光输出性能, 混料直书写 3D 打印可以很好地适应梯度结构的制 备,弥补传统制备的难度,为高能激光输出提供更多 可能。本文提出了一种基于直书写 3D 打印激光陶 瓷的主动混合打印头,结合模拟和实验,采用光杆搅 拌的方式来提高混合效率,并选用了纯 YAG 和 0.25 at % Yb: YAG 陶瓷浆料来验证该混料喷头的 混合性能。首先,探究了两种浆料的流变性能,并将 该材料特性输入到 Ansys Fluent 软件中对混合过程 进行了模拟,探究了不同搅拌转速下的混合效果,得 到了能达到均匀混合的转速区间(200 rpm 及以 上)。并通过 SEM 和 EDS 面扫描检测了不同混合 转速下混料喷头挤出线条截面上 Yb 元素的分布, 并将实验结果与数值模拟结果进行了比较,得到了 与数值模拟相当的混合效果,验证了模型的正确性。 最后,将该混料喷头与直书写装备相结合,成功制备 了梯度掺杂激光陶瓷样品,验证了该主动混料喷头 具备制造功能梯度材料的可行性。

参考文献:

- Shahzad A, Lazoglu I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics:recent achievements and future challenges [J]. Composites, Part B. Engineering, 2021;225:109249.
- Saadi M, Maguire A, Pottackal N T, et al. Direct ink writing: a 3D printing technology for diverse materials [J]. Adv Mater, 2022, 34(28):2108855.
- [3] Ikesue A, Aung Y L. Ceramic laser materials [J]. Nature Photonics, 2008, 2(12):721-727.
- [4] Li M, Hu H, Gao Q, et al. A 7. 08-kW YAG/Nd : YAG/ YAG composite ceramic slab laser with dual concentration doping[J]. IEEE Photonics Journal, 2017,9(4):1-10.
- [5] Chen Z, Li Z, Li J, et al. 3D printing of ceramics: a review
 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39
 (4):661-87.
- [6] Osborne R A, Wineger T J, Yee T D, et al. Fabrication of engineered dopant profiles in Er/Lu : YAG transparent la-

ser ceramics via additive manufacturing[J]. Optical Materials Express,2023,13(2):479463.

- [7] Hessel V, Lwe H, Schnfeld F. Micromixers-a review on passive and active mixing principles [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(8-9):2479-2501.
- [8] Fang Y, Ye Y, Shen R, et al. Mixing enhancement by simple periodic geometric features in microchannels [J].
 Chemical Engineering Journal, 2012, 187:306 310.
- [9] Chen J, Niu D, Jiang W, et al. Numerical simulation on the passive micromixer with composite lateral microstructure[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43 (9):2382 - 2388. (in Chinese)
 陈锦岚,牛东,蒋维涛,等. 复合侧壁微结构增强被动 微混合的数值模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(9):2382 - 2388.
- [10] Ober T J, Foresti D, Lewis J A. Active mixing of complex fluids at the microscale [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015,112(40);12293-12298.
- [11] Lan H. Active mixing nozzle for multimaterial and multiscale three-dimensional printing[J]. 2017,5(4):1-11.
- [12] Ortega J M, Golobic M, Sain J D, et al. Active mixing of disparate inks for multimaterial 3D printing[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(7):1800717.
- [13] Kennedy Z C, Christ J F. Printing polymer blends through in situ active mixing during fused filament fabrication[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36:101233.
- [14] Ji H, Zhao J, Chen J, et al. Direct ink writing of celluloseplasticized aqueous ceramic slurry for YAG transparent ceramics [J]. MRS Communications, 2022, 12 (2): 206-212.
- [15] Golobic A M, MD Durban, Fisher S E, et al. Active mixing of reactive materials for 3D printing[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(8):1900147.
- [16] Xiao S, Li M, Yang D. Numerical simulation of mixing enhancement in T-shaped micromixers [J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2016, 2016, 37(3):301-310. (in Chinese)

肖水云,李鸣,杨大勇. T 型微混合器内混合强化的数 值模拟[J]. 应用数学和力学,2016,37(3):301-310.