

Requisitos para Suspensões Cerâmicas para Impressão por Jato de Tinta

M. Mikolajek^{a*}, A. Friederich^a, W. Bauer^a, J. R. Binder^a

^a Institute for Applied Materials – IAM, Karlsruhe Institute of Technology – KIT, 76344 Eggenstein, Leopoldshafen, Alemanha

*e-mail: morten.mikolajek@kit.edu

Resumo

A impressão por jato de tinta é uma tecnologia promissora para a deposição seletiva de materiais funcionais, como os cerâmicos, devido à sua elevada flexibilidade. Ao utilizar suspensões cerâmicas como tintas, o principal desafio é cumprir as altas exigências para o processo de impressão por jato de tinta. Os requisitos para as tintas podem ser divididos em três categorias; 1) tamanho de partícula e estabilidade da tinta, 2) mecânica dos fluidos e 3) comportamento de secagem. Neste artigo, essas três exigências serão explicadas em detalhes e uma tinta cerâmica desenvolvida no KIT, Instituto de Tecnologia de Karlsruhe, na Alemanha, ilustrará o sucesso da implementação desses requisitos no desenvolvimento de uma suspensão cerâmica imprimível.

Palavras chave: impressão por jato de tinta, suspensão, requisitos para tintas, filmes espessos cerâmicos.

1. Introdução

Recentemente, há um grande o interesse em utilizar o processo de impressão por jato de tinta para a fabricação de materiais funcionais. Isto se deve ao fato de a impressão por jato de tinta ser um método sem contato e, portanto, permitir a fabricação de componentes diretamente a partir de um modelo digital, com eficiência de custos e uma alta flexibilidade¹. Para depositar um material funcional com a impressão por jato de tinta, esse material deve estar na fase líquida, dissolvido ou disperso num solvente. Existem várias tecnologias diferentes de jato de tinta para a formação da gota. O método escolhido para a impressão de materiais funcionais é geralmente o jato de tinta sob demanda com cabeçotes piezoelétricos. A Figura 1 apresenta um esquema de um cabeçote de impressão de gotas sob demanda (DOD). A ejeção da gota pelo bocal do cabeçote de impressão ocorre pela contração de um elemento piezoelétrico em resposta a uma tensão externa. Com esta técnica podem ser obtidas gotas com volume de tinta e tamanho fixos.

Para a impressão de tintas cerâmicas, as suspensões utilizadas devem satisfazer vários requisitos para um processo de impressão estável e a obtenção de filmes com alta homogeneidade. Esses requisitos podem ser divididos em três categorias; 1) o tamanho das partículas cerâmicas e a estabilidade da suspensão, 2) as propriedades da suspensão do ponto de vista da mecânica dos fluidos 3) o comportamento de secagem da suspensão sobre o substrato. Ao desenvolver uma tinta cerâmica deve-se ter em mente que esses requisitos são baseados uns nos outros e vão interagir entre si. Este artigo irá discutir as três categorias na teoria. Além disso, ao final de cada capítulo, uma aplicação bem sucedida será apresentada. O desenvolvimento de uma tinta de titanato de bário-estroncio (BST) para a fabricação de filmes espessos de cerâmica dielétrica será utilizado como exemplo.

2. Tamanho de Partícula e Estabilidade da Suspensão

O primeiro requisito que as suspensões cerâmicas devem satisfazer depende do diâmetro do bocal d_{bocal} do cabeçote de impressão usado. Para permitir a impressão de materiais cerâmicos, o tamanho de partícula deve ser significativamente menor do que o diâmetro do bocal do cabeçote. Diâmetros típicos de sistemas comuns de impressão por jato de tinta estão no intervalo de 10-100 μm . Para evitar o entupimento dos bocais durante a impressão, o diâmetro máximo d_{max} das partículas da suspensão deve ser ajustado para o diâmetro do bocal. Não existe um valor fixo, mas a regra geral é que o tamanho máximo das partículas deve ser de 20 a 100 vezes menor do que o diâmetro do bocal².

$$d_{max} = 0.01 - 0.05 * d_{bocal} \quad (1)$$

Isso se aplica para as partículas cerâmicas individuais e também para os aglomerados ou agregados que podem se formar na suspensão. Portanto, é importante que as suspensões tenham uma estabilidade suficiente para permitir um processo de impressão estável.

A aglomeração ocorre principalmente por causa das interações de van der Waals entre as partículas dispersas. Estas interações são mais intensas quando o tamanho de partícula é menor e a carga sólida da suspensão é mais alta. Para superar este efeito, uma força repulsiva contrária é necessária para estabilização da tinta.

Em solventes orgânicos uma estabilização estérica é possível, enquanto que em solventes à base de água os mecanismos eletrostáticos e eletroestéricos são viáveis, como mostrado na Figura 2.

Além de aglomeração das partículas cerâmicas também pode ocorrer sedimentação na suspensão. A lei de Stokes pode ser usada para descrever a velocidade de sedimentação v_{Stokes} das partículas esféricas numa suspensão

$$v_{Stokes} = \frac{(\rho_{particula} - \rho_{solvente})gd^2}{18\eta} \quad (2)$$

onde η é a viscosidade da suspensão, ρ é a densidade do solvente e das partículas, g é a aceleração da gravidade e d é o diâmetro das partículas. Além disso, as partículas estão sujeitas ao movimento browniano, um movimento aleatório das partículas no fluido provocado por sua colisão. O movimento Browniano depende fortemente do coeficiente de difusão D , definido como

$$D = \frac{k_B T}{3\eta\pi d} \quad (3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade e d é o diâmetro das partículas. Para partículas muito pequenas o movimento aleatório é predominante à velocidade de sedimentação. Com base

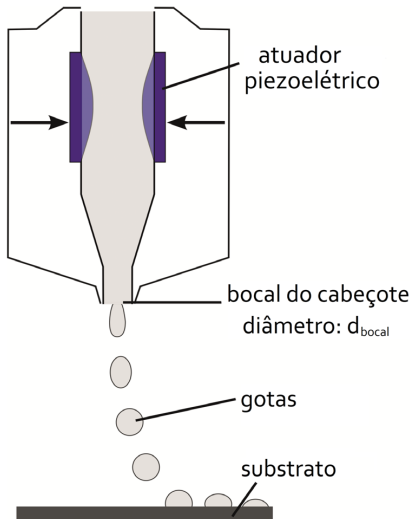


Figura 1. Esquema de um cabeçote de impressão de gotas sob demanda.

nestas equações, o número de Peclet adimensional, Pe , é utilizado para descrever a relação entre o movimento advectivo e o difusivo.

$$Pe = \frac{dv_{Stokes}}{2D} = \frac{\pi(\rho_{particula} - \rho_{solvente})gd^4}{12k_B T} \quad (4)$$

Para $Pe \gg 1$ a sedimentação é predominante e para $Pe \ll 1$, predomina o movimento difusivo. Isto permite uma boa estimativa da estabilidade de uma suspensão cerâmica preparada. Para a preparação de tintas com as partículas suficientemente finas, vários métodos podem ser viáveis, como a síntese direta de partículas não aglomeradas com o tamanho exigido, ou um processo de separação de um pó cerâmico disperso. No entanto, na maioria dos casos, processos de moagem eficientes são os métodos escolhidos, permitindo rendimentos elevados e tamanhos de partícula controlados.

A Figura 3 mostra uma curva cumulativa da distribuição de tamanho de partícula de um pó de cerâmica calcinado (titanato de bário-estrôncio, BST). Para obter partículas com $d_{max} < 1 \mu m$ a moagem é conduzida com um solvente orgânico (butildiglicol) em um moinho de meio agitado (NETZSCH MicroCer). Esta técnica oferece a vantagem de ocorrer moagem e dispersão das partículas cerâmicas ao mesmo tempo. Para assegurar uma estabilidade suficiente, um dispersante do tipo alquil fosfato foi adicionado. A distribuição de tamanho de partícula após a moagem foi determinada com medições diferentes (Figura 3b), para comparar a aplicabilidade das técnicas de medição para a suspensão BST preparada³.

Enquanto os resultados do espalhamento de luz estático (SLS), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e da centrifugação em disco com raios X (XDC) estão próximos, a análise gráfica no MEV exibe uma fração de partículas maiores significativamente mais elevada. Acredita-se que o desvio seja devido à sobreposição de partículas nas micrografias avaliadas. No entanto, a comparação mostra que todas as técnicas de medição são aplicáveis para a suspensão preparada. Além disso, mesmo a maior partícula detectada no MEV, com um diâmetro

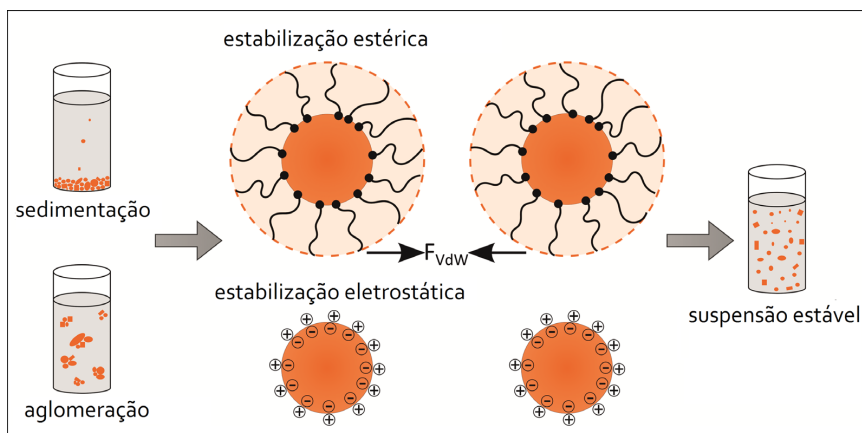


Figura 2. Esquema da estabilização das tintas.

de 590 nm é mais de 100 vezes menor do que o diâmetro do cabeçote de impressão utilizado ($d_{\text{bocal}} = 100 \mu\text{m}$).

A estabilidade da suspensão de BST preparada foi determinada pela lei de Stokes e pelo número de Peclet. Para um tamanho médio de partícula de 150 nm, uma velocidade $v_{\text{Stokes}} = 0,01 \mu\text{m/s}$ e um número de Peclet $Pe = 1,6 \cdot 10^{-3} \ll 1$ foram obtidos. Assim, nenhuma sedimentação é esperada para as pequenas partículas de BST, o que é visivelmente observado para essas tintas durante vários meses.

3. Mecânica dos Fluidos

Além dos requisitos para o tamanho de partícula e para a estabilidade das suspensões cerâmicas, as tintas têm que cumprir condições da mecânica dos fluidos para a formação de uma gota estável. A formação da gota no bocal depende principalmente das interações entre as forças de inércia, as forças viscosas e as forças de tensão superficial. Devido à baixa carga de sólidos das tintas cerâmicas, o comportamento de fluido newtoniano é aplicável na maioria dos casos. Com base nesses parâmetros, os números de Reynolds, Re , de Weber, We , e de Ohnesorge, Oh , são calculados para descrever

o comportamento das tintas durante a impressão por jato de tinta. Eles são definidos como

$$We = \frac{v^2 \rho a}{\sigma} \quad (5)$$

$$Re = \frac{v \rho a}{\eta} \quad (6)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho a}} \quad (7)$$

onde η é a viscosidade, ρ é a densidade e σ é a tensão superficial da suspensão, v é a velocidade no vôo da gota e a é um comprimento característico, o diâmetro do bocal do cabeçote de impressão. Re caracteriza o fluxo de fluido no capilar como laminar ou turbulento e We descreve a forma da gota e o comportamento de atomização no bocal do cabeçote de impressão. O número Oh é independente da velocidade do fluido e permite o cálculo da possibilidade de impressão de uma tinta. Derby et al. sugerem que o valor esteja no intervalo de $0,1 < Oh < 1,0$, onde é observada a formação da gota estável. A Figura 4 exhibe o espaço de parâmetros para impressão por jato de tinta sob demanda e as condições de contorno para a formação de gotas estáveis.

No intervalo de $Oh < 0,1$, a viscosidade da tinta é muito baixa e gotas satélite serão formadas, enquanto que a viscosidade da tinta é muito elevada para formação de gotas para $Oh > 1,0$. Outros limites para a formação da gota são $We > 4$, pois abaixo desse valor não há energia suficiente para a formação da gota, e $We^{0,5} \cdot Re^{0,25} > 50$, quando a formação de respingo se inicia. Estes limites não são valores rígidos e podem ser influenciados, por exemplo, pela configuração do cabeçote ou pelo uso de um cabeçote de impressão aquecido. Além disso, pode-se observar nas equações acima que a capacidade de impressão é influenciada principalmente pela viscosidade das suspensões. A viscosidade, por sua vez, depende do solvente, do tamanho de partícula e do volume de carga sólida da suspensão. Isto oferece possibilidades de interferir na mecânica dos fluidos por uma preparação especificamente ajustada da suspensão cerâmica.

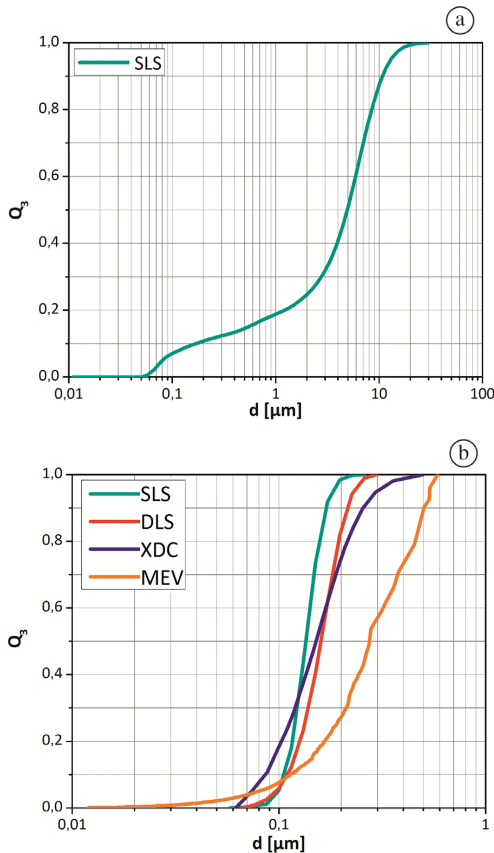


Figura 3. Distribuição de tamanho de partículas: a) medida antes da moagem, utilizando técnica SLS e b) medida após moagem, utilizando as técnicas SLS, DLS, XDC e MEV³.

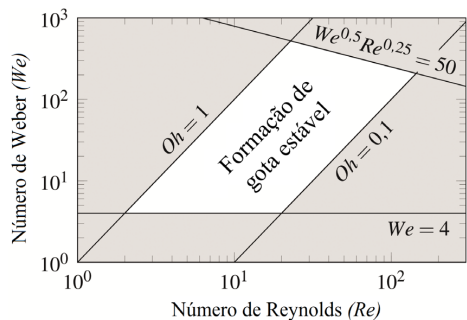


Figura 4. Parâmetros e condições de contorno para a impressão por jato de tinta sob demanda, definidos pelos números de Reynolds e Weber, segundo Derby⁴.

Para a suspensão de BST preparada, o butildiglicol foi escolhido como solvente. Com uma densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$ e um alto ponto de ebulição de 230°C , ele é adequado para a preparação de suspensões de BST estáveis por um longo tempo. A fração volumétrica do sólido de BST foi definida para 5% em volume com 1% em volume de dispersante adicionado. A suspensão apresentou um comportamento de fluido newtoniano com viscosidade de $10,7 \text{ mPa.s}$, densidade de $1,18 \text{ g/cm}^3$ e tensão superficial de 30 mN/m . O número de Ohnesorge calculado foi 0,20 e a formação de gotas estáveis foi confirmada quando a suspensão foi impressa. No entanto, com esta composição não é possível fabricar estruturas homogêneas. A Figura 5 mostra a topografia das estruturas de gotas impressas a partir da suspensão BST. O volume das gotas foi variado imprimindo-se diferentes números n de gotículas em um ponto e a influência de diferentes temperaturas T do substrato também foi examinada. Quase todo o sólido migrou para a borda nas estruturas das gotas.

4. Comportamento de Secagem

Como já foi mostrado, uma suspensão cerâmica é adequada para impressão por jato de tinta quando satisfaz exigências de tamanho das partículas, assim como requisitos para sua estabilidade e também em relação às propriedades de mecânica dos fluidos. No entanto, para conseguir a deposição uniforme das partículas e uma alta homogeneidade do filme formado é necessário que as suspensões cerâmicas também satisfaçam requisitos para o comportamento de secagem após a deposição. O comportamento de secagem de suspensões de baixa viscosidade é influenciado pelo efeito mancha de café. Este efeito resulta em estruturas semelhantes a anéis, com espessura do filme não homogênea e foi descrito

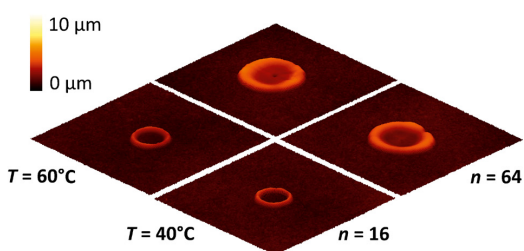


Figura 5. Topografia das gotas secas da suspensão de BST preparada com diferentes números de gotas n e temperaturas T do substrato³.

pela primeira vez por Deegan et al.⁵. O efeito mancha de café ocorre se forem satisfeitas três condições: a linha de contato da suspensão é fixa, o solvente se encontra com o substrato em um ângulo de contato diferente de zero e a secagem é alcançada pela evaporação do solvente. Essas condições geralmente são cumpridas no caso de suspensões cerâmicas impressas por jato de tinta. A Figura 6 mostra como ocorre o efeito mancha de café de forma esquemática.

A composição da gota depositada é uniforme no início. Através da linha de contato, que permanece presa, e da evaporação mais rápida na borda, um fluxo de líquido é induzido do centro para a borda. Este fluxo faz com que as partículas dispersas se movam para a borda, onde uma estrutura em forma de anel é obtida. Várias abordagens diferentes estão relatadas na literatura para prevenir o efeito mancha de café. A Figura 7 mostra uma visão esquemática.

Uma abordagem para evitar o efeito mancha de café é evitar que a linha de contato se prenda, utilizando, por exemplo, substratos muito lisos⁶ ou eletrocapilaridade⁷. Devido a isto, a gota contrai durante a secagem, mas muitas vezes isso resulta em estruturas esféricas, que não são adequadas para o uso como filmes espessos funcionais. Outra abordagem que é adequada principalmente para a preparação de estruturas tridimensionais utiliza a solidificação por transição de fase de uma suspensão à base de cera, em vez de evaporação⁸.

Na impressão de cerâmicas é vantajoso utilizar solventes que evaporam para obter filmes espessos cerâmicos com elevada densidade de sólidos. Portanto, várias abordagens tentam otimizar o comportamento de secagem de suspensões cerâmicas impressas. Uma abordagem amplamente investigada é a utilização do efeito de Marangoni. Pela mistura de pelo menos dois solventes com pressão de vapor e tensão superficial distintas, um fluxo oposto, da borda para o centro da gota, pode ser induzido durante a secagem. Isto leva a um movimento oposto de partículas e, idealmente, a uma superfície homogênea após a secagem⁹.

Como a implementação do efeito Marangoni requer uma mistura de solventes muito bem compatibilizada, e isso nem sempre é viável, uma outra abordagem promissora para uma secagem otimizada foi desenvolvida no KIT. Para a obtenção de filmes espessos cerâmicos homogêneos, o movimento de partículas durante a secagem foi impedido por um rápido aumento da viscosidade após a deposição³.

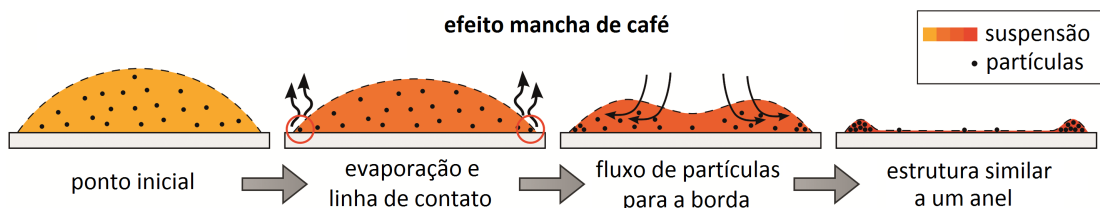


Figura 6. Esquema do modo de ocorrência do efeito mancha de café.

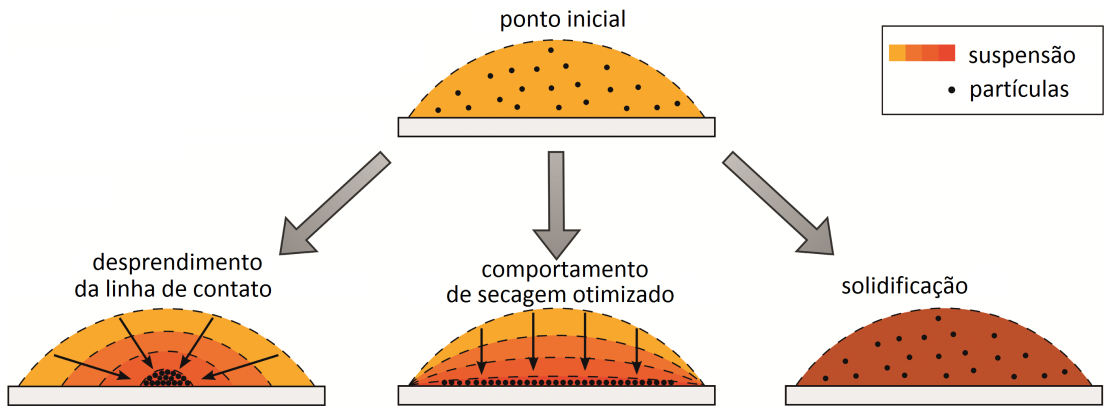


Figura 7. Visão esquemática das diferentes abordagens para evitar o efeito mancha de café na deposição de uma suspensão: desprendimento da linha de contato, secagem otimizada e solidificação por mudança de fase.

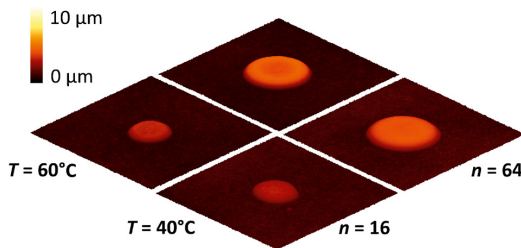


Figura 8. Topografia de gotas secas com diferentes volumes e temperatura do substrato para a tinta de BST desenvolvida com comportamento de secagem otimizado³.

A suspensão BST preparada cumpriu requisitos de tamanho das partículas, de estabilidade da suspensão, assim como de propriedades do fluido para a formação de uma gota estável. Para conseguir o rápido aumento da viscosidade após a deposição, um novo tipo de tinta foi desenvolvido. Um solvente de evaporação rápida (álcool isopropílico), assim como um agente ligante (etilcelulose) foram adicionados à composição original.

Adicionar apenas o solvente de evaporação rápida ou o ligante não foi suficiente para prevenir o efeito mancha de café. No entanto, a combinação de ambos os aditivos permite a preparação de filmes espessos cerâmicos com excelente homogeneidade. A Figura 8 mostra a topografia de gotas impressas com o comportamento de secagem otimizado.

Pode-se observar que o efeito mancha de café é suprimido e topografias uniformes semelhantes a um platô são obtidas. O uso de um aglutinante orgânico geralmente não é problemático na impressão por jato de tinta de suspensões cerâmicas devido ao tratamento térmico subsequente.

Friedrich et al. também demonstraram aplicações diferentes para a tinta de BST desenvolvida, como a fabricação de componentes parcialmente impressos¹⁰, bem como de componentes totalmente impressos por jato de tinta, como os transformadores de fase metal-isolante-metal¹¹.

5. Sumário

A impressão por jato de tinta é uma tecnologia promissora para a fabricação de filmes espessos cerâmicos, embora o processo tenha altos requisitos para as propriedades das tintas. Esses requisitos podem ser divididos em três categorias:

- Tamanho de partícula e estabilidade da tinta
- Propriedades da mecânica dos fluidos
- Comportamento de secagem

No desenvolvimento de tintas cerâmicas é necessário cumprir com cada um desses requisitos de forma individual e ter em mente que os requisitos interagem entre si. Especialmente, o comportamento de secagem das suspensões cerâmicas e a prevenção do efeito mancha de café, representam o maior desafio. Entretanto, existem muitas abordagens para otimizar o comportamento de secagem, dentre as quais, uma que se mostrou muito viável é a desenvolvida no KIT. Com o exemplo do êxito no desenvolvimento de uma suspensão de BST imprimível, foram apresentados os desafios, assim como as possibilidades de uso do processo de impressão por jato de tinta para a preparação de filmes espessos cerâmicos.

Referências

1. DERBY, B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annual Review of Materials Research*, v. 40, n. 1, p. 395-414, 2010. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>.
2. DERBY, B.; REIS, N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *MRS Bulletin*, v. 28, n. 11, p. 815-818, 2003. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2003.230>.
3. FRIEDERICH, A.; BINDER, J. R.; BAUER, W. Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 7, p. 2093-2099, 2013. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12385>.
4. DERBY, B. Inkjet printing ceramics: from drops to solid. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31,

- n. 14, p. 2543-2550, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.016>.
5. DEEGAN, R. D. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, v. 389, n. 6653, p. 827-829, 1997. <http://dx.doi.org/10.1038/39827>.
 6. DEEGAN, R. D. et al. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 62, n. 1, p. 756-765, 2000. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.62.756>. PMID:11088531.
 7. ERAL, B. H. et al. Suppressing the coffee stain effect: how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting. *Soft Matter*, v. 7, n. 10, p. 4954-4958, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/c1sm05183k>.
 8. LEWIS, J. A. et al. Direct ink writing of threedimensional ceramic structures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 12, p. 3599-3609, 2006. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01382.x>.
 9. DE GANS, B.-J.; SCHUBERT, U. S. Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir: The Acs Journal of Surfaces and Colloids*, v. 20, n. 18, p. 7789-7793, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/la049469o>. PMID:15323532.
 10. FRIEDERICH, A. et al. Microstructure and microwave properties of inkjet printed barium strontium titanate thick-films for tunable microwave devices. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 12, p. 2925-2932, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.007>.
 11. FRIEDERICH, A. et al. Inkjet-printed metal-insulator-metal capacitors for tunable microwave applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 12, p. E164-E173, 2015. Suplemento 1. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12362>.