

Research 3D Printing—Review

陶瓷喷墨打印增材制造技术

Brian Derby

摘要: 陶瓷喷墨打印是一种基于微滴累加的成形技术,典型的微滴体积为 10~100 pL。实现微滴累加成形的关键是开发稳定的陶瓷墨水,合适的墨水需要满足由雷诺数和韦伯数定义的流变特性参数空间。在微滴累加成形过程中,微滴首先与成形面碰撞变形并消耗动能,然后在毛细管力作用下铺展并达到平衡状态。已经可以确定的是打印过程中微滴相互作用并形成一维线性特征的机理,但是对二维和三维结构成形机理的认识还处于较低水平,成形二维面的稳定性低于成形一维线性结构。多数情况下,墨水通过蒸发固化,微滴碰撞基体所产生的“咖啡环”缺陷需要通过固化工艺加以控制。已经有大量文献报道了使用喷墨打印技术成形各种类型小型陶瓷零件的成功案例。作为一种未来的制造技术,陶瓷喷墨打印技术有广阔的应用前景。本综述的目的是探索陶瓷喷墨打印技术未来潜在的研究领域,加强对这种制造方法的理解。

关键词: 增材制造, 3D 打印, 喷墨打印, 陶瓷零件

1 前言

喷墨打印是最早应用于开发增材制造技术的方法之一。1992年,MIT的Sachs等[1]提出了一种用喷墨打印的方式将黏结剂选择性喷洒到陶瓷粉末床上黏结成陶瓷铸芯和型壳的方法。这种方法通过喷墨打印头将一种黏结剂打印到粉末床表面,在被打印区域,黏结剂选择性地黏结陶瓷粉末,没有被打印区域的粉末则保持松散状态,一层打印结束后,粉末床下降一定高度后添加新粉末,随后在其表面打印第二层黏结剂图案,通过重复粉末床下降、添加粉末、打印黏结剂的方式层层累加可

成形出三维陶瓷零件。打印结束后从松散的粉末床中取出成形件并根据要求进行烧结后处理。这种喷墨打印方法具有极广的通用性,并已在其原始概念的基础上开发出许多新的应用材料。当前,喷墨打印增材制造已被广泛应用于生物材料、功能陶瓷等领域,它提供了一种低成本快速制造原型的方法并已非常成功的商业化。

几年后 Xiang 等 [2] 在 Brunel 大学开发出另一种喷墨打印方法——直接喷墨打印技术。在这种方法中,陶瓷零件直接由陶瓷浆料喷射成形,浆料固化后形成陶瓷生坯。基于传统的增材制造过程,通过合适的叠加方式可制造出三维实体。图 1 所示为由 Ainsley 等制造的一个喷墨打印并烧结的小型陶瓷件 [3]。直接喷墨打印比粉末床打印具有更广的通用性,因为它允许同时打印多种材料,唯一的局限在于其打印平台的复杂性。由于同时打印 4 种材料已经是打印全彩色图形(红、黄、蓝、黑)的标准要求,因此,开发多材料打印平台并不是一个严重的技术难题。一旦沉积多种材料成为可能,就可以用喷墨打印制造梯度复合材料陶瓷零件及结构 [4]。

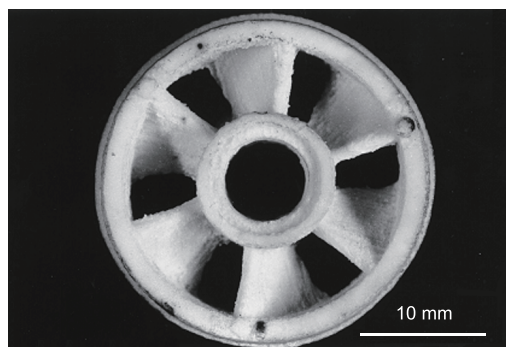


图 1. 由 Ainsley 等制造的一个喷墨打印并烧结的小型陶瓷件 [3]。

School of Materials, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, UK
E-mail: brian.derby@manchester.ac.uk
Received 2 March 2015; received in revised form 25 March 2015; accepted 27 March 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

引用本文: Brian Derby. Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing. *Engineering*, DOI 10.15302/J-ENG-2015014

直接喷墨打印增材制造的通用性取决于油墨的性质。油墨可以由许多工程材料先驱体的悬浮液或溶液制备而成。油墨设计也有其局限性。第一个限制是在打印结束之后油墨必须转变为固体，固体又可能需要进一步处理以获得所需的成分和微观结构；第二个限制是油墨必须是可打印的，意味着它必须满足一定范围的流体物理特性使之能在喷墨打印喷口重复可靠地形成微滴。

与之前关于陶瓷喷墨打印的综述文献不同的是，本文着眼于直接喷墨打印增材制造陶瓷零件 [5-8]。本文综述了墨滴的形成机理及其对油墨性能的要求，讨论了墨点之间的相互作用及三维实体的成形机理，分析了在成形过程中缺陷的形成机理并探讨通过优化墨水来减小成形缺陷的可行性。

2 喷墨打印

19 世纪物理学家开尔文勋爵 (William Thomson) 首次提出了通过静电力控制液体流动方向的概念并得到一个授权专利 [9]，但是，从开尔文的专利文件并不能清楚知道他的装置是否能生成离散液滴或液流。在当时这仅仅是一个想法，因为开尔文的专利文件并没有详细说明如何操纵液滴，该装置只能写出莫尔斯电码中简单的点和线，不能画出二维图案。直到 100 年后的 20 世纪 50 年代，这项技术才迎来第二次发展，当时西门子公司利用这项技术替代检流计图表记录 [10]。墨滴的形成与定位技术的显著改进使得喷墨打印技术有了长足发展并可以实际应用于计算机图形输出，制造工艺的提高也降低了打印机的成本和尺寸。如今，喷墨打印机已成为一种相对廉价的个人或桌面打印解决方案。

当前喷墨打印的主要商业应用依然停留在传统的打印任务，如打印图形、产品标签、编码和日期。近几年出现的新热潮是将喷墨打印作为一种制造工具应用于许多新的技术领域，这些应用领域包括显示 [11]、塑料电子 [12]、陶瓷零件制造 [13] 和组织工程 [14]。很显然，喷墨打印即将成为一种无处不在的制造工具。

2.1 墨滴生成方法

目前，商用的喷墨打印头大致分为 3 种类型，分别是连续喷墨打印 (continuous inkjet printing, CIJ)、按需喷墨打印 (drop-on-demand inkjet printing, DOD) 和静电喷墨打印 (electrostatic inkjet printing, EIJ)。每种方法都对油墨的物理属性有特定的要求并具有特定的液滴尺寸范围。其中，CIJ 和 DOD 被商业应用于文本和标签打印都已经超过 40 年的历史。

CIJ 的原理是利用液柱通过一个喷嘴喷出时所产生的 Rayleigh 不稳定现象生成墨滴。喷嘴相对地面保持一定的电位并传送电荷到每个墨滴，飞行中的墨滴通过被施加另一电位的偏转板转向 (图 2)。墨滴直径通常大于 $50 \mu\text{m}$ 并略大于喷嘴的直径。CIJ 打印机产生连续的墨滴流，当没有打印任务的时候，不需要的墨滴被偏转到一个回收槽循环利用以防止浪费。墨滴生成频率大于 50 kHz ，墨滴喷出速度大于 $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。虽然 CIJ 每分钟能生产最大容量的油墨，但是墨滴的定位精度不高。它的主要应用是打印产品标签和编码，也有使用 CIJ 方法 3D 打印陶瓷件的例子 [15]。CIJ 方法的主要问题是连续墨滴喷射导致大量的墨水浪费，如果将墨水回收再循环利用，则存在墨水被污染的可能性。

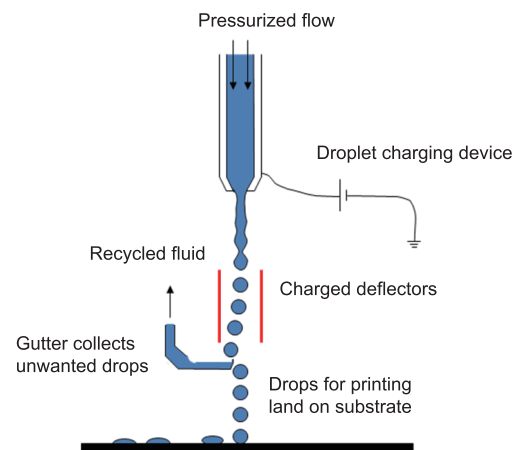


图 2. 连续喷墨打印 (CIJ) 原理简图 [7]。由 Annual Reviews of Materials Research 授权。

DOD 打印机按照需要生成墨滴并且不操纵墨滴飞行，墨滴由打印头和基体的机械位置定位。DOD 通过在喷嘴内腔产生压力脉冲，将压力脉冲传递给油墨生成墨滴，这种压力脉冲必须克服阻碍油墨运动的表面张力，在压力脉冲作用下被挤出喷射的液柱在表面张力和内腔油墨回流的作用下被夹断形成墨滴。DOD 的压力脉冲可以通过机械驱动 (通常由压电器件驱动) 形成，也可以通过内部加热使油墨发泡形成 (图 3)。热泡式打印机主要应用于打印量少的桌面打印设备，而压电式打印机更多地应用于大批量的商业和工业打印任务中。DOD 产生的墨滴体积在 $1 \text{ pL} \sim 1 \text{ nL}$ 的范围内，相应的墨滴直径范围为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。墨滴喷射频率高达 20 kHz 。Martin 等系统综述了 DOD 和 CIJ 打印机墨滴的形成机理 [16]。

CIJ 和 DOD 喷墨打印过程主要受到油墨表面张力和经典流体物理的支配作用，而 EIJ 打印则基于一种不同的工作机理。EIJ 利用静电排斥作用在带电液体表面产生墨滴。如果油墨液面被机械约束并保持一个足够高的电位，

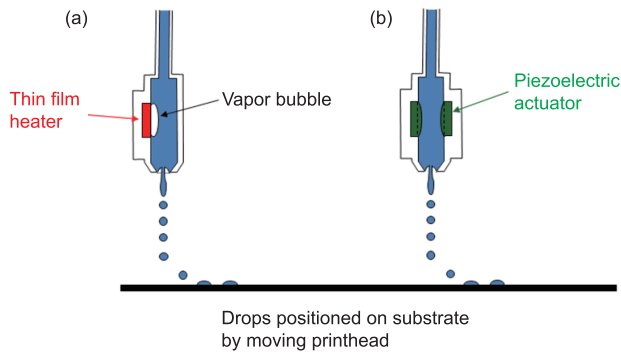


图 3. 按需喷墨打印 (DOD) 原理简图。(a) 热泡式, (b) 压电式 [7]

液面会变形突出, 并最终形成一个高度弯曲的顶端面, 即泰勒锥。在接近圆锥顶端的位置电场梯度可以变得非常大, 最终油墨在电场作用下喷射形成墨滴。EIJ 的工作机理就是保持油墨液面的电位略低于喷射阈值, 通过控制该电位的脉冲喷射出离散墨滴 [17]。EIJ 技术直到最近才商品化, 它可能提供一种可靠地生产微滴并提高微滴成形精度和分辨率的方法, 但是本文将不会进一步论述。

迄今为止, 由于压电式 DOD 比热泡式 DOD 商业化更广泛, 大多数已发表的文献都使用压电式 DOD 喷墨技术作为陶瓷增材制造的方法 [7]。为了更容易地形成气泡, 热泡式 DOD 还要求墨水具有低沸点特性, 这也限制了热泡式 DOD 在陶瓷增材制造中的应用。因此, 本文重点介绍压电式 DOD 喷墨打印技术。

2.2 墨滴形成及油墨设计

作为一种陶瓷零件制造方法, 包括 CIJ、热泡式 DOD 和压电式 DOD 技术在内的喷墨打印技术都已被广泛研究 [2-4, 13, 15, 18-25]。这些方法的共性是都对陶瓷油墨提出许多类似的要求。其中最重要的要求是: 油墨必须是能长时间保持稳定的陶瓷悬浮液, 其组成粒子没有显著的分散或团聚。油墨还必须具有合适的流体物理性能和流变性能, 才能以一定的频率重复有规律地形成墨滴。图 4 所示为压电式 DOD 喷墨打印头喷射出带有尾流的墨滴高速图像, 尾流是 DOD 工艺的特点, 在热泡式 DOD 工艺中也能看到。在飞行过程中, 尾流将在表面张力作用下回缩并被球形主墨滴吸收, 但是也可能发生的现象是尾流在回缩过程断裂形成卫星滴。由于打印过程中打印头和基体之间保持着相对运动, 卫星滴有可能落不到预定位置, 从而降低打印图像的分辨率; 因此, 必须精确设计油墨和打印条件以消除卫星液滴的形成。

油墨也必须与打印基体兼容。对三维打印而言, 油墨必须能够与上一层沉积层兼容, 与相邻墨滴相互作用并固着形成所需的图案或结构。最后, 油墨还必须能通

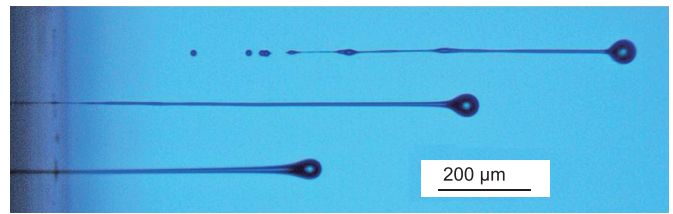


图 4. 打印头喷墨过程的高速图像显示出墨滴的尾流特征以及卫星滴的形成 [16]。本图由物理研究所授权。

过蒸发或相变的方式固化形成稳定的结构, 便于打印完成的实体进行随后的后处理。

Fromm [26] 最早研究了墨滴的形成机理并定义了参数 $Z = 1/Oh$, 其中 Ohnesorge 数 (Oh) 定义如下:

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{(\gamma \rho a)^{1/2}}{\eta} = \frac{Re}{\sqrt{We}} \quad (1)$$

式 (1) 中, ρ 、 η 和 γ 分别代表油墨的密度、动力黏度和表面张力; a 是特征长度, 通常是指打印头喷口的直径; Z 也可以由 Reynolds 数 (Re) 和 Weber 数 (We) 定义。Fromm 认为当 $Z > 2$ 时便可以形成稳定墨滴。为了得到稳定墨滴形成条件下 Z 的最小值和最大值, Reis 和 Derby [27] 进一步实验研究了可打印的 Z 值区间, 文献 [6, 8] 基于含有悬浮颗粒的油墨实验验证了这个可打印区间。Jo 等 [28] 发现, 增加油墨的黏度 (即降低 Z 值) 能使尾流稳定, 并降低卫星滴的形成趋势。Jang 等 [29] 报道了乙醇、水和乙二醇混合溶液的可打印区间是 $4 < Z < 14$, 该结果与 Reis 和 Derby 的预测结果相似。

此外, 还有两个条件限定墨滴的稳定可打印区间。Duineveld 等 [30] 提出墨滴必须有一个最小速度值来克服表面张力使之能够喷射出喷嘴, 该最小速度可以定义为墨滴形成的最小 Weber 数 We_{min} :

$$We_{min} = v_{min} \left(\frac{\rho a}{\gamma} \right)^{1/2} = 4 \quad (2)$$

在墨滴碰撞基体表面的过程中, 墨滴必须有一个最大速度以避免飞溅。Stow 和 Hadfield [31] 提出了墨滴飞溅的阈值为:

$$We^{1/2} Re^{1/4} = f(R) \quad (3)$$

式 (3) 中, $f(R)$ 是基体表面的粗糙度方程。对于光滑平面, Bhola 和 Chandra [32] 发现 $f(R) \approx 50$ 。

式 (1) ~ 式 (3) 根据 Re 和 We 定义了一个参数区间, 在此区间内, 油墨的流体特性及打印的工艺参数是与 DOD 喷墨打印系统相匹配的, 这个可打印参数区间如图 5 所示。该参数区间已经被广泛应用于众多颗粒填充油墨的可打印性预测。需要注意的是, 在文献 [7] 中绘制的该图是不正确的。参数 Z (见式 (1)) 为如何选择油

墨的流体性质提供了有效指导，但是这些简单的尺寸分析方法都假定流体为牛顿流体。当前对聚合物溶液等非牛顿流体如何生成墨滴的基础研究依然很有限。Haskal 等报道了聚苯乙炔溶液喷出墨滴的尾流特征更长，同时也更稳定 [33]，他们还发现：相对分子质量 >300 000 的许多溶液，其墨滴的尾流在飞行过程中不断裂。Xu 等 [34] 报道了用 DOD 打印牛顿流体，其尾流在飞行过程中可以断裂成一系列卫星滴并沿着主墨滴的轨迹飞行，往油墨中添加少量聚合物可以稳定尾流并使之在飞行过程中能回缩到主墨滴中。

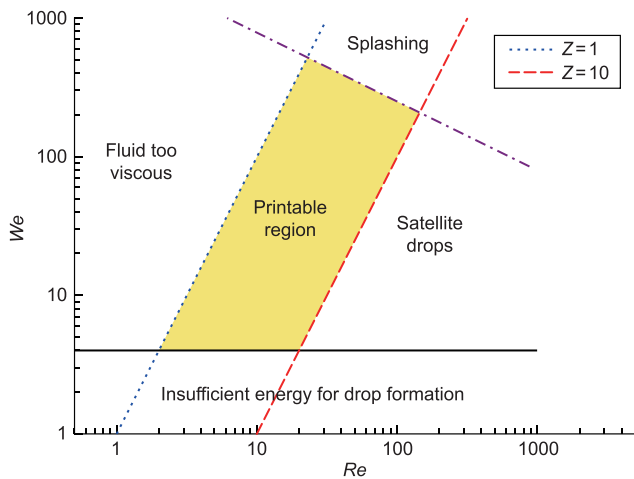


图 5. 有利于墨滴生成的可打印区间，横轴为雷诺数，纵轴为韦伯数。本图基于文献 [7] 重画，由 Annual Reviews of Materials Research 授权。

有必要进一步优化相对简单的牛顿流体可打印模型，使之可以用于分析相对复杂的非牛顿流体的可打印性。此外，需要进一步优化的是 DOD 打印中压电陶瓷单元的驱动脉冲波形。早期的工作已经证明了打印内腔的声共振波形对稳定生成墨滴的重要性，尤其对喷射频率大于 1 kHz 的喷墨打印 [35–37]。Jo 等 [28] 发现，驱动脉冲的波形也可以影响卫星滴的形成。

2.3 墨滴飞行

图 4 所示为墨滴飞行过程中的尾流特征以及可能形成的卫星滴高速图像，这些卫星滴有可能在到达基体之前赶上并融合到主墨滴中。为了有足够的时间让尾流充分回缩以及让卫星滴融合到主墨滴中，DOD 打印技术通常在打印头与基体之间预留 1~3 mm 的距离。由于墨滴在飞行过程中受到空气紊流的影响，预留的距离如果太大则会影响到墨滴的定位精度。

Duineveld 等 [30] 考虑了空气对墨滴的影响，并使用如式 (4) 所示 Stokes 经验方程修正了球体在空气中的飞行阻力系数。使用标准状态下空气流体性质进行计算， C_D 在雷诺数范围 $2 < Re < 50$ 内有效，这个范围涵盖了

典型的喷墨液滴的大小和速度：

$$C_D = \frac{24}{Re} + 4Re^{1/3} \quad (4)$$

利用式 (4) 得到了无量纲速度 u^* 和无量纲距离 x^* 的关系：

$$x^* = \frac{\rho_{\text{ink}}}{\rho_{\text{air}}} \left[Re_0^{1/3} \left(1 - u^{*1/3} \right) + \sqrt{6} \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{6}} Re_0^{1/3} u^{*1/3} \right) - \sqrt{6} \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{6}} Re_0^{1/3} \right) \right] \quad (5)$$

式 (5) 中，无量纲距离 $x^* = x/\alpha$ ， x 表示墨滴的飞行距离， α 指打印机喷头的直径；无量纲速度 $u^* = u/u_0$ ， u 是墨滴的飞行速度， u_0 是墨滴的初始速度； Re_0 是墨滴离开打印头时的初始雷诺数； ρ_{ink} 和 ρ_{air} 分别是标准状态下油墨和空气的密度。按照式 (4) 所定义的有效 Re 范围，使用水的密度代替油墨的密度可以绘制出式 (5) 的图形，如图 6 所示。其中， $Re \approx 16$ 对应的线可以代表一个直径 50 μm 的墨滴以 $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度在空气中的飞行状态，可以看出，当墨滴飞行速度下降为其初始速度的 0.9 倍时， $x^* = 33$ ，对应墨滴的飞行距离为 1.65 mm；如果墨滴直径是 10 μm ，在相同的初始速度下 $Re \approx 3$ ，当墨滴飞行速度下降为其初始速度的 0.9 倍时，可以计算出 $x^* \approx 10$ ，对应墨滴的飞行距离为 200 μm ；依此类推，同样大小的墨滴在墨滴仅仅飞行 1 mm 后，其速度就降低为初始速度的 0.5 倍。因此可以看出，如果希望提高喷墨打印增材制造的分辨率，当墨滴尺寸降低到 10 μm 以下时，为了避免空气阻力的影响，打印头与基体之间的距离将降低到在增材制造中无法实现的程度。

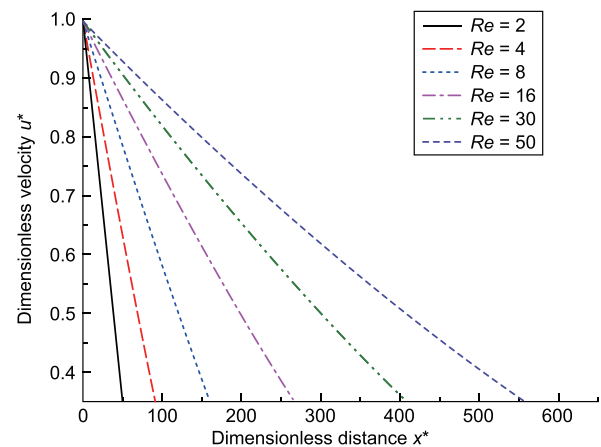


图 6. 在空气阻力作用下，典型墨滴在飞行过程中的速度变化图。

3 墨滴累加成形

喷墨打印制作 3D 实体的墨滴必须经历一个从液态

到固态的转变过程。理想状态下，一个墨滴在凝固之前应该在基板上形成一个稳定的固着墨点。喷墨打印的墨滴体积通常在 1~100 pL 范围内，墨滴在飞行中的直径为 10~60 μm，在达到基体表面后，这些墨滴将与基体表面碰撞并铺展成为理想的球冠形状，由于 Bond 数远低于 1，墨滴铺展后的形状完全由毛细管力控制。为了形成连续实体，相邻墨滴必须相互搭接。从墨滴形成连续实体必须经历两个过程：第一，相邻墨滴相互搭接形成连续的实体；第二，实体从液体转变成固体。在第一个过程中的关键问题是在毛细管力主导下的墨滴形态的稳定性。在第二个过程中，墨水既可以通过溶剂蒸发凝固，也可以通过相变凝固。墨滴相变可以通过将墨滴冷却到凝固温度以下使溶剂挥发诱导墨滴凝胶固化，也可以通过温度或辐射等外部媒介诱导墨滴发生聚合相变固化。影响固化过程的另一个重要因素是时间，由于实体是由毛细管力驱动相邻墨滴流动形成的，需要合理控制固化时间使墨滴在流动完成之前保持液态。

3.1 墨滴碰撞

在喷墨打印过程中，通常墨滴到达基体表面的速度为 1~10 m·s⁻¹，墨滴速度决定了墨滴与基体表面的碰撞行为。Yarin [38] 综述了喷墨打印典型的墨滴尺寸范围内墨滴的碰撞行为，发现墨滴的初始铺展过程受到动力学变化过程的控制。首先，墨滴铺展将动能转换成表面能。大尺寸高速度的墨滴在这个碰撞过程中可能产生飞溅现象，但是喷墨打印的墨滴则不太可能发生飞溅。这种动力学铺展结束之后随之而来的是由表面张力驱动的回缩和振荡过程，在墨滴达到平衡状态之前消耗其动能，动能消耗过程通常需要几微秒的时间，随后的毛细管扩散平衡过程需要几毫秒的时间。假设墨滴为球冠形状，则可以通过以下式子计算平衡接触直径 d_{eqm} ：

$$d_{eqm} = \beta d_0 \quad (6a)$$

其中

$$\beta = 2 \left[\tan \frac{\theta_{eqm}}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta_{eqm}}{2} \right) \right]^{-1/3} \quad (6b)$$

式 (6b) 中， d_0 是飞行中墨滴的直径， θ_{eqm} 是平衡接触角。

3.2 墨滴间相互搭接成线

在墨滴累加形成实体过程中，墨滴之间必须相互搭接以形成大尺寸特征。在打印头相对于基体扫描运动的方向上，打印头喷口的设计应使得墨滴到达基体后更容易叠加成线，在此过程中，相邻墨滴相互搭接形成线性特征。打印线性特征的功能是基础，在此基础上才可以实现喷墨打印电路板上相互交叉的线性回路，以及通过

许多线性特征叠加形成三维实体。由一系列墨滴连续搭接所形成的线性特征具有统一的高度和宽度，线性特征的侧面平行于喷头运动路径。

通过墨滴搭接形成线性特征的稳定性仍有很多的问题待解决。首先，一条打印线或墨滴串是内在不稳定性的。与液柱的 Rayleigh 不稳定性原理相似，打印线的内部驱动力倾向于使其分解成一系列独立的墨滴，这个问题的原理由 Davis 在文献 [39] 中讨论到，可以用以下 3 个与接触角和接触线相关的限制条件来描述：①接触角固定，接触线可以自由移动；②接触线可以移动并且速度接近于零，接触角是接触线移动速度的函数；③接触线固定，接触角可以任意改变。对于条件①和②，液相的打印线存在 Rayleigh 不稳定性；当接触角小于 $\pi/2$ 时，条件③的液相打印线是稳定的。随后 Schiaffino 和 Sonin [40] 通过实验验证了 Davis 的设想。

喷墨打印是通过相邻墨滴横向铺展并搭接成线，显然，没有墨滴搭接便无法形成液相打印线。在表面张力作用下，两个相互搭接的墨滴有团聚倾向，当墨滴满足 Davis 提出的条件③时，一系列墨滴就可以两两搭接形成打印线。Soltman 和 Subramanian 实验研究了墨滴形成打印线的过程 [41]，当相邻墨滴的间距较大时，墨滴铺展达到平衡状态后两两之间完全没有搭接，观察到的是一系列离散的墨滴；当相邻墨滴的间距略小于墨滴直径时，可以观察到相邻墨滴部分搭接，但是打印线侧边缘呈现“圆齿”状，而不是整齐光滑的平行线；若使相邻墨滴的间距进一步减小，就可以观察到一条具有光滑平行边缘的打印线；继续降低相邻墨滴间距，间距过小将使得打印线凸胀失稳。打印线从稳定光滑过渡到不规则凸起的过程是关于相邻墨滴的间距和墨滴碰撞速度的函数。

Smith 等 [42] 研究了墨滴从离散排列到搭接形成稳定线性特征的过渡过程。Stringer 和 Derby [43, 44] 在 Smith 的研究基础上进一步建立了相关的模型，在 Bond 数较小时，打印线横截面与墨滴铺展平衡状态下的中截面相同，假设油墨体积守恒，则打印线的宽度 w 可以由墨滴体积、相邻墨滴间距 p 和接触角计算如下：

$$w = \sqrt{\frac{2\pi d_0^3}{3p \left(\frac{\theta^*}{\sin^2 \theta^*} - \frac{\cos \theta^*}{\sin \theta^*} \right)}} \quad (7)$$

式 (7) 中， θ^* 是静态前进接触角，而不是平衡接触角。

为了使墨滴能够搭接成线，相邻墨滴的间距必须小于平衡墨点的直径，即 $p < d_{eqm}$ 或者 $p < \beta d_0$ (见式 (6))。但是，Soltman 和 Subramanian 的研究结果表明：简单的墨滴搭接并不足以打印出整齐光滑的打印线 [41]；Stringer 等 [44] 提出这是由于墨滴的后退接触角明显小于平衡

接触角，墨滴在钉扎效应作用下相互分离；此外，根据式(7)，当相邻间距 p 使得打印线宽度 $w < d_{eqm}$ 时，也将导致打印线不光滑。存在一个相邻墨滴间距最大值 p_{max} ，只有满足 $p < p_{max}$ 时，才能搭接形成光滑整齐的打印线。 p_{max} 定义如下：

$$p_{max} = \frac{2\pi d_0}{3\beta_{eqm}^2 \left(\frac{\theta^*}{\sin^2 \theta^*} - \frac{\cos \theta^*}{\sin \theta^*} \right)} \quad (8)$$

Duineveld [45] 提出打印线发生凸胀失稳现象是基于更加复杂的机理，他在不同的基体表面（相应的接触角不同）分别喷墨打印线条，发现了以下3种现象：①正如 Davis 在文献 [39] 中的预测结果以及 Schiaffino 和 Sonin 在文献 [40] 中的实验观察结果，当墨水的接触角恒定（即墨水的前进接触角和后退接触角相近或相等）时，打印线不稳定；②当接触角有明显的滞后现象时，较低的后退接触角可以打印出稳定光滑的打印线；③在满足条件②的情况下，并不总是可以稳定打印光滑线的，用同样的相邻墨滴间距和墨滴碰撞速率打印线条，Duineveld 观察到沿着打印线有规律地出现凸胀失稳现象。凸胀失稳现象是关于相邻墨滴间距和打印头扫描速度的函数。Duineveld 提出，这种不稳定性是新沉积的墨滴与打印线前已沉积墨滴相互流动并在不同流道之间相互竞争的结果。在较低的沉积速率下，Laplace 压力差将驱动墨滴沿着与扫描方向相反的方向扩散，当墨滴沉积速率（即单位时间到达基体的墨滴数量）超过墨滴在毛细管力作用下的铺展速率时，打印线发生凸胀失稳。基于这种机制，可以预测凸胀失稳现象发生的条件是相邻墨滴间距过小和打印头扫描速度过低，该研究结果与 Soltman 和 Subramanian [41] 的实验观察结果一致。

Stringer 和 Derby [44] 在 Duineveld 模型的基础上研究出打印线凸胀失稳的解析式，该解析式用无量纲打印头扫描速度 U_T^* ， U_T^* 是关于前进接触角函数 θ_{adv} 和无量纲相邻墨滴间距的函数；用 $g(p, \theta_{adv})$ 表示，给出打印线的稳定条件如下：

$$U_T^* > g(p, \theta_{adv}) \quad (9a)$$

其中

$$U_T^* = \frac{U_T \eta}{\gamma} \quad (9b)$$

函数 $g(p^*, \theta_{adv})$ 是关于相邻墨滴间距与接触角的逆函数，该函数由文献 [44] 中式(16c)给出。式(8)和式(9)可以合并成如图7所示的结果。图7顶部的水平线表示：对于给定的打印系统，打印头存在一个最大扫描速度；

因此，该稳定打印区域存在一个上限值。函数 $g(p^*, \theta_{adv})$ 随着相邻墨滴间距 p 减小而增大，稳定区域左边的垂直线定义了生成光滑打印线的最大相邻墨滴间距，也可以定义出最小打印线宽度。对角线定义了产生凸胀失稳现象的最小相邻墨滴间距值 p ， p 是关于打印头移动速度的函数；对角线也定义了可能达到的最大打印线宽度。利用式(7)可以计算出任意相邻墨滴间距 p 所对应的打印线宽度值，函数 $g(p^*, \theta_{adv})$ 说明该对角线与接触角无关，但是垂直线是接触角的函数，并随着接触角减小而向左移动。Stringer 和 Derby 的模型预测，降低墨水与基板之间的接触角有利于稳定接触线，同时增大相邻墨滴间距的变化范围 [44]。

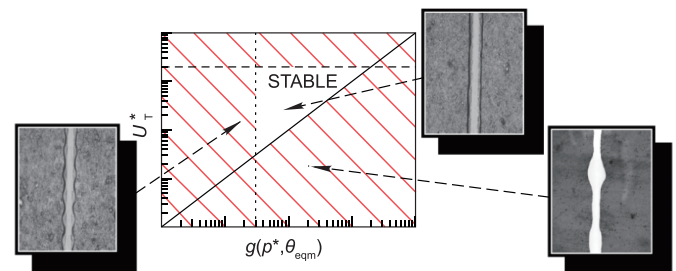


图7. 可成形光滑打印线的稳定区间，横轴为无量纲相邻墨滴间距，纵轴为无量纲打印头扫描速度 U_T^* 。（摘自文献 [44]，由美国化学协会授权）

3.3 打印速度和成形速率

喷墨打印是一种基于微滴的成形工艺，实体的成形速率取决于墨滴的传送速率。式(3)定义了在不发生飞溅的条件下墨滴到达基体表面的最大速度 [30]。将式(3)等效变换为含有 Z 值的函数，可以给出墨滴飞溅阈值如下所示：

$$K_c = Re^{1/4} We^{1/2} = \frac{Re^{5/4}}{Z} = 50 \quad (10)$$

已知稳定的可打印区域要求流体性质大致在 $1 < Z < 10$ 范围内。如图4所示，当 $Z = 10$ ， $Re = 144$ 时对应的是墨滴飞溅的阈值。墨滴最大碰撞速度 v_{max} 与墨滴直径 a_d 成反比，如下所示：

$$v_{max} = \frac{144\eta}{a_d \rho} \quad (11)$$

墨滴到达基体表面的最大频率 f 取决于飞行过程中墨滴间距 d_f ，有 $f = v_{max}/d_f$ 。如图3所示，对于一个直径为 $60 \mu m$ 的墨滴，其尾流长度超过 $900 \mu m$ ，因此墨滴间距必须为墨滴直径的20倍左右。打印头的工作效率等于墨滴喷射频率乘以墨滴体积，可以计算出最大的墨水体积沉积效率， \dot{V}_{max} ，为

$$\dot{V}_{max} = \frac{1.2\pi a_d \eta}{\rho} \quad (12a)$$

等效为墨水重量沉积效率为

$$\dot{m}_{\max} = 1.2\pi a_d \eta \quad (12b)$$

已知喷墨打印的分辨率取决于墨滴直径，因此必须在打印分辨率和最大沉积速率之间取平衡值。若已知墨滴直径、墨水密度和动力黏度，就可以计算单个喷嘴的成形速率。例如，Seerden 等 [13] 使用单个喷嘴打印水和陶瓷墨水，分别取水和陶瓷墨水的密度为 $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，动力黏度为 $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 和 $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，取墨滴直径为 $60 \text{ }\mu\text{m}$ ，可以计算出水的成形速率为 $2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 。典型的商用喷墨打印头一般有 1000 个以上的喷口，因此，单个打印头的成形速率可以达到 $10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ，即 $1 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ，这样的成形效率完全可以达到商业化生产的要求。

3.4 墨滴固化和“咖啡环”缺陷

由墨滴成形实体要求墨滴必须是可固化的。目前墨滴固化的方法有很多，陶瓷墨水的首选固化方法是通过溶剂的蒸发固化。墨水的黏度需要满足可打印性无量纲数 Z 的要求，最高的墨水黏度值取决于喷墨打印头，已知用于陶瓷打印的最高墨水黏度通常在 $20 \sim 30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 范围内 [3, 13, 22, 23]。通常，悬浮液的黏度随着颗粒浓度提高而快速增加，可打印的陶瓷墨水最大的颗粒体积浓度通常为 $20\% \sim 30\%$ 。因此，喷墨打印墨滴中有 $70\% \sim 80\%$ 体积的材料并不参与最终的固化。如果溶剂也参与固化并形成实体，实体体积等于固化前液体体积，那么在后处理去除溶剂的过程中，溶剂组分的消失必然导致实体产生线性收缩。因此，以溶剂蒸发的方式让墨滴固化，所得到的固化实体将含有 50% 以上的固体成分，在后处理过程中实体的体积变化也将减少。

离散的墨滴和墨线干燥后的固化产物是不均匀的。在离散的悬浮液墨滴干燥后，经常能在墨点接触线附近观察到环状沉积物，这种不均匀的沉积物被称为“咖啡环”或“咖啡渍”。Deegan 等 [46] 证明了墨点接触线有钉扎效应以避免接触线在墨点干燥过程中后退，从而导致在接触线附近会更多地沉积颗粒产生“咖啡环”。由于接触线附近的液相比墨点中心区域更少，所以该位置材料干燥速度更快。另外由于接触线有钉扎效应，在墨点干燥过程中墨水不断从墨点中心区域流向接触线，带动悬浮颗粒不断流向接触线并沉积形成“咖啡环” [46, 47]。这种“咖啡环”现象严重降低了沉积产物的均匀性（图 8），不利于三维打印实体 [48]。

通常采用的方法是通过驱动墨点产生与接触线钉扎效应方向相反的流场来控制并消除咖啡环。这种反方向的流场驱动效应称为 Marangoni 效应；也有通过墨点的表

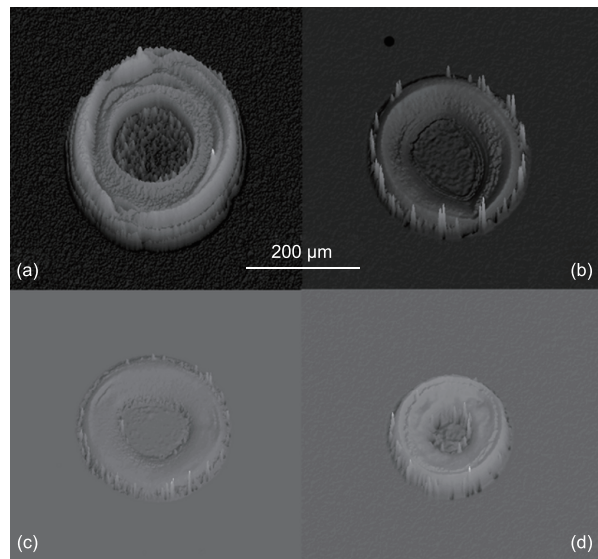


图 8. 不同固化温度下 ZrO_2 墨滴在玻璃基底表面沉积固化所产生的“咖啡环”。(a) 25°C , (b) 35°C , (c) 50°C , (d) 100°C 。(由美国陶瓷协会授权, 摘自文献 [52])

面张力梯度驱动反向流场 [47]，溶剂蒸发引起墨滴成分变化也可能出现类似的表面张力梯度。Marangoni 流场在墨滴干燥过程中的重要性可以用 Marangoni 数来估算：

$$Ma = \frac{\Delta\gamma r}{\eta D} \quad (13)$$

式 (13) 中， $\Delta\gamma$ 是墨点中心和边缘之间的表面张力差； r 是墨点的半径； η 是流体动力黏度； D 是扩散系数。通常认为，当 $Ma > 10$ 时，Marangoni 流场的影响显著。De Gans 和 Schubert [49] 与 Zhang 等 [50] 分别计算了非常大的 Ma 值（大约 $10^6 \times \Delta\gamma$ ）对墨滴的影响，计算结果显示：小到 $10^{-4} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 的表面张力差就足以避免咖啡环效应。Hu 和 Larson [51] 通过进一步研究发现，在 Marangoni 流场主导的溶剂流动蒸发固化实验中加入清洁的有机溶剂有助于抑制咖啡环；对于水基油墨 ($Ma \ll 100$)，水表面的污染物会使 Marangoni 数降低。

大多数墨水的开发都需要考虑到产生咖啡环的可能性。De Gans 和 Schubert [49] 通过使用不同溶剂的混合物来研究浓度梯度的 Marangoni 效应。他们选择了两种不同蒸发压力和表面张力的溶剂。高蒸发压力的溶剂优先在墨点边缘蒸发，导致边缘位置的表面张力局部降低，并产生指向墨点中心的表面张力梯度。与温度梯度相比，适当地选择溶剂组合可以产生更大的表面张力梯度。Zhang 等 [50] 已经在陶瓷悬浮液中成功使用溶剂混合的方法来抑制咖啡环。

3.5 从线成形到面成形和增材制造

在已发表的文献中，很少有文献报道如何搭接打印

线生成二维面特征，对二维面如何连续叠加形成三维实体则几乎没有系统的研究。Mott 等 [19] 研究了用隔行扫描然后再填充空白位置的方法打印二维平面，而不是逐行连续搭接打印线形成二维面；他们认为逐行连续搭接打印线很可能会降低新墨滴与已固化墨滴之间的渗透性，增大每一层的表面粗糙度；更好的方法是在墨点之间预留合理的间距，在固化之前让墨点之间相互搭接，在表面张力作用下，相邻墨滴相互搭接有利于生成光滑的打印面并消除凝固墨滴之间的缺陷，Di Biase 等 [52] 通过打印可逆凝胶结构研究了这种相邻打印线相搭接使打印面光滑的现象。

Tekin 等 [53] 研究了用二维阵列布置的墨滴成形二维液膜，使墨滴在两个笛卡尔方向上同时搭接，发现如果按顺序打印液膜，液膜在打印完成之前始终保持液态，打印得到的薄膜为矩形形状，但是，在干燥固化过程中溶质运动并在墨点边缘沉积，使得毫米量级的液膜也出现咖啡环；然而，如果以隔行扫描的方式成形液膜，上一个墨滴有时间在下一个搭接墨滴到达之前开始固化，则可以消除这种咖啡环效应。正如 Davis 所描述的生成稳定打印线的条件 [39]，Kang 等 [54] 使用前进接触角和后退接触角相差较大的墨水打印薄膜，发现这样的墨水所成形的结构更稳定。Kang 等 [54] 还建立了关于打印过程的数学模型，与 Duineveld 的研究结果相似，发现用零滞后接触角的墨水打印的线条存在凸胀失稳现象。Soltman 等 [55] 进一步研究这种隔行扫描的方法，发现对于前进接触角和后退接触角差别很小的墨水，打印的液膜方形特征不稳定，在方形拐角位置会出现明显的圆角特征，如果在液膜方形拐角位置提前打印一些离散的墨滴，利用这些墨滴的接触线钉扎效应则可以使随后打印的方形液膜特征更稳定。可见，打印二维面与打印一维线有许多共同之处。所有这些研究结果都发现，打印的二维面尺寸越小越不稳定，并且更容易出现圆角。Noguera 等 [23] 的研究成果清楚地显示了这个细微的圆角特征，其中，受毛细管力作用，原本设计为方形柱的压电陶瓷材料阵列在喷墨打印增材制造后成为圆形截面。

喷墨打印增材制造的最后阶段是在上一层已经固化的油墨顶部继续打印下一层。与第一层直接沉积在基体表面的墨滴所处的成形环境相比，第二层及随后的各层墨滴所处的成形环境有两个主要区别：在打印第二层之前，第一层的油墨已经大部分蒸发固化，在第一层顶部继续打印第二层，相对而言比第一层的基体表面更加粗糙并且具有多孔性，表面粗糙度的提高会降低接触角滞后效应并使得第二层液膜成形更稳定。多孔基体表面也

会影响到第二层及随后的各个打印层的固化过程，在多孔表面也更容易形成咖啡环 [48, 56]。

4 直接喷墨打印陶瓷结构

目前喷墨打印在陶瓷工业中的应用主要在于打印瓷砖的装饰图案，而不是增材制造 [57]。作为一种数字印刷技术，不需要模具，喷墨打印就可以直接成形三维结构。从传统的纸制品打印和纺织品打印发展到陶瓷制品打印，喷墨打印经历了一个自然的应用延伸过程。在物理性质方面，用于喷墨打印瓷砖图案的墨水釉料和颜色与用于喷墨打印增材制造陶瓷零件所需要的墨水很相似。因此，现有的开发打印瓷砖图案用的普通陶瓷墨水所积累的知识可以继续服务于开发增材制造用的陶瓷墨水。此外，由于普通陶瓷墨水含有大量的陶瓷颜料颗粒，需要开发相应的能打印高浓度陶瓷悬浮液的打印头，这对增材制造技术的发展也是有利的。

已经证明陶瓷喷墨打印增材制造的理论最大成形效率大约是 $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，受到成形效率的限制，它很可能将首先被应用于制造小型陶瓷零件，其中一个重要的应用领域是打印假牙，如牙梁和牙冠等。在牙科领域，假牙需要根据每一位患者的个性化需求进行精确设计，其最理想的加工方案就是增材制造技术。能与增材制造技术竞争的是通过数控切削加工陶瓷胚体，但是人们担心这种工艺有可能会显著降低陶瓷零件的强度，因此，van Noort [58] 在综述中提到，人们希望将增材制造技术应用于牙科领域。Ebert 等 [59] 已经证明了可以用 TZP 氧化锆等牙科陶瓷直接喷墨打印出高强度和高硬度的陶瓷零件，但是他们打印的磨牙牙冠表面出现了增材制造技术所特有的台阶效应，目前尚不清楚这种台阶效应是否会限制增材制造技术的实际应用。与其他所有的人类假体产品一样，在增材制造技术真正实现临床使用之前，还有一些监管障碍需要克服。

5 总结与展望

当前，陶瓷墨水的发展已相对成熟，许多文献已经证明了可以使用直接喷墨打印成形一系列陶瓷零件，包括氧化铝（图 1）[3, 13]、压电陶瓷 [22, 23] 和氧化锆 [48, 59] 等。前提是我们已经对陶瓷墨水的物理和流变学要求有了相当程度的了解，建立了许多数据和物理限制条件使墨水能稳定地形成墨滴。人们普遍认为，如图 5 所示的简单的无量纲数 Z 为油墨开发提供了有用的指导，但是建立 Z 模型所依据的理论和实验研究都是基于非常相

似的微滴生成装置，该装置由一个内腔和一个管状压电执行元件组成 [26, 27]，或者基于 Solidscape (Merrimack, NH, USA) [6, 13] 和 Microfab (Plano, TX, USA) [29] 生产的喷墨打印头。由于缺少普遍性研究，因此无法确定图 5 是否能代表其他打印头的墨滴生成特性还是只能代表特定的打印头几何尺寸。此外，如图 4 所示，已经知道在墨水中添加聚合物能影响墨滴的尾流特性，但是几乎还没有文献能够量化聚合物类型及其相对分子质量对尾流特性的影响。因此，虽然我们对喷墨打印墨滴形成机理已有相当的认识，但是还有许多关键特性需要继续研究。

本文重点论述了墨滴铺展与搭接的机理，以及增材制造中液态墨滴转变为固态实体的过程。在墨滴碰撞基体并铺展的过程中，控制墨滴相互作用并形成稳定线性特征的关键因素是墨滴的接触角滞后特性。Davis [39] 证明了墨滴有较低的后退接触角才能搭接形成稳定的线性特征；Stringer 和 Derby [44] 研究了墨滴搭接可形成最窄线条的限制条件，并开发出模型证明了可打印最大线宽不仅是相邻墨滴间距的函数，也是喷墨生成频率的函数，如图 7 所示。目前，对相邻打印线如何搭接成二维面的机理的认识还很少，初步研究结果表明打印二维结构比打印线条要不稳定得多 [53–55]；毛细管力会阻碍打印生成小半径的拐角特征，这些限制适用于所有基于微滴成形的增材制造技术。喷墨打印的空间分辨率由墨滴的直径决定，因此必须降低墨滴直径以提高分辨率。式 (12) 表明，墨滴直径影响成形效率，最大成形效率随墨滴直径的降低而降低；此外，随着墨滴直径降低，墨滴飞行过程中空气阻力的影响增大，如图 6 所示，当墨滴直径小于 10 μm 时，打印头与基体之间的距离需要降低到非常小；这些因素将按需喷墨打印的墨滴直径限制在 1~10 μm 范围。

最后，我们需要进一步认识“咖啡环”的形成机理及其对表面粗糙度和孔隙率的影响关系。咖啡环与前进和后退接触角有关，墨滴的钉扎效应使得墨滴在接触线位置形成零后退接触角，钉扎效应驱动墨滴内部形成由内向外的流场，悬浮颗粒在接触线附近沉积形成咖啡环。普遍认为通过合理设计墨水形成 Marangoni 对流可以消除咖啡环 [49, 50]，但是，消除咖啡环的机理还有待研究，因为对 Marangoni 驱动力的初步估算值比实际值高出许多，墨滴的表面污染物对模型的预测结果也可能产生影响 [51]。因此，通过优化陶瓷墨水消除咖啡环要比想象的复杂。

最终，喷墨打印为增材制造技术提供了一条良好的途径，陶瓷喷墨打印增材制造技术的最初商业应用可能

在于需要个性化设计和小型零件成形的特定领域，如牙科等。

References

1. E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, J. Cornie. Three dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *J. Manuf. Sci. Eng.*, 1992, 114(4): 481–488
2. Q. F. Xiang, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, P. F. Blazdell. Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer. *Proc. Inst. Mech. Eng. J. Eng. Manuf.*, 1997, 211(3): 211–214
3. C. Ainsley, N. Reis, B. Derby. Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melts. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37(15): 3155–3161
4. M. Mott, J. R. G. Evans. Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 271(1–2): 344–352
5. B. Y. Tay, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe. Solid freeform fabrication of ceramics. *Int. Mater. Rev.*, 2003, 48(6): 341–370
6. B. Derby, N. Reis. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *MRS Bull.*, 2003, 28(11): 815–818
7. B. Derby. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2010, 40(1): 395–414
8. B. Derby. Inkjet printing ceramics: From drops to solid. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31(14): 2543–2550
9. W. Thomson. Improvements in receiving or recording instruments for electric telegraphs. UK patent 2147, 1867-7-23
10. R. Elmqvist. Measuring instrument of the recording type. USA patent US2566443 A, 1951-9-4
11. T. Shimoda, K. Morii, S. Seki, H. Kiguchi. Inkjet printing of light-emitting polymer displays. *MRS Bull.*, 2003, 28(11): 821–827
12. J. Perelaer, et al. Printed electronics: The challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(39): 8446–8453
13. K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, B. Derby. Ink-jet printing of wax-based alumina suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84(11): 2514–2520
14. B. Derby. Printing and prototyping of tissues and scaffolds. *Science*, 2012, 338(6109): 921–926
15. P. F. Blazdell, J. R. G. Evans. Application of a continuous ink jet printer to solid freeforming of ceramics. *J. Mater. Process. Technol.*, 2000, 99(1–3): 94–102
16. G. D. Martin, S. D. Hoath, I. M. Hutchings. Inkjet printing—The physics of manipulating liquid jets and drops. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, 105(1): 012001
17. S. Umezue, H. Suzuki, H. Kawamoto. Droplet formation and dripping position control in electrostatic inkjet phenomena. In: *IS&T'S NIP21: International Conference on Digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*, 2005: 283–286
18. C. E. Slade, J. R. G. Evans. Freeforming ceramics using a thermal jet printer. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17(19): 1669–1671
19. M. Mott, J. H. Song, J. R. G. Evans. Microengineering of ceramics by direct ink-jet printing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(7): 1653–1658
20. J. Windle, B. Derby. Ink jet printing of PZT aqueous ceramic suspensions. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18(2): 87–90
21. P. Smith, B. Derby, N. Reis, A. Wallwork, C. Ainsley. Measured anisotropy of alumina components produced by direct ink-jet printing. *Key Eng. Mater.*, 2004, 264–268: 693–696
22. T. M. Wang, B. Derby. Ink-jet printing and sintering of PZT. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(8): 2053–2058

23. R. Noguera, M. Lejeune, T. Chartier. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25(12): 2055–2059
24. B. Cappi, E. Özkol, J. Ebert, R. Telle. Direct inkjet printing of Si_3N_4 : Characterization of ink, green bodies and microstructure. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28(13): 2625–2628
25. E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A. M. Wätjen, R. Telle. Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet printer. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29(3): 403–409
26. J. E. Fromm. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J. Res. Develop.*, 1984, 28(3): 322–333
27. N. Reis, B. Derby. Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation. In: S. C. Danforth, D. B. Dimos, F. Prinz, eds. *Solid Freeform and Additive Fabrication*, 2000: 117–122
28. B. W. Jo, A. Lee, K. H. Ahn, S. J. Lee. Evaluation of jet performance in drop-on-demand (DOD) inkjet printing. *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, 26(2): 339–348
29. D. Jang, D. Kim, J. Moon. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2629–2635
30. P. C. Duineveld, et al. Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. In: Z. H. Kafafi, ed. *Proc. SPIE 4464, Organic Light-Emitting Materials and Devices V*, 2002: 59–67
31. C. D. Stow, M. G. Hadfield. An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.*, 1981, 373(1755): 419–441
32. R. Bhole, S. Chandra. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34(19): 4883–4894
33. E. I. Haskal, et al. 21.1: Ink jet printing of passive-matrix polymer light emitting displays. *SID Symp. Digest Tech. Papers*, 2002, 33(1): 776–779
34. D. Xu, et al. Inkjet printing of polymer solutions and the role of chain entanglement. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17(46): 4902–4907
35. B. V. Antohe, D. B. Wallace. Acoustic phenomena in a demand mode piezoelectric ink jet printer. *J. Imaging Sci. Technol.*, 2002, 46(5): 409–414
36. N. Reis, C. Ainsley, B. Derby. Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(9): 094903
37. N. Reis, C. Ainsley, B. Derby. Viscosity and acoustic behavior of ceramic suspensions optimized for phase-change ink-jet printing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(4): 802–808
38. A. L. Yarin. Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2006, 38, 159–192
39. S. H. Davis. Moving contact lines and rivulet instabilities. Part I. The static rivulet. *J. Fluid Mech.*, 1980, 98(2): 225–242
40. S. Schiaffino, A. A. Sonin. Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface. *J. Fluid Mech.*, 1997, 343: 95–110
41. D. Soltman, V. Subramanian. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, 2008, 24(5): 2224–2231
42. P. J. Smith, D. Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby, N. Reis. Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41(13): 4153–4158
43. J. Stringer, B. Derby. Limits to feature size and resolution in ink jet printing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29(5): 913–918
44. J. Stringer, B. Derby. Formation and stability of lines produced by inkjet printing. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10365–10372
45. P. C. Duineveld. The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *J. Fluid Mech.*, 2003, 477: 175–200
46. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 1997, 389(6653): 827–829
47. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E.*, 2000, 62(1): 756–765
48. R. Dou, T. Wang, Y. Guo, B. Derby. Inkjet printing of zirconia: Coffee staining and line stability. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(11): 3787–3792
49. B. J. de Gans, U. S. Schubert. Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7789–7793
50. Y. Zhang, S. Yang, L. Chen, J. R. G. Evans. Shape changes during the drying of droplets of suspensions. *Langmuir*, 2008, 24(8): 3752–3758
51. H. Hu, R. G. Larson. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 2005, 21(9): 3972–3980
52. M. Di Biase, R. E. Saunders, N. Tirelli, B. Derby. Inkjet printing and cell seeding thermoreversible photocurable gel structures. *Soft Matter*, 2011, 7: 2639–2646
53. E. Tekin, B. J. de Gans, U. S. Schubert. Ink-jet printing of polymers — From single dots to thin film libraries. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(17): 2627–2632
54. H. Kang, D. Soltman, V. Subramanian. Hydrostatic optimization of inkjet-printed films. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11568–11573
55. D. Soltman, B. Smith, H. Kang, S. J. S. Morris, V. Subramanian. Methodology for inkjet printing of partially wetting films. *Langmuir*, 2010, 26: 15686–15693
56. R. Dou, B. Derby. Formation of coffee stains on porous surfaces. *Langmuir*, 2012, 28(12): 5331–5338
57. I. M. Hutchings. Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. In: *Qualicer '10, 11th World Congress on Ceramic Tile Quality*. Castellon, Spain, 2010
58. R. van Noort. The future of dental devices is digital. *Dental Materials*, 2012, 28: 3–12
59. J. Ebert, et al. Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia. *J. Dental Res.*, 2009, 88: 673–676