

## 增材制造压电陶瓷的现状与展望

刘凯<sup>1,2</sup>, 孙策<sup>2</sup>, 史玉升<sup>3</sup>, 胡佳明<sup>2</sup>, 张庆庆<sup>2</sup>, 孙云飞<sup>2</sup>,  
章嵩<sup>4</sup>, 涂溶<sup>4</sup>, 闫春泽<sup>3</sup>, 陈张伟<sup>5</sup>, 黄尚宇<sup>2</sup>, 孙华君<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 3. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 4. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 5. 深圳大学 增材制造研究所, 深圳 518060)

**摘要:** 压电陶瓷作为一类重要的功能陶瓷材料, 具备高强度、高硬度、耐腐蚀等优点, 可实现机械能和电能间的相互转换, 常被用于制备传感器、驱动器、电容器等压电器件, 在海洋探测、生物医疗、电子通讯等高端装备中发挥着重要作用。针对高端技术领域对压电功能器件智能化、集成化、轻量化发展需求, 压电陶瓷的外形和结构越来越复杂。注浆、注射、模压、切割等传统的压电陶瓷制造工艺, 大多需借助模具或刀具完成, 很难甚至无法制造具有中空、悬垂等复杂结构的压电陶瓷, 制约了压电功能器件的进一步发展。增材制造技术基于逐层累加原理可实现任意复杂结构快速定制, 具有成型效率高、无需模具等优点, 可满足个性化、整体化、复杂化制造需求, 近年来受到国内外压电陶瓷领域研究人员的广泛关注。本文从粉体、浆料、块材三种原材料形态角度, 综述了当前增材制造压电陶瓷的主要工艺种类及发展现状, 综合对比了各种工艺成型特点; 介绍了增材制造压电陶瓷在不同领域的应用进展; 最后, 总结和展望了增材制造压电陶瓷所面临的挑战和未来可能的发展趋势。

**关键词:** 压电陶瓷; 增材制造; 工艺种类; 结构; 应用; 综述

中图分类号: TB321 文献标志码: A

## Current Status and Prospect of Additive Manufacturing Piezoceramics

LIU Kai<sup>1,2</sup>, SUN Ce<sup>2</sup>, SHI Yusheng<sup>3</sup>, HU Jiaming<sup>2</sup>, ZHANG Qingqing<sup>2</sup>, SUN Yunfei<sup>2</sup>, ZHANG Song<sup>4</sup>,  
TU Rong<sup>4</sup>, YAN Chunze<sup>3</sup>, CHEN Zhangwei<sup>5</sup>, HUANG Shangyu<sup>2</sup>, SUN Huajun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China; 4. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 5. Additive Manufacturing Institute, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** As an important functional material, piezoelectric ceramics not only have the characteristics of high strength, high hardness, corrosion resistance, etc., but also can realize the mutual conversion between mechanical

收稿日期: 2021-09-28; 收到修改稿日期: 2021-11-21; 网络出版日期: 2021-12-24

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3703100); 国家自然科学基金(51672198, U1806221); 山东半岛国家自主创新示范区建设发展项目(2017-41-1, 2017-41-3, 2018ZCQZB01, 2019ZCQZB03); 中央引导地方科技发展专项资金(2060503); 山东省重点研发项目(2019GGX102011)  
National Key Research and Development Plan (2021YFB3703100); National Natural Science Foundation of China (51672198, U1806221); Instruction & Development Project for National Funding Innovation Demonstration Zone of Shandong Province (2017-41-1, 2017-41-3, 2018ZCQZB01, 2019ZCQZB03); Special Funds for Guiding Local Scientific and Technological Development by the Central Government (2060503); Key Research & Design Program of Shandong Province (2019GGX102011)

作者简介: 刘凯(1987-), 男, 副教授. E-mail: victor\_liu@whut.edu.cn

LIU Kai (1987-), male, associate professor. E-mail: victor\_liu@whut.edu.cn

通信作者: 孙华君, 教授. E-mail: huajunsun@whut.edu.cn

SUN Huajun, professor. E-mail: huajunsun@whut.edu.cn

energy and electrical energy. Piezoelectric ceramics are widely used in sensors, drivers, capacitors and other piezoelectric parts, playing an important role in high-end equipment such as marine exploration, biomedicine, and electronic communications. The development requirements of intelligent, integrated, and lightweight piezoelectric functional devices in advanced technology fields have pushed their shape more and more complex. However, traditional fabricating processes, such as slip casting, injection molding, mould pressing, and machining, depend on molds or grinding tools. It is difficult to design and fabricate complex shape piezoelectric ceramics, especially with hollows and overhangs. Additive manufacturing technology can rapidly fabricate any complex structure parts based on the layer-by-layer fabricating principle with advantages of high molding efficiency and without molds. It can meet the needs of individualized, integration and complex manufacturing. In recent years, it has received extensive attention from researchers in the field of piezoelectric ceramics in both domestic and abroad. This article summarizes the main types of current additive manufacturing piezoelectric ceramics and their development status from the perspective of three raw material forms: powder, slurry and bulk materials, then comprehensively compares the characteristics of various processes. Application of additive manufacturing of piezoelectric ceramics in different fields has also been introduced. Finally, the challenges faced by additive manufacturing piezoelectric ceramics and the possible future development trends are summarized and prospected.

**Key words:** piezoceramic; additive manufacturing; process types; structure; application; review

压电陶瓷不仅具备陶瓷材料高强度、高硬度、耐腐蚀等优点, 而且能够实现机械能和电能的相互转换, 常被用于制作传感器、驱动器或换能器等功能器件<sup>[1-2]</sup>。随着高端技术领域对压电功能器件智能化、集成化、轻量化发展需求, 要求压电陶瓷的外形和结构越来越复杂<sup>[3]</sup>。压电陶瓷的注浆、注射、模压、切割等传统制造工艺, 大多需借助模具完成, 难以实现复杂结构件成型, 在一定程度上制约了复杂结构压电陶瓷的设计和制造<sup>[4]</sup>。

增材制造技术基于逐层累加原理可实现任意三维零件的快速定制, 特别适合复杂结构压电陶瓷制造。目前常用的压电陶瓷增材制造工艺根据所用原

材料的不同形态可分为: 1) 基于粉体的增材制造工艺: 激光选区烧结(Selective Laser Sintering, SLS)、黏结剂喷射(Binder Jetting, BJ)等; 2) 基于浆料的增材制造工艺: 立体光刻(Stereolithography Apparatus, SLA)、数字光处理(Digital Light Processing, DLP)、墨水喷射(Ink-Jet Printing, IJP)、墨水直写(Direct Ink Writing, DIW)等; 3) 基于块材的增材制造工艺: 熔融沉积(Fused Deposition Modeling, FDM)、薄材叠层成型(Laminated Object Manufacturing, LOM)等。图 1 为近二十年来增材制造压电陶瓷学术论文的工艺类型及发表数量的统计。随着增材制造技术发展日趋成熟, 压电陶瓷增材制造技术发展迅速。其中, 基于

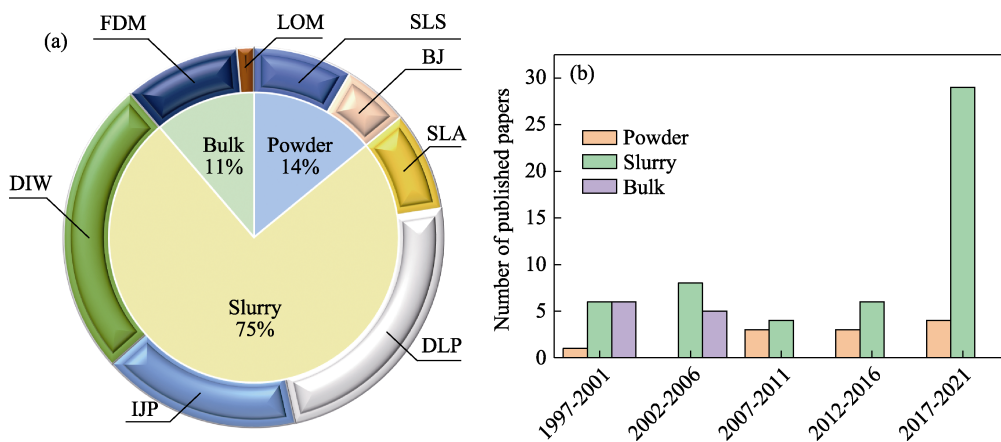


图 1 增材制造压电陶瓷论文发表情况(SCI 数据库)

Fig. 1 Papers published on additive manufacturing of piezoceramics (data from Web of Science)

(a) Proportion of published literature of each process; (b) Number of papers published at each stage

SLS: Selective laser sintering; BJ: Binder jetting; SLA: Stereolithography apparatus; IJP: Ink-jet printing; DLP: Digital light processing; DIW: Direct ink writing; FDM: Fused deposition modeling; LOM: Laminated object manufacturing

浆料的压电陶瓷增材制造工艺最为突出。

增材制造压电陶瓷已成为国内外研究热点,但对其发展现状与未来趋势的综述论文较少。为此,本文总结和分析了当前增材制造压电陶瓷的工艺种类及应用现状,提出了该领域仍然面临的问题与挑战,以及未来的发展趋势。

## 1 工艺种类

### 1.1 基于粉体的压电陶瓷增材制造技术

#### 1.1.1 激光选区烧结

激光选区烧结(Selective Laser Sintering, SLS)工艺利用高能激光束按照预先设置好的切片模型扫描粉床表面,使粉末熔化黏结形成所需截面形状,随后进行下一层粉末的铺设及烧结,进而逐层堆叠成三维零件<sup>[5]</sup>。SLS 工艺依据制造过程中是否使用黏结剂可分为间接 SLS<sup>[6]</sup>和直接 SLS<sup>[7]</sup>。间接 SLS 所用聚合物黏结剂需通过后续脱脂、烧结等工艺去除,以实现陶瓷构件的致密化。本团队采用间接 SLS 工艺制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[9]</sup>、高岭土<sup>[10]</sup>及  $\text{SiC}$ <sup>[11]</sup>等陶瓷构件,提出了 SLS 用陶瓷复合粉末的溶剂蒸发、溶解沉淀等制备工艺方法,探讨了 SLS 成型、等静压、高温烧结工艺因素对陶瓷组织性能的影响规律。

直接 SLS 根据所用激光功率的不同,能够促进陶瓷颗粒的部分或完全熔化,进而实现粉末材料成型与烧结的一体化。Kuznetsov 等<sup>[12-13]</sup>采用 25 W 的 Nd:YAG 激光器制备了块体 PZT 陶瓷,但由于低功率激光仅能熔化陶瓷颗粒表层,无法完全消除松堆颗粒间的孔隙,故其相对密度不足 50%。通过提高激光功率可有效解决这一问题,Amit 等<sup>[14]</sup>利用 500 W 的 Nd:YAG 激光器,通过同轴送粉的方式在 316L 不锈钢基板上制备出了相对密度达到 90%的无裂纹 PZT 压电陶瓷。

#### 1.1.2 黏结剂喷射成型

黏结剂喷射(Binder Jetting, BJ)技术是通过喷嘴将黏结剂按照零件 CAD 切片信息涂敷到预先铺好的粉床上,黏结剂与粉末材料固化结合以形成当前层的截面形状,并逐层累加直到打印完成,其无需高能激光器,成本较低<sup>[15]</sup>。

影响 BJ 成型件精度和致密度的一个重要因素是黏结剂饱和度,其主要受黏结剂剂量、铺粉密度、黏结剂的润湿性和流变性的影响<sup>[16]</sup>。Gaytan 等<sup>[17]</sup>研究了黏结剂剂量和烧结温度对 BTO 压电陶瓷致密度的影响,发现成型件的密度与黏结剂饱和度成反比,与烧结温度成正比。Sufiarove 等<sup>[18]</sup>也发现黏

结剂饱和度过高或过低都会使烧结后的压电陶瓷发生开裂,只有恰当的黏结剂饱和度才能实现图 2 所示复杂结构压电陶瓷的成型。Schult 等<sup>[19]</sup>则发现随粉末粒径增大,坯体内部的黏结剂饱和度降低,且烧结后的体积收缩率也显著下降。

BJ 技术成型效率较高,设备成本低,且能够根据成型件尺寸进行自由拓展,工艺几乎不受陶瓷材料种类限制,能够满足对表面精度要求不高的各种尺寸及种类的多孔压电陶瓷材料的制备条件。

整体来看,基于粉体的增材制造压电陶瓷表面质量较差、孔隙相对较多,为提升上述工艺成型质量,需对增材制造用陶瓷粉体堆垛规律、粉体固化机理及快速致密化烧结等方面开展进一步研究。

### 1.2 基于浆料的压电陶瓷增材制造技术

#### 1.2.1 立体光刻成型

立体光刻(Stereolithography Apparatus, SLA)技术能够制备微米级分辨率的高精度构件,具有成型速度快、表面光洁度好等优点<sup>[20]</sup>。其原理是利用扫描振镜控制紫外光束,使成型区域内含有压电陶瓷颗粒的光敏树脂发生交联固化,以实现压电陶瓷坯体的成型<sup>[21]</sup>。与其他采用黏结剂的增材制造技术类似,SLA 制备的坯体同样需要经过脱脂和烧结,以实现压电陶瓷构件的致密化。

SLA 需要着重关注光敏浆料的可打印性,这与浆料流变行为和固化性能密切相关。一方面要求浆料具有较低的黏度( $<3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ )<sup>[22]</sup>,以便在打印过程中可以在刮刀和自身重力作用下恢复平整;另一方面,为使坯体具有较好的结合强度,浆料必须具有较强的固化能力。此外,为了得到高性能压电陶瓷构件,浆料的固相含量应尽可能高<sup>[23-24]</sup>。需要平衡浆料的黏度、固化能力和固相含量三者间的关系。Dufaud 等<sup>[25-27]</sup>研究了固相含量、表面活性剂用量、

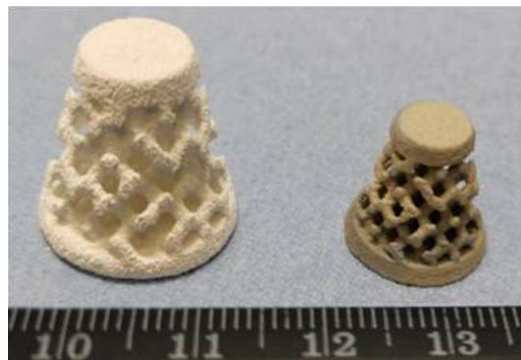


图 2 黏结剂喷射技术成型晶格结构压电陶瓷<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Piezoceramic with lattice structure formed by Binder Jetting<sup>[18]</sup>

Left: Green body; Right: Sintering part



温度和树脂性质对 PZT 悬浮液流变性能的影响, 发现浆料粘度随固相含量的提高而增大。浆料的固化能力与所用陶瓷粉末对紫外光的散射有关, Zhang 等<sup>[28]</sup>的研究表明实际成型过程中, 当陶瓷颗粒尺寸接近激光波长时, 散射最强。此外, 陶瓷颗粒与树脂的折射率相差较大时, 也会发生强散射现象。

SLA 技术发展历史较长, 具有技术成熟、打印精度高、表面质量好等优点, 逐渐成为复杂结构陶瓷成型的重要工艺方法。由于 SLA 使用点光源进行固化, 成型速度较慢。且成型时整个坯体自底层向高层逐步叠加, 需要较多的浆料进行支撑, 导致制造成本增加。

### 1.2.2 数字光处理成型

目前常用的数字光处理(Digital Light Processing, DLP)技术是 Chabok 等<sup>[29]</sup>开发的一类面光源下投影、零件向上提拉的光固化成型技术, 核心部件为包含了约 200 万个相互连接的微型显微镜阵列的数字微镜设备(Digital Micromirror Devices, DMDs)。打印过程中通过程序控制微镜偏转, 使得紫外光选择性透过, 以获得预设的截面形状<sup>[30]</sup>。DLP 成型过程中, 浆料的固化发生在上一成型层与料缸底部间的极小区域, 避免了 SLA 中刮刀重涂带动高粘度浆料产生的剪切力破坏成型件, 也能更精确地控制切片高度。

DLP 工艺同样需要平衡浆料粘度、固化能力和固相含量三者间的关系。Zeng 等<sup>[31]</sup>通过延长曝光时间来提高固化深度, 实现了采用固含量为 70%(质量分数)的 BTO 浆料进行打印。但过长的曝光时间显

著降低了成型效率和精度。DLP 倒置的成型方式要求成型件与基板应形成良好的结合, 以免离型过程中坯体掉落、脱版等现象的发生。武汉理工大学刘凯<sup>[32]</sup>针对压电陶瓷浆料固化难的问题, 系统研究了光敏单体、固相含量及曝光时间对浆料固化深度的影响规律, 提出了高固含量陶瓷浆料组分设计与制备方法。在此基础上, 为提高 DLP 成型效率, 提出了基于分层曝光策略(图 3(a))的压电陶瓷 DLP 成型工艺方法, 通过适当延长与基板接触的底层模型的曝光时间, 缩短远离基板的高层模型的曝光时间, 有效提高了打印效率和层间结合强度, 也减少了烧结件内部缺陷, 提高了成型质量, 最终制备了图 3(b)所示的致密 BTO 压电陶瓷。此外, 通过减小分层厚度也可以提高 PZT 等难固化浆料的成型性能<sup>[33-34]</sup>。

为消除陶瓷颗粒的散射作用对固化过程的影响, Magdassi 等<sup>[35]</sup>开发了一种用于制备 BTO 陶瓷的低粘度无颗粒光敏溶胶, 利用乙酸钡、四异丙醇钛等原料制备浆料, 打印成前驱体坯体, 随后通过烧结直接获得 BTO 压电陶瓷(图 3(c, d))。

与 SLA 相比, DLP 具有较高的成型效率, 但受到成型缸尺寸限制, 目前还无法制备大尺寸压电陶瓷构件。

### 1.2.3 墨水喷射成型

墨水喷射(Ink-Jet Printing, IJP)是在 BJ 技术的基础上发展而来, 用喷墨打印机直接将压电陶瓷颗粒和黏结剂的混合浆料按照计算机指令逐步喷射到载体上, 形成具有预设外形和尺寸的压电陶瓷坯体<sup>[29]</sup>。

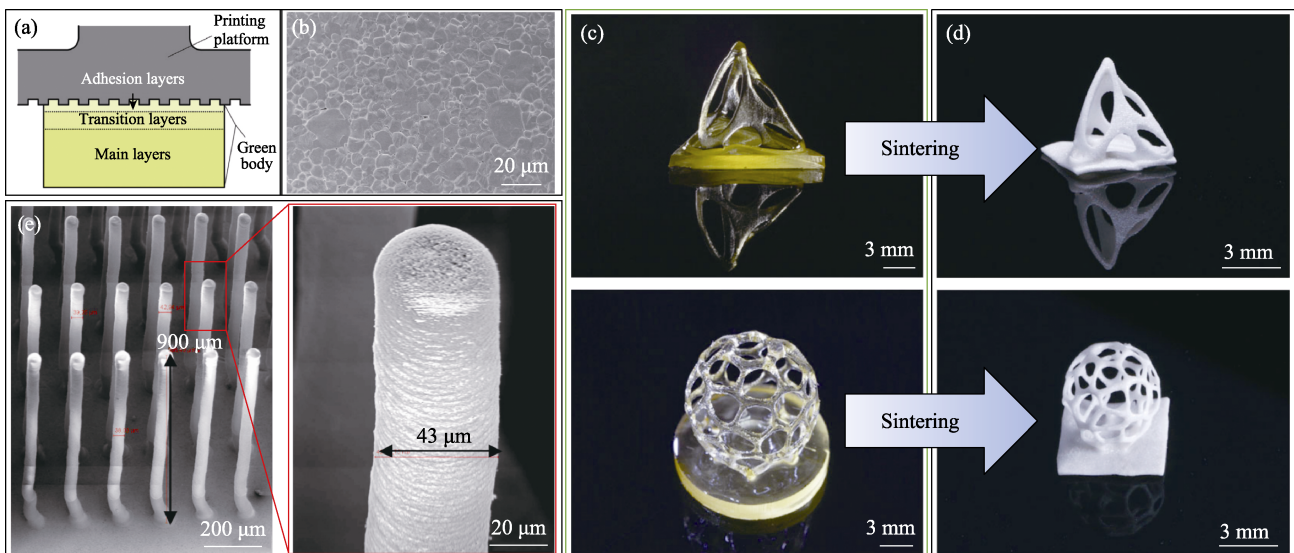


图3 分层曝光策略示意图(a)及烧结件微观形貌照片(b)<sup>[32]</sup>, 数字光处理成型前驱体坯体照片(c)及烧结后的 BTO 样品照片(d)<sup>[35]</sup>, 黏结剂喷射成型 PZT 陶瓷微阵列照片(e)<sup>[37]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of layered exposure strategy (a) and micro-topography photo of sintered part (b)<sup>[32]</sup>, photo of precursor body fabricated by Digital Light Processing (c), photos of BTO sample after sintering (d)<sup>[35]</sup>, photos of PZT ceramic microarrays fabricated by Binder Jetting (e)<sup>[37]</sup>



根据供墨的形式不同, IJP 可分为连续喷墨和按需滴落两种。目前主流的墨水喷射方式是热力或压电驱动的按需滴落。Noguera 等<sup>[36-37]</sup>利用压电驱动的按需滴落 IJP 技术实现了图 3(e)所示一系列微型 PZT 柱体的打印, 其最小分辨率达到了 43  $\mu\text{m}$ 。但高分辨率也意味着成型效率大幅度降低。高质量的 IJP 墨水要求所用粉体在不会阻塞喷嘴的前提下能够均匀分散在溶剂中, 同时体系应具有合适的粘度(小于 30 mPa·s), 以保证打印顺利进行<sup>[38]</sup>。Derby 等<sup>[39-40]</sup>研究了混合时间、分散剂用量、固相含量以及研磨方法对 PZT 墨水打印性能的影响。发现墨水粘度与球磨时间、固相含量成反比。而加入分散剂可降低墨水粘度, 但其用量有一最优值(质量百分比 1%)。

LJP 仅适用于制备小型压电陶瓷构件, 由于墨水粘度低、保形性差, 无法设计支撑结构, 限制了其可打印构件的复杂性及结构可控性。

#### 1.2.4 墨水直写成型

墨水直写(Direct Ink Writing, DIW)技术是一种基于材料挤出成型的增材制造技术, 打印过程中配置好的陶瓷浆料通过直写喷头挤出并沉积到基板上, 这种喷头通常是由气体或机械装置驱动的针管<sup>[29]</sup>。DIW 设备相对简单, 在压电陶瓷增材制造中的应用也最为广泛。

DIW 所用浆料应具有良好的粘弹性, 以便在喷嘴的剪切作用下形成连续长丝, 并实现自支撑来维持完整的结构形状。武汉理工大学刘凯等<sup>[41]</sup>研究了分散剂种类及含量对浆料可打印性的影响规律, 揭示了烧结温度对 DIW 打印压电陶瓷微观组织及致密度的影响机制(图 4(a))。研究表明, 烧结温度较低时, 烧结件内部晶粒较小且存在无定形相, 随着烧

结温度升高, 烧结件内部晶界逐渐清晰, 进一步提高烧结温度则会引起晶粒的过度长大, 随后通过一系列优化步骤制备了图 4(b)所示木堆结构 PZT 压电陶瓷, 填充树脂后压电常数达 103 pC/N。Walton 等<sup>[42-43]</sup>则借助喷嘴的剪切作用实现了浆料内部填料的定向排列, 从而制备出具有织构的压电陶瓷。

由于 DIW 无法实现支撑设计, 故很少采用保形性差的水性浆料。为此, Renteria 等<sup>[44]</sup>开发了基于水性浆料的冷冻挤出 DIW 工艺及溶剂蒸发 DIW 工艺<sup>[45]</sup>, 成功实现了 BTO、PZT 压电陶瓷的成型, 并在后续工作中研究了粉末粒径、级配、喷嘴直径、打印速度等因素对成型质量的影响<sup>[46-47]</sup>, 制备了性能优异的压电陶瓷。

DIW 浆料固相含量高的特点使其可以打印出较为致密的坯体, 这有利于提高烧结件致密度以及制备具有大跨度、悬垂结构的压电陶瓷<sup>[48-49]</sup>, 但同时也会增大浆料中陶瓷颗粒沉降的倾向。Walton 等<sup>[43]</sup>的研究表明浆料的 pH 可以改变陶瓷颗粒表面的 Zeta 电位, Zeta 电位越大颗粒分散性越好, 浆料越稳定。Gadea 等<sup>[50]</sup>通过在浆料中添加甘油, 也有效提高了浆料的剪切稀化行为, 避免了 BTO 颗粒的快速沉降。

DIW 工艺简单, 设备成本低且灵活性较高, 是目前应用最多的压电陶瓷增材制造技术之一。但高固含量的浆料挤出难, 表面质量差, 分辨率低等问题仍需进一步解决。

### 1.3 基于块材的压电陶瓷增材制造技术

#### 1.3.1 熔融沉积成型

熔融沉积(Fused Deposition Modeling, FDM)是

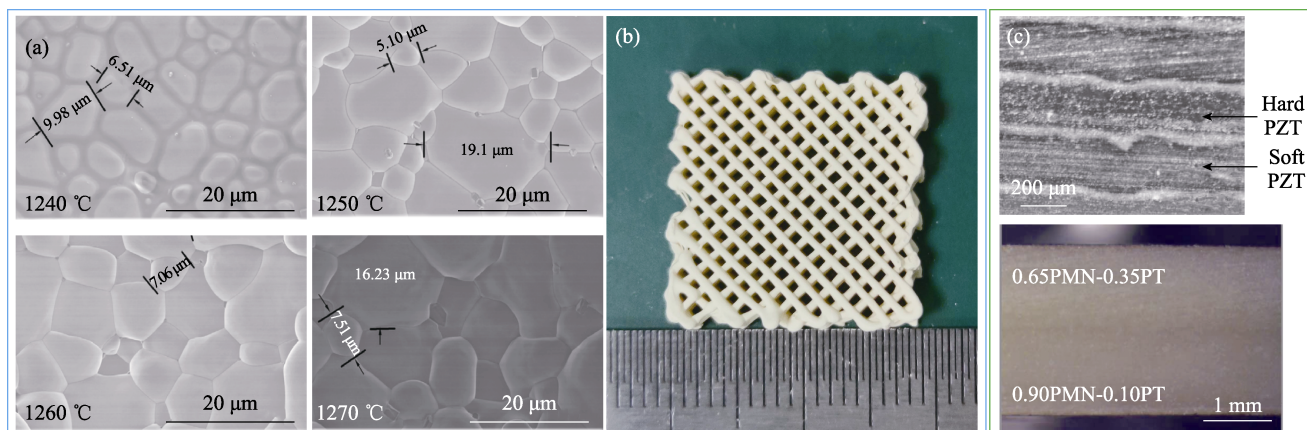


图 4 不同烧结温度下 PZT 陶瓷微观形貌照片(a)及墨水直写成型 PZT 陶瓷烧结件照片(b)<sup>[41]</sup>, 熔融沉积成型梯度压电陶瓷截面照片(c)<sup>[51-52]</sup>

Fig. 4 Micro-morphology images of the PZT ceramics sintered at different temperatures (a) and photos of sintered PZT ceramics fabricated by Direct Ink Writing (b)<sup>[41]</sup>, and cross-section image of gradient piezoelectric ceramics fabricated by Fused Deposition Modeling (c)<sup>[51-52]</sup>

增材制造技术中发展较早的工艺之一,将丝材在略高于熔点的环境温度下熔化成流体状,接着在计算机控制下逐步挤出并沉积到下方的载体上,进而逐层叠加成型<sup>[29]</sup>。

陶瓷材料熔点高,无法直接通过 FDM 工艺成型,常将陶瓷颗粒混入热塑性材料中制成丝材进行打印。相较于粉体及浆料,基于丝材的 FDM 技术更具灵活性,可实现多材料打印。Jafari 等开发了具有多喷头的 FDM 设备,打印并烧结得到了图 4(c)所示软、硬 PZT 交互堆叠的压电陶瓷<sup>[51]</sup>以及双组分 PMN-PT 压电陶瓷<sup>[52]</sup>。

FDM 设备成本低,但丝材制备过程复杂,目前采用 FDM 工艺制备压电陶瓷的研究较少。

### 1.3.2 薄材叠层成型

与 DLP 类似,薄材叠层成型(Laminated Object Manufacturing, LOM)也是一种由面到体的成型工艺,采用预先制备的陶瓷薄片作为原材料,利用激光切割设备将陶瓷薄片按照切片信息进行切割,随后具

有特定截面形状的陶瓷薄片被逐层堆叠在一起,相邻两层通过热压或黏结剂结合<sup>[29]</sup>。LOM 成型速度快,常用于制备一些简单的压电陶瓷零件。

由于分层厚度的限制,LOM 工艺的成型精度不高,且成型后的陶瓷零件外表面需要打磨、抛光等后处理。宏观的层合缺陷也易造成材料性能在平行与垂直制造方向上巨大的各向异性。因此其在压电陶瓷的成型上应用较少,仅 Pan 等<sup>[53]</sup>利用 LOM 制作出了一种 PZT 伸缩致动器。

近年来,压电陶瓷逐渐向微纳米尺度发展,FDM、LOM 工艺的成型分辨率和表面质量较低,限制了其在这一领域内的应用,这也是其鲜有报道的原因。

表 1 为各工艺制备的压电陶瓷主要性能结果的对比。综合来看,陶瓷材料抗热震性能差,激光增材制造加工中反复的热循环会在成型区域内形成较大的温度梯度(可达到  $10^3\sim 10^4$  K),从而引起成型材料的非均匀变形,内部产生大量裂纹、气孔等缺陷<sup>[54-55]</sup>,

表 1 增材制造压电陶瓷性能对比

Table 1 Comparison of properties of piezoceramics formed by additive manufacturing

Materials	Process	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Relative density/%	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	Relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ )	Dielectric loss (tan $\delta$ )	Ref.
BTO	SLS	—	97	—	1800	—	[7]
PZT	SLS	4	50.6	—	—	—	[12]
PZT	LENS	—	90	—	430	0.05	[14]
BTO	BJ	—	93-94	183	—	—	[18]
BTO	SLA	5.69	95	163	2762	0.016	[23]
BTO	DIW	5.13	85.24	204.61	2551	—	[44]
PZT	DIW	(7.21±0.06)	94.9	678	(4132±575)	(3.4±1%)	[45]
BTO	DIW	5.42	90	200	2200	—	[46]
BTO	DIW	—	89.97	350	2576	—	[47]
PLZT	DIW	—	98	481	1986	—	[48]
BCZT	DIW	—	93	100	1046	0.021	[49]
BTO	DIW	—	96	159	1900	—	[50]
BTO	BJ	2.21	37	113(Horizontal) 152.7(Vertical)	581.6(Horizontal) 698(Vertical)	—	[56]
KNN	SLA	4.32	96	—	1800-1900	0.2-0.3	[57]
PMN-PT	DLP	7.98	97.8	620	—	—	[58]
PZT	DLP	7	—	345	1390	0.021	[59]
KNN	DLP	4.09	92	170	2150	0.058	[60]
PZT-5H	DLP	7.35	96	600	2875	0.029	[61]
BTO	DLP	5.44	90	200	1965	0.017	[62]
PZT	IJP	—	(86±3)	—	190	0.05	[63]
BTO	DIW	3.93	65.3	200	4730	0.033	[64]
BTO	DIW	—	98	195	—	—	[65]
BTO	DIW	—	97.8	—	533	—	[66]
BTO	DIW	5.66	94	420	4380	0.02	[67]
PZT	FDM	7.7	—	664	3340	0.023	[68]

这也限制了该技术在压电陶瓷成型领域中的应用。相较之下, BJ、SLA、DLP、DIW、IJP 以及 FDM 等工艺采用聚合物作为黏结剂, 通过溶剂蒸发、光固化等方式实现陶瓷坯体的成型, 避免了激光等高能量的输入, 可以获得相对较好的成型质量。但另一方面, 紫外光的应用也限制了 SLA、DLP 的材料选择范围, 使其难以实现颜色深、吸光率大、对光散射性强的压电陶瓷的高性能制造。

与其他压电陶瓷增材制造技术相比, IJP、FDM 等通过材料挤出成型的工艺在尺寸精度、结构复杂性和高性能压电陶瓷材料的成型上仍显不足, 这是由于为保证材料的稳定挤出, 需严格控制所用浆料、熔丝等材料的流动性, 因此原料中压电陶瓷颗粒的含量就受到了限制, 而 DIW 由于供料系统采用气压或机械挤出的方式, 允许浆料具有更高的固相含量, 因此能够制备出性能更为优异的压电陶瓷。

压电陶瓷的性能与致密度密切相关, 当前针对压电陶瓷增材制造工艺的优化仍以获得高致密度成型件为目标, 目前已证实通过减小粉末粒径<sup>[49]</sup>、提高烧结温度<sup>[64]</sup>以及采用等静压<sup>[65]</sup>、凝胶渗透<sup>[69]</sup>等后处理工艺可以提高增材制造压电陶瓷的致密度, 制备出力学和电学性能更为优异的压电陶瓷。此外, 压电陶瓷电学性能也与晶粒尺寸和取向有关<sup>[42, 44]</sup>。针对压电陶瓷不同的应用需求, 合理选择原料、工艺及其后处理手段非常重要。

## 2 增材制造压电陶瓷应用现状

### 2.1 组织工程

由于压电陶瓷能够利用自身机电转换能力在一定程度上模仿生物体内生理活动, 如释放生物电信号、产生内源性电场以及外部电刺激等, 故可用于组织工程领域, 以调节细胞生理行为和促进骨组织修复, 以增材制造技术为基础的成型手段可大大提高植入物的形状可定制性、力学性能可编辑性等, 进而解决细胞依附、应力屏蔽等一系列临床问题。如图 5(a, b)所示, Polley 等<sup>[70]</sup>采用 BJ 技术制备了 BTO/HA 多孔压电陶瓷, 并发现不仅材料本身具有良好的生物相容性, 压电活性也能够有效促进细胞增殖分化, 且 BJ 坯体烧结后内部的多孔特征也增大了细胞吸附面积, 但烧结件强度较低, 尚没有实现临床应用。

### 2.2 水声探测

水声换能器作为一种可在水下实现声能与机械能转换的传感器, 被广泛用于军事侦察、近岸防卫、

深海勘探等水下探测领域。水声换能器应具有较高的静水压优值, 以获得良好的信噪比及声匹配性能, 这可通过在压电陶瓷内部引入低介电常数第二相(如气相、聚合物相)实现, 但会降低材料力学性能, 进而影响器件的工作稳定性及寿命。增材制造技术的高成型自由度允许设计者采用如桁架结构<sup>[32]</sup>、木堆结构<sup>[41]</sup>、极小曲面结构<sup>[71-72]</sup>等兼具高力学性能和低介电常数的结构设计策略, 以实现换能器件力、电性能间的解耦。武汉理工大学刘凯等<sup>[32]</sup>采用浸渍方法将 DLP 打印烧结的多孔压电陶瓷制备成压电复合材料(图 5(c)), 并封装成水听器, 随后利用自主搭建的测试装置对其水声性能进行了测试, 发现其可以对不同频率的激励声源产生较高分辨率的电压响应(图 5(d))。此外, 增材制造技术在制备宽带水声换能器<sup>[34, 60, 73]</sup>上也表现出了巨大潜力, 为应对近年来飞速发展的水下无人设备提供了便利。

### 2.3 超声成像

压电陶瓷材料也常被制成换能器, 并作为超声成像设备用于工业、医疗等领域。为使超声探头获得良好的成像性能, 需要采用具有高灵敏度和宽带的压电元件。相较于块体压电陶瓷而言, 将压电陶瓷与聚合物按一定比例和空间结构复合形成的压电复合材料在这方面表现更好, 但传统工艺难以制备高连通性压电复合材料。增材制造技术则可以突破传统工艺限制, 为制作高性能超声成像设备提供可能, 同时提升结构设计自由度也极大拓展了相关器件的功能, 如 Chen 等<sup>[74]</sup>采用 DLP 工艺制备了一种凹形压电陶瓷片 (Concaved-shape Piezoelectric Element, CPE), 将其封装成超声成像探头, 可实现对猪眼内部结构的聚焦成像, 显著提高了设备的功能性和集成化水平(图 5(e-g))。

### 2.4 通讯传感

压电陶瓷的正压电效应通常也被用于压力传感, 相较于电阻、电容等外源型传感器件, 压电传感器无需外部电源, 具有响应速度快, 线性度高等优势。实际应用中发现增大压电材料在机械激励下的响应电压可以提高传感器件灵敏度, 为达到这一目的, 目前常用的设计方法是增大器件在载荷作用下的变形及其压电电压常数  $g_{ij}$ <sup>[1]</sup>。部分学者研究了增材制造技术产生的层缺陷及压电复合材料结构对上述性能的影响。如 Chavez 等<sup>[59]</sup>发现, 采用 BJ 技术打印的 BTO 陶瓷内部, 由于平行建造方向上的层间缺陷阻碍了应力的传递, 故在相同载荷作用下, 相较于平行建造方向, 垂直建造方向上输出电压更高; Zeng 等<sup>[31]</sup>制备的蜂窝状 BTO/环氧树脂复合材料的输出电压比



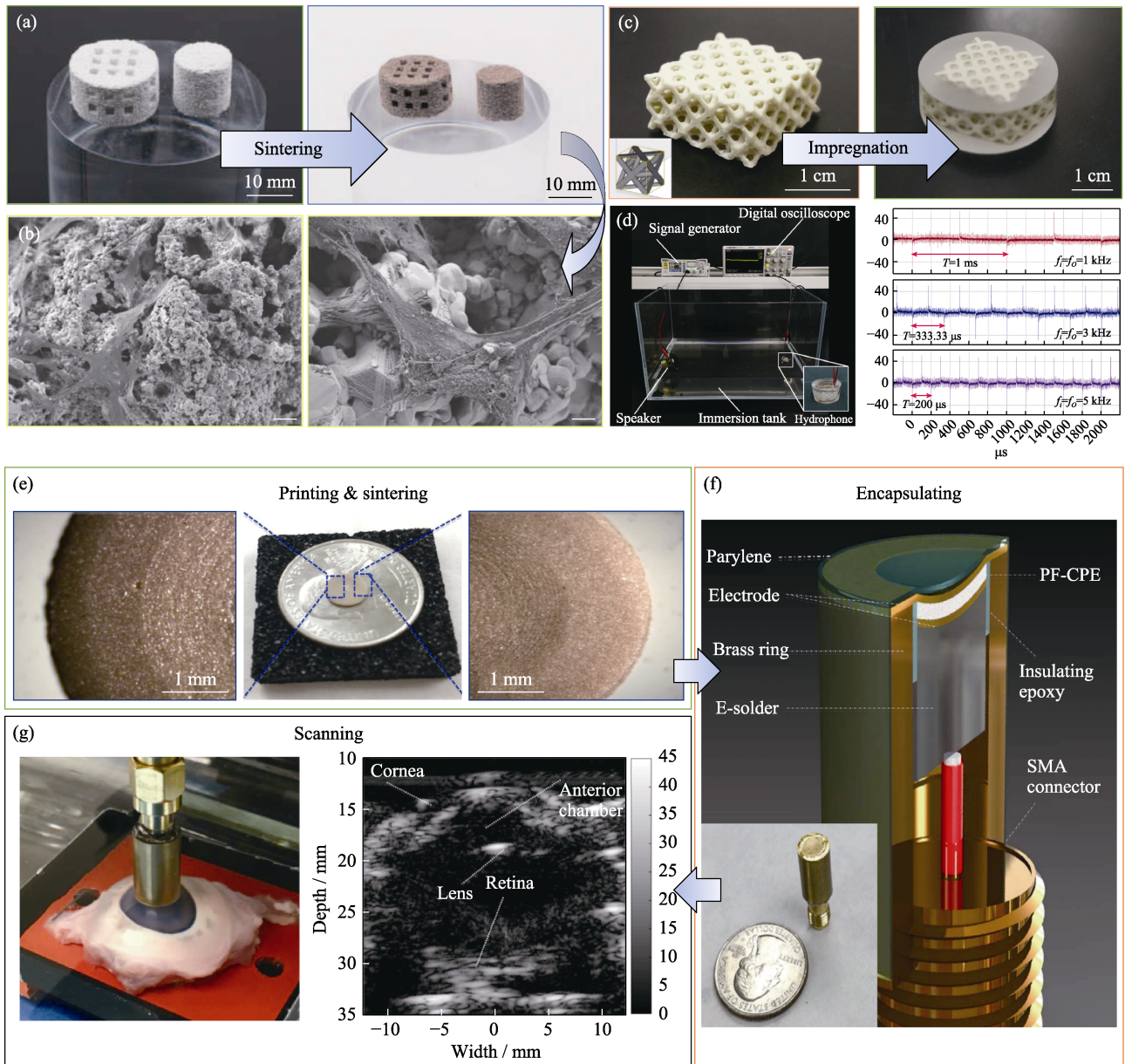


图 5 黏结剂喷射成型 BTO/HA 压电陶瓷(a)及 MC3T3-E1 细胞 24 h 体外培养结果显微照片(b)<sup>[70]</sup>, 数字光处理成型压电陶瓷照片及其压电复合材料(c), 水声测试装置及不同声激励频率下水听器的输出电压(d)<sup>[32]</sup>, 数字光处理成型 CPE 样品照片(e)及其封装的超声扫描设备(f)和猪眼超声成像结果(g)<sup>[74]</sup>

Fig. 5 Photos of BTO/HA piezoelectric ceramics fabricated by Binder Jetting (a) and SEM images of the sample after 24 h MC3T3-E1 cells incubation (b)<sup>[70]</sup>, piezoelectric ceramics and piezoelectric composite materials fabricated by Digital Light Processing (c), the underwater acoustic testing device and the output voltage of the hydrophone under different acoustic excitation frequencies (d)<sup>[32]</sup>, the photo of CPE sample (e) and the packaged ultrasound scanning equipment (f), and pig eye ultrasound imaging results (g)<sup>[74]</sup>

纯 BTO 陶瓷高两倍, 将其封装成换能器(图 6), 能够实现良好的声传感。

### 3 未来展望

本文从工艺特点及应用现状等角度出发, 详细介绍了增材制造压电陶瓷的发展现状。增材制造技术突破了传统工艺在制备复杂结构压电陶瓷材料时需要模具、成型精度低且工艺可控性差的限制, 实

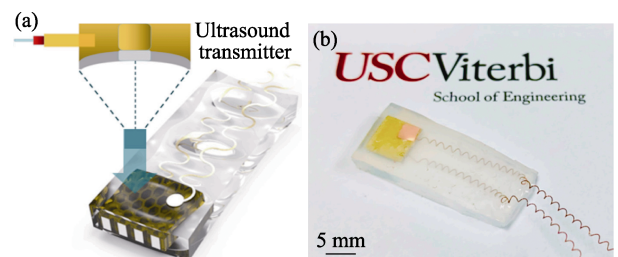


图 6 压电传感器示意图(a)及照片(b)<sup>[31]</sup>  
Fig. 6 Schematic (a) and picture (b) of piezoelectric sensor device<sup>[31]</sup>

现了材料功能的最大化,满足了高端装备对压电陶瓷结构复杂化的发展需求。但当下压电陶瓷增材制造技术仍存在着诸多问题和挑战,也是该领域未来的发展方向。

1)从性能角度看,增材制造压电陶瓷的性能总体仍低于传统工艺制备的压电陶瓷材料,这主要是受成型件致密度和晶粒尺寸等因素的影响。通过采用额外的后处理手段,如等静压、溶胶渗透等可以提高致密度。而晶粒的细化除可对烧结制度进行优化外,还可通过使用纳米粉体来实现,但这会对原料中粉体的分散性产生一定影响,故需对粉体改性方法、分散剂等进一步研究。此外,相较于元素掺杂以及织构化等传统方法,增材制造技术在成型复杂结构件上的优势使得我们可以借助结构设计来制备具有特殊功能的压电陶瓷,例如可以使其获得具有各向异性的压电性能。

2)从工艺角度看,不同增材制造技术对原料性能的要求有较大差异,为丰富增材制造压电陶瓷原料种类,扩大工艺适用范围,提高成型效率和质量,缩短研发周期,需针对不同工艺建立相应的成型参数选择方法。这就要求我们进一步建立材料性质与成型工艺参数间的关系,构建完善的增材制造压电陶瓷材料与工艺数据库。此外,压电陶瓷增材制造在成型过程监测方面还没有较好的方法,在这方面可以借鉴聚合物和金属增材制造的监测技术,包括喷嘴压力监控<sup>[75]</sup>、温度传感<sup>[76]</sup>和形变分析<sup>[77]</sup>等。

3)从应用角度看,增材制造技术在压电陶瓷成型中的应用,突破了传统制造工艺难以成型复杂结构压电陶瓷的局限,促使压电陶瓷由过去“制造决定设计”向未来“设计决定制造”转变,大大提升了压电陶瓷的可设计性。但要实现增材制造压电陶瓷及器件的发展,仍需进一步建立以功能应用为导向的设计方法,这需要我们深入了解压电陶瓷材料-结构-功能间的关系。而更复杂的结构也要求科研人员开发新的压电陶瓷材料性能预测和设计方法,例如桁架、TPMS 等周期性结构计算困难,需要建立相应的材料等效模型、多尺度联合仿真等技术。

## 参考文献:

- [1] HOOPER T E, ROSCOW J I, MATHIESON A, *et al.* High voltage coefficient piezoelectric materials and their applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(13)**: 6115–6129.
- [2] WASTON B H, BROVA MI J, FANTON M, *et al.* Textured Mn-doped PIN-PMN-PT ceramics: harnessing intrinsic piezoelectricity for high-power transducer applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(2)**: 1270–1279.
- [3] JIA H R, YANG S, ZHU W T, *et al.* Improved piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  textured ferroelectric ceramics via Sm-doping method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **881(10)**: 160666.
- [4] LÜ N, ZHONG C, WANG L K. Bending vibration characteristics of the piezoelectric composite double laminated vibrator. *Ceramics International*, 2021, **47(22)**: 31259–31267.
- [5] CHEN A N, LI M, WU J M, *et al.* Enhancement mechanism of mechanical performance of highly porous mullite ceramics with bimodal pore structures prepared by selective laser sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **776**: 486–494.
- [6] DONG Y, JIANG H Y, CHEN A N, *et al.* Near-zero-shrinkage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic foams with coral-like and hollow-sphere structures via selective laser sintering and reaction bonding. *Journal of European Ceramic Society*, 2021, **41(16)**: 239–246.
- [7] ZHANG X, WANG F, WU Z P, *et al.* Direct selective laser sintering of hexagonal barium titanate ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 2021, **104**: 1271–1280.
- [8] LIU K, SHI Y S, LI C H, *et al.* Indirect selective laser sintering of epoxy resin- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic powders combined with cold isostatic pressing. *Ceramics International*, 2014, **40(5)**: 7099–7106.
- [9] SHI Y S, LIU K, LI C H, *et al.* Additive manufacturing of zirconia parts via selective laser sintering combined with cold isostatic pressing. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, **50(21)**: 118–123.
- [10] LIU K, SUN H J, SHI Y S, *et al.* Research on selective laser sintering of kaolin-epoxy resin ceramic powders combined with cold isostatic pressing and sintering. *Ceramics International*, 2016, **42(9)**: 10711–10718.
- [11] LIU K, WU T, BOURELL D L, *et al.* Laser additive manufacturing and homogeneous densification of complicated shape SiC ceramic parts. *Ceramics International*, 2018, **44(17)**: 21067–21075.
- [12] KOVSKY I, MOROZOV Y, KUZNETSOV M. Layering fabrication, structure, and electromagnetic properties of perovskite phases by hybrid process: self-propagated high-temperature synthesis and selective laser sintering. *Phase Transitions*, 2013, **86(11)**: 1085–1093.
- [13] KUZNETSOV M, SHISHKOVSKY I, MOROZOV Y, *et al.* Design of three-dimensional functional articles via layer-by-layer laser sintering of exothermic powder mixtures. *Advanced Manufacturing Processes*, 2008, **23(6)**: 571–578.
- [14] BERNARD S A, BALLA V K, BOSE S, *et al.* Direct laser processing of bulk lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science & Engineering B*, 2010, **172(1)**: 85–88.
- [15] DINI F, GHAFARI S A, JAFAR J, *et al.* A review of binder jet process parameters; powder, binder, printing and sintering condition. *Metal Powder Report*, 2019, **75(2)**: 95–100.
- [16] LV X Y, YE F, CHENG L F, *et al.* Binder jetting of ceramics: powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment. *Ceramics International*, 2019, **45(10)**: 12609–12624.
- [17] GAYTAN S M, CADENA M A, KARIM H, *et al.* Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing techno-

- logy. *Ceramics International*, 2015, **41(5)**: 6610–6619.
- [18] SUFIAROV V, KANTYUKOV A, POPOVICH A, *et al.* Structure and properties of barium titanate lead-free piezoceramic manufactured by binder jetting process. *Materials*, 2021, **14(16)**: 4419.
- [19] SCHULT M, BUCKOW E, SEITZ H. Experimental studies on 3D printing of barium titanate ceramics for medical applications. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 2016, **2(1)**: 95–99.
- [20] ZHANG X, WU X, SHI J. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, **9(4)**: 9029–9048.
- [21] LAYANI M, WANG X F, MAGDASSI S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization. *Advanced Materials*, 2018, **30(41)**: 1706344.
- [22] ZAKERI S, VIPPOLA M, LEVANEN E. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography. *Additive Manufacturing*, 2020, **35**: 101177.
- [23] WANG W, SUN J X, GUO B B, *et al.* Fabrication of piezoelectric nano-ceramics via stereolithography of low viscous and non-aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(3)**: 682–688.
- [24] CHA J M, LEE J W, BAE B, *et al.* Fabrication and characterization of PZT suspensions for stereolithography based on 3D printing. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2019, **56(4)**: 360–364.
- [25] DUFAUD O, GALL H L, CORBEL S. Stereolithography of lead zirconate titanate ceramics for MEMS applications. *Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering*, 2003, **5116**: 28–37.
- [26] DUFAUD O, MARCHAL P, CORBEL S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(13)**: 2081–2092.
- [27] DUFAUD O, CORBEL S. Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **92**: 55–62.
- [28] SUN C, ZHANG X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography. *Sensors & Actuators A Physical*, 2002, **101(3)**: 364–370.
- [29] SMIRNOV A, CHUGUNOV S, KHOLODKOVA A, *et al.* Progress and challenges of 3D-printing technologies in the manufacturing of piezoceramics. *Ceramics International*, 2021, **47(8)**: 10478–10511.
- [30] LIN L F, WU H D, XU Y R, *et al.* Fabrication of dense aluminum nitride ceramics via digital light processing-based stereolithography. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **249**: 122969.
- [31] ZENG Y S, JIANG L M, SUN Y Z, *et al.* 3D-printing piezoelectric composite with honeycomb structure for ultrasonic devices. *Micromachines*, 2020, **11(8)**: 713.
- [32] LIU K, ZHOU C Y, HU J M, *et al.* Fabrication of barium titanate ceramics via digital light processing 3D printing by using high refractive index monomer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(12)**: 5909–5917.
- [33] CHEN Z Y, JIANG Q G, SONG X, *et al.* Piezoelectric Array for Transducer Application Using Additive Manufacturing. 2017 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), Washington, 2017.
- [34] SONG X, CHEN Z Y, LEI L W, *et al.* Piezoelectric component fabrication using projection-based stereolithography of barium titanate ceramic suspensions. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, **23(1)**: 44–53.
- [35] ROSENAL T, MIZRAHI S, KAMYSHNY A, *et al.* Particle-free compositions for printing dense 3D ceramic structures by digital light processing. *Virtual and Physical Prototyping*, 2021, **16(3)**: 255–266.
- [36] NOGUERA R, LEJEUNE M, CHARTIER T. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(12)**: 2055–2059.
- [37] LEJEUNE M, CHARTIER T, DOSSOU-YOVO C, *et al.* Ink-jet printing of ceramic micro-pillar arrays. *Journal European Ceramic Society*, 2009, **29**: 905–911.
- [38] LEE D H, DERBY B. Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24(6)**: 1069–1072.
- [39] DERBY B, LEE D H, WANG T, *et al.* Development of PZT suspensions for ceramic ink-jet printing. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 2003, **758**: 113–118.
- [40] WANG T M, DERBY B. Ink-jet printing and sintering of PZT. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(8)**: 2053–2058.
- [41] LIU K, ZHANG Q Q, ZHOU C Y, *et al.* 4D printing of lead zirconate titanate piezoelectric composites transducer based on direct ink writing. *Frontiers in Materials*, 2021, **8**: 659441.
- [42] WALTON R L, BROVA M J, WASTON B H, *et al.* Direct writing of textured ceramics using anisotropic nozzles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **41(3)**: 1945–1953.
- [43] WALTON R L, FANTON M A, MEYER R J, *et al.* Dispersion and rheology for direct writing lead-based piezoelectric ceramic pastes with anisotropic template particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(11)**: 6157–6168.
- [44] RENTERIA A, DIAZ J A, HE B T, *et al.* Particle size influence on material properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated using freeze-form extrusion 3D printing. *Materials Research Express*, 2019, **6(11)**: 115211.
- [45] HALL S E, REGIS J E, RENTERIA A, *et al.* Paste extrusion 3D printing and characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47**: 22042–22048.
- [46] RENTERIA A, FONTES H, DIAZ J A, *et al.* Optimization of 3D printing parameters for BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics through design of experiments. *Materials Research Express*, 2019, **6(8)**: 085706.
- [47] RENTERIA A, GARCIA L F, BALCORTA V H, *et al.* Influence of bimodal particle distribution on material properties of BaTiO<sub>3</sub> fabricated by paste extrusion 3D printing. *Ceramics International*, 2021, **47(13)**: 18477–18486.
- [48] LI Y Y, LI L T, LI B. Direct ink writing of 3–3 piezoelectric composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **620**: 125–128.
- [49] NAN B, OLHERO S, PINHO R, *et al.* Direct ink writing of macro-



- porous lead-free piezoelectric  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(6)**: 3191–3203.
- [50] GADEA C, SPELTA T, SIMONSEN S B, *et al.* Hybrid inks for 3D printing of tall  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics. *Open Ceramics*, 2021, **6**: 100110.
- [51] JAFARI M A, HAN W, MOHAMMADI F, *et al.* A novel system for fused deposition of advanced multiple ceramics. *Rapid Prototyping Journal*, 2000, **6(3)**: 161–175.
- [52] HALL A, ALLAHVERDI M, AKDOGAN E K, *et al.* Piezoelectric/electrostrictive multimaterial PMN-PT monomorph actuators. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(12)**: 2991–2997.
- [53] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 661–687.
- [54] MIAO K, ZHOU H, GAO Y P, *et al.* Laser powder-bed-fusion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reinforced  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  composites: processing, mechanical properties and strengthening mechanisms. *Materials Science & Engineering A*, 2021, **825**: 141874.
- [55] LU Z L, CAO J W, SONG Z Q, *et al.* Research progress of ceramic matrix composite parts based on additive manufacturing technology. *Virtual and Physical Prototyping*, 2019, **14(4)**: 333–348.
- [56] CHAVEZ L A, WILBURN B R, LBAVE P, *et al.* Fabrication and characterization of 3D printing induced orthotropic functional ceramics. *Smart Materials and Structures*, 2019, **28(12)**: 125007.
- [57] ZHANG L, WANG T, SUN J X, *et al.* A study of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics processed by additive manufacturing. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 2020, **5(4)**: 2050011.
- [58] WOODWARD D I, PURSSELL C P, BILLSON D R, *et al.* Additively-manufactured piezoelectric devices. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 2015, **212(10)**: 2017–2113.
- [59] CHEN Y, BAO X L, WONG C M, *et al.* PZT ceramics fabricated based on stereolithography for an ultrasound transducer array application. *Ceramics International*, 2018, **44(18)**: 22725–22730.
- [60] CHEN W C, WANG F F, YAN K, *et al.* Micro-stereolithography of KNN-based lead-free piezoceramics. *Ceramics International*, 2019, **45(4)**: 4880–4885.
- [61] ZHANG Y H, CHEN W C, WU D W. Geometric deformation prediction and compensation for micro-stereolithography of piezoceramic. *Electronic Components and Materials*, 2019, **38(4)**: 77–82.
- [62] SOTOV A, KANTYUKOV A, POPOVICH A, *et al.* LCD-SLA 3D printing of  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47(21)**: 30358–30366.
- [63] KUSCER D, DRNOVSEK S, LEVASSORT F. Inkjet-printing-derived lead-zirconate-titanate-based thick films for printed electronics. *Materials & Design*, 2021, **198(8)**: 109324.
- [64] KIM H, RENTERIA-MARQUEZ A, ISLAM M D, *et al.* Fabrication of bulk piezoelectric and dielectric  $\text{BaTiO}_3$  ceramics using paste extrusion 3D printing technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(6)**: 3685–3694.
- [65] LORENZ M, MARTIN A, WEBBER K G, *et al.* Electromechanical properties of robocasted barium titanate ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 2020, **22(9)**: 2000325.
- [66] RSOENTAL T, MAGDASSI S. A new approach to 3D printing dense ceramics by ceramic precursor binders. *Advanced Engineering Materials*, 2019, **21(10)**: 1900604.
- [67] WEI X X, LIU Y H, ZHAO D J, *et al.* 3D printing of piezoelectric barium titanate with high density from milled powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(15)**: 5423–5430.
- [68] LOUS G M, CORNEJO I A, MCNULTY T F, *et al.* Fabrication of piezoelectric ceramic/polymer composite transducers using fused deposition of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(1)**: 124–128.
- [69] CHABOK H, ZHOU C, CHEN Y, *et al.* Ultrasound Transducer Array Fabrication Based on Additive Manufacturing of Piezocomposites. Proceedings of the ASME/ISCIE 2012 International Symposium on Flexible Automation, St. Louis, 2012: 433.
- [70] POLLEY C, DISTLER T, DETSCH R, *et al.* 3D printing of piezoelectric barium titanate-hydroxyapatite scaffolds with interconnected porosity for bone tissue engineering. *Materials*, 2020, **13(7)**: 1773.
- [71] XU H, XIE Y M, ZHOU S W, *et al.* Piezoelectric properties of triply periodic minimum surface structures. *Composites Science and Technology*, 2020, **200**: 108417.
- [72] SONG X, HE L, YANG W H, *et al.* Additive manufacturing of bi-continuous piezocomposites with triply periodic phase interfaces for combined flexibility and piezoelectricity. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2019, **141**: 111004.
- [73] CHENG J, CHEN Y, WU J W, *et al.* 3D printing of  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics for a focused ultrasonic array. *Sensors*, 2019, **19(19)**: 4078.
- [74] CHEN Z Y, SONG X, LEI L W, *et al.* 3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing. *Nano Energy*, 2016, **27**: 78–86.
- [75] ANDEREGG D A, BRYANT H A, RUFFIN D C, *et al.* In-situ monitoring of polymer flow temperature and pressure in extrusion based additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2019, **26**: 76–83.
- [76] CLIJSTERS S, CRAEGHS T, BULS S, *et al.* In situ quality control of the selective laser melting process using a high-speed, real-time melt pool monitoring system. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2014, **75**: 1089–1101.
- [77] FANG T, JAFARI M A, DANFORTH S C, *et al.* Signature analysis and defect detection in layered manufacturing of ceramic sensors and actuators. *Machine Vision and Applications*, 2003, **15**: 63–75.