

生物玻璃陶瓷骨支架的光固化成形工艺 与过固化研究

杨蒙蒙^{1,2}, 伍言龙^{2,3}, 许燕¹, 陈旭³, 刘亚雄², 周建平¹

(1. 新疆大学机械工程学院, 830017, 乌鲁木齐; 2. 季华实验室, 528200, 广东佛山;

3. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对光固化技术制备生物玻璃陶瓷多孔骨支架中因光散射、光叠加等原因导致内孔扩散的过固化问题, 提出从“孔-面-体”3个层面来探究样件成形过程中过固化现象与工艺参数间关系的方法, 并逆向建立克服过固化提高精度的多孔补偿模型。首先, 采用激光共聚焦测量了骨支架中单孔在不同曝光时间和石墨浓度下的过固化值与固化深度; 其次, 在骨支架的面结构中采用光学影像测量仪分析了不同面孔隙率和孔隙形状下的过固化值与固化深度; 然后, 使用场发射扫描电镜表征了重叠层厚对骨支架整体结构中固化特性的影响; 最后, 通过控制骨支架的多孔尺寸, 建立过固化逆向补偿模型并制备了与模型孔径相差不大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的多孔样件。采用所制备的多孔支架样件进行实验验证, 结果表明: 单孔结构中, 过固化值和固化深度均随曝光时间的对数增加而线性增加, 随石墨浓度增加而减小; 在单层面结构中, 过固化值和固化深度均随孔隙率的增大线性减小, 孔隙形状对固化深度无明显影响; 在体结构中, 随重叠层厚的增加, 样件过固化程度增加, 叠加层厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 为适宜分层; 在相同曝光时间和石墨浓度下, 过固化从孔结构-面结构-体结构过程中逐渐增加, 且孔和面结构的过固化程度显著大于体结构。该方法可为高精度多孔骨支架的制备提供一种新思路。

关键词: 生物玻璃陶瓷; 多孔骨支架; 光固化技术; 过固化; 补偿模型

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202209016 **文章编号:** 0253-987X(2022)09-0151-09



OSID 码

Forming Process and Overcure of Bioglass Ceramic Bone Scaffold by Photocuring Technology

YANG Mengmeng^{1,2}, WU Yanlong^{2,3}, XU Yan¹, CHEN Xu³, LIU Yaxiong², ZHOU Jianping¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. Ji Hua Laboratory, Foshan,

Guangdong 528200, China; 3. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To solve the problem of overcure caused by light scattering light superposition and others in production of bioglass ceramic porous bone scaffolds by using photocuring technology, a method based on the three levels of “pore-layer-volume” is proposed to explore the relationship between the overcure and process parameters in the forming process of such a scaffold. Moreover, a porous compensation model is established reversely to overcome overcure and improve accuracy. Firstly, the overcure value and curing depth of a single pore in the scaffold under different exposure time and graphite concentration are measured by laser confocal

收稿日期: 2022-03-25。 作者简介: 杨蒙蒙(1997—), 女, 硕士生; 周建平(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52075421); 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020B1515130002); 季华实验室建设资助项目。

网络出版时间: 2022-05-23

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220523.1008.002.html>

microscopy. Secondly, the overcure value and curing depth under different monolayer porosity and pore geometries are analyzed by optical image measuring instrument in the monolayer structure of the scaffold. Thirdly, the influence of overlapping layer thickness on the curing behaviour is characterized by field emission scanning electron microscopy in the volume structure. Finally, an overcure reverse compensation model is established by controlling the porous size of the scaffold, and a porous test sample with a diameter error less than $5\text{ }\mu\text{m}$ is produced. The prepared porous scaffolds are used for experimental verification. The results show that the overcure value and the curing depth linearly increase with the logarithmic increase of the exposure time but decrease with the increase of the graphite concentration in the single-pore structure, the overcure value and the curing depth linearly decrease with the increase of the monolayer porosity, and the pore geometries have no obvious influence on the curing depth in the monolayer structure, the overcure degree increases with the increase of overlapping layer thickness, and a thickness of $10\text{ }\mu\text{m}$ can be suitable for forming in the volume structure. When both the exposure time and the graphite concentration are the same, the overcure gradually increases for the single-pore structure, the layer structure and the volume structure, and the overcure degree in the formation of the pore structure and the layer structure is significantly greater than that of the volume structure. The proposed method can provide a new idea for the preparation of high-precision porous bone scaffold

Keywords: bioglass ceramic; porous bone scaffold; photocuring technology; overcure; compensation model

陶瓷因其优异的机械强度、耐腐蚀性、耐磨损性等性能,在生物医学、航空航天、电工电子等诸多领域得到广泛应用^[1-4]。生物玻璃陶瓷作为兼具生物活性和生物相容性的陶瓷材料,在骨支架修复领域极具应用前景。随着科学进步的不断发展,对生物玻璃陶瓷骨支架的结构复杂性也提出了更高的要求。然而,粉末压制法、气体发泡法、冷冻干燥法和溶胶-凝胶法等^[5-6]传统的陶瓷成形方法大多需要事先准备模具,制造周期长,难以满足对个性化、高精度多孔结构骨支架的需求^[7]。

随着3D打印在陶瓷材料中的不断应用,能够快速制备多孔结构陶瓷样件的数字光处理技术(DLP)发挥着越来越重要的作用,并已广泛应用于生物医学和航空航天工业等领域^[6,8-12]。与选择性激光烧结和直写技术等相比,DLP在制备多孔陶瓷支架上具有更高的成形精度和结构可控性,但在制造过程中由于光散射、光叠加等因素造成支架的过固化问题仍难以解决^[13-14]。Lasgorceix等^[15]和Hua等^[16]的研究表明,由于陶瓷浆料中光散射效应的存在,在陶瓷浆料固化过程中难以实现微孔结构的完整精确成形。Park等^[17]的研究表明,因光叠加引起的光强分布不均匀将影响成形件的精度。Limaye等^[18]建立了纯树脂光累积固化模型,表明当

前固化层在固化过程中会对已固化层产生影响。因此,控制并减小光固化过程中产生过固化的问题是DLP制备高精度多孔支架的一大难点。近年来,DLP成形精度的研究主要集中在陶瓷浆料添加辅助剂或改变陶瓷颗粒表面光学特性来优化陶瓷浆料对紫外光的吸收和散射效应^[19-21],鲜有学者考虑不同截面特性下光叠加效应及分层过程中叠加层厚对成形精度的影响,且对陶瓷成形过程中过固化现象系统性的研究鲜有报道。

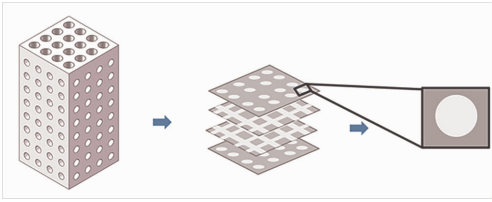
本文提出基于“孔-面-体”3个层面对生物玻璃陶瓷成形工艺和过固化现象进行分析,制备了多种石墨浓度的生物陶瓷浆料,探讨了“孔-面-体”3者的光固化特性,分析了“孔-面-体”3个层面分别产生过固化的原因,并提出了多孔结构横向补偿模型。

1 材料与方法

1.1 研究方案

本研究通过对多孔体结构样件的构成进行逆向分析,如图1所示,多个不同截面的面结构形成体,且截面的面孔隙率变化曲线如图2所示,面又可视为多个不同形状的孔结构的组合。因此,本研究通过探究“孔-面-体”3个层面的固化特性和过固化现象,分析引起过固化的原因并建立横向补偿模型,以

达到控制多孔件精度的目的。



(a)体结构 (b)面结构 (c)孔结构

图 1 多孔样件逆向制备过程

Fig. 1 Reverse preparation of porous sample

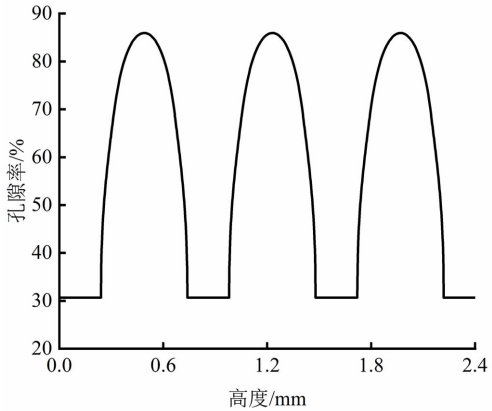


图 2 体结构高度与面孔隙率关系

Fig. 2 The relationship between height and porosity of the volume structure

1.2 AP 40 mod 生物玻璃陶瓷浆料的制备

采用德国联邦材料研究与检测研究所提供的生物玻璃陶瓷 AP 40 mod($D_{50}=19.88\text{ }\mu\text{m}$)作为粉体,其占陶瓷浆料的体积分数为 40%。采用 3 羟甲基丙烷 3 丙烯酸酯(TMPTA)和 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)构成树脂溶液,体积比为 1:1。采用迪高 685(TEGO 685)作为分散剂稳定分散粉体颗粒并有效降低陶瓷浆料的浓度,其占粉体的质量分数为 2.5%。采用双 2,4,6-3 甲基苯甲酰苯基氧化膦(819)作为光引发剂,引发单体间的光聚合反应,其占树脂混合溶液的质量分数为 2%。采用占树脂混合溶液不同质量分数($w_G=0\%$, 0.3%, 0.6%)的石墨作为改善精度的添加剂^[22]。将树脂溶液、陶瓷粉体、分散剂、光引发剂和 3 种含量的石墨分别混合并在球磨机中以 800 r/min 的速度球磨 8 h,不同石墨浓度的陶瓷浆料制备完成。

1.3 样件的制备与表征

单孔结构、单层面结构和体结构样件使用 DLP 打印机(XMAKER,中国)进行制备。将预先设计好的单孔和单层模型导入打印机中,然后使用少量浆

料均匀涂抹于载玻片上,并放置于透明亚克力板上,待完成一次完整的单层打印过程后取下,取下后使用乙醇溶液将未固化的浆料清洗干净。

单孔结构样件的模型内孔直径 500 μm ,外圈直径 700 μm 。曝光时间分别选取 3.0 s、3.5 s、4.0 s、4.5 s、5.0 s、6.0 s 和 8.0 s。采用激光扫描共聚焦显微镜(OLS4000,日本)观察并测量单孔结构样件在 3 种石墨浓度下和不同曝光时间的过固化值和固化深度,过固化值和固化深度均使用 Beer-Lambert 定律进行拟合^[20,22-24]。以三维模型半径尺寸与成形件半径尺寸之差衡量过固化值。

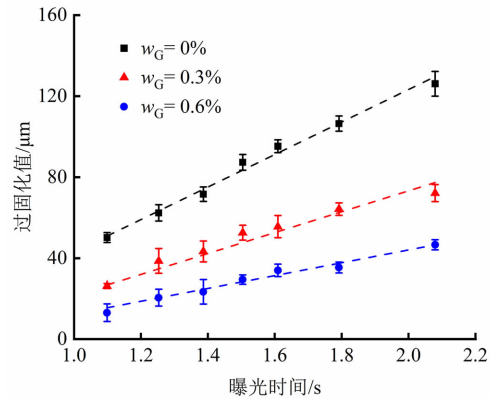
单层面结构样件的设计尺寸为 3.2 mm $\times$ 3.2 mm,曝光时间为 4.0 s。研究面孔隙率对固化特性影响采用直径为 500 μm 的圆孔,单层面结构样件的面孔隙率分别为 0%、1.92%、7.67%、17.25%、30.66%、47.91%和 68.99%。研究面孔隙形状对固化特性的影响采用内孔形状依次为圆(直径 500 μm)、正方形(边长 440 μm)和正三角形(边长 670 μm)的单层面结构样件,内孔的面积基本一致,面孔隙率约为 30%。采用光学影像测量仪(三丰,日本)测量和分析固化后的样件孔结构过固化值,采用测厚仪(三量,中国)测量固化深度。

将浆料倒入光固化打印设备的料槽中,选用 4.0 s 的曝光时间进行体结构样件的制备。三向连通的多孔三维样件,孔设计尺寸为 500 μm ,面孔隙率随高度变化,曲线如图 2 所示,其中面孔隙率最小为 30.66%,最大为 85.94%。采用场发射扫描电子显微镜(SU-8010,日本)观察和分析陶瓷支架素坯层与层粘结情况和横向孔尺寸。

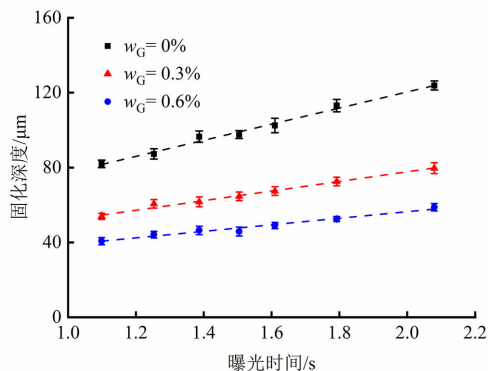
2 结果与讨论

2.1 曝光时间和石墨浓度对单孔结构固化特性影响

图 3 为 3 种石墨浓度浆料孔样件的过固化值和



(a)曝光时间与过固化值的关系



(b) 曝光时间与固化深度的关系

图3 不同石墨浓度下曝光时间对数与过固化值和固化深度的关系曲线

Fig. 3 Overcure value and curing depth of the logarithm of exposure time with different graphite concentrations

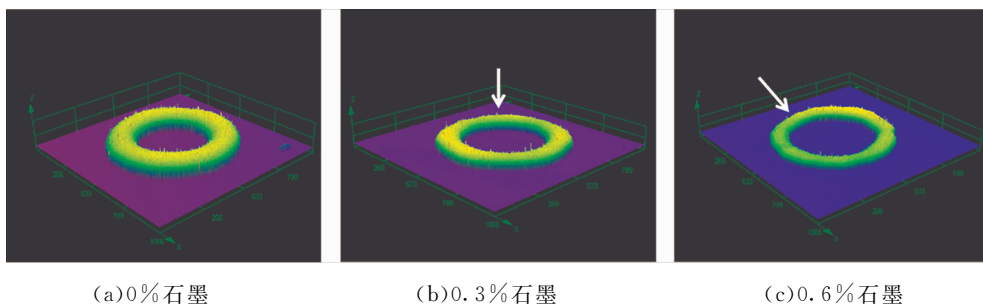


图4 曝光时间 4.0 s 下不同石墨含量单孔样件的三维形貌

Fig. 4 Three-dimensional topography of single-pore sample with different concentrations graphite at 4.0 s exposure time

质量分数从 0% 增加至 0.6%，单孔样件的过固化值从 $(71.56 \pm 3.57) \mu\text{m}$ 减小至 $(23.38 \pm 6.08) \mu\text{m}$ 。

由此可知，同一固化参数下单孔样件的过固化值和固化深度随石墨浓度的增加而显著降低，表明石墨对构建高精度样件具有调控作用。对单孔结构而言，引起过固化的主要原因是陶瓷颗粒作用下紫外光或可见光在陶瓷浆料中的散射^[15,25-26]。由于光散射的作用，引起孔结构样件固化后超过模型区域，并向孔内部方向上产生过固化现象，影响了成形件的精度^[23,26-27]。随着曝光时间增加，过固化现象越明显。然而，石墨的加入对过固化现象有明显的抑制作用，可以作为一种陶瓷成形精度调控的添加剂^[22]。

2.2 面孔隙率和孔隙形状对单层面结构固化特性影响

图 5 为不同面孔隙率在曝光时间 4.0 s 对应的光学影像图，在 0% 石墨情况下，面孔隙率小于等于 30.66% 的单层面结构样件孔结构完全堵塞，面孔隙率为 47.91% 的单层面结构样件仅最外部孔结构能

固化深度与曝光时间的关系曲线图。不同浓度石墨浆料随曝光时间变化的拟合曲线均符合 Beer-Lambert 半对数模型^[25-26]，且随石墨浓度的增加，拟合曲线的斜率呈现减小的趋势。同一石墨浓度下，随曝光时间的增加，过固化值和固化深度不断增加，但石墨的加入对过固化现象和固化深度均有抑制作用^[22]。

图 4 为曝光时间 4.0 s 时 3 种石墨浓度浆料单孔样件对应的三维形貌。由图 4(a) 可看出，0% 石墨的单孔样件固化较均匀，形貌圆润，固化深度为 $(96.49 \pm 3.05) \mu\text{m}$ 。0.3% 和 0.6% 石墨的单孔样件，呈现部分区域固化不均匀，如图 4(b) 和图 4(c) 白色箭头所示，与 0% 石墨相比固化深度显著减小，分别减小至 $(61.66 \pm 2.60) \mu\text{m}$ 和 $(46.42 \pm 2.24) \mu\text{m}$ 。添加石墨后的过固化值得到有效抑制，随石墨

够成形，直径为 $(221.98 \pm 6.19) \mu\text{m}$ ，远低于设计值，且内部孔隙完全堵塞，面孔隙率为 68.99% 的单层样件孔结构虽可成形，但外部直径远大于内部直径。0.3% 和 0.6% 石墨的单层面结构样件均可实现不同面孔隙率下的孔结构成形，但 0.6% 石墨对应 68.99% 孔隙率样件边角处出现破损。因此，添加石墨后可有效改善横向孔结构成形精度，但过量的石墨容易造成高孔隙率下单层样件的破损。综合考虑，后文中研究面结构孔隙形状和体结构成形实验中采用 0.3% 的石墨浆料。

图 6 为不同石墨含量浆料在 4.0 s 曝光时间下过固化值和固化深度与单层面结构孔隙率的关系曲线图。0% 石墨的面结构样件过固化值过大，造成堵孔现象，固化深度随面孔隙率增加线性减小，从 $(152.8 \pm 5.0) \mu\text{m}$ 减小至 $(112.5 \pm 2.6) \mu\text{m}$ 。0.3% 和 0.6% 石墨情况下，随孔隙率的增大，面结构样件过固化值呈现线性减小的趋势，分别从 $(113.40 \pm 4.86) \mu\text{m}$ 和 $(53.03 \pm 2.53) \mu\text{m}$ 减小至 $(35.58 \pm 2.78) \mu\text{m}$ 和 $(24.07 \pm 1.71) \mu\text{m}$ ；固化深

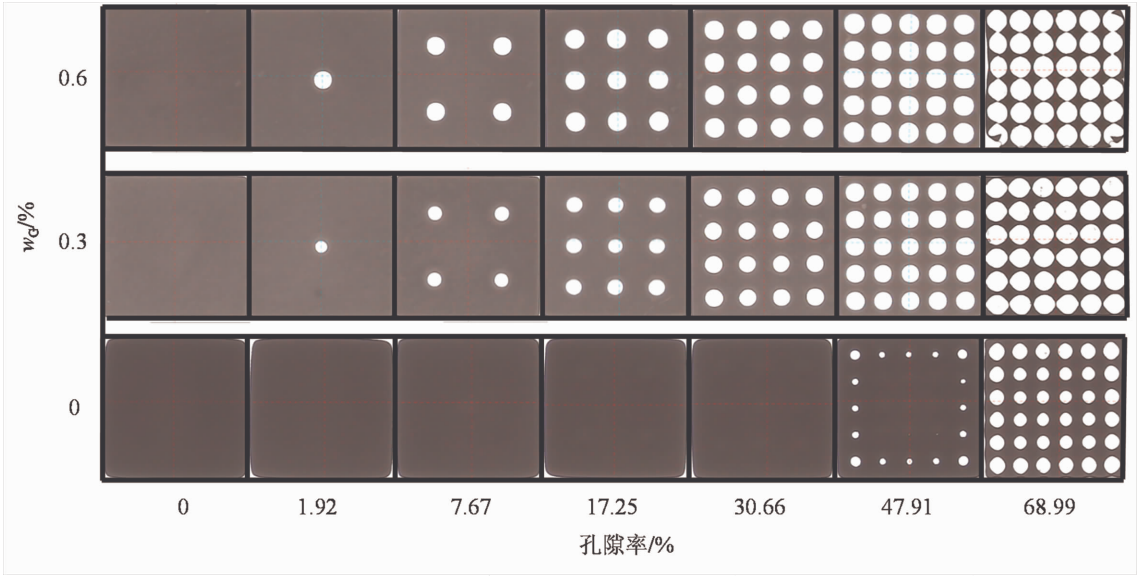
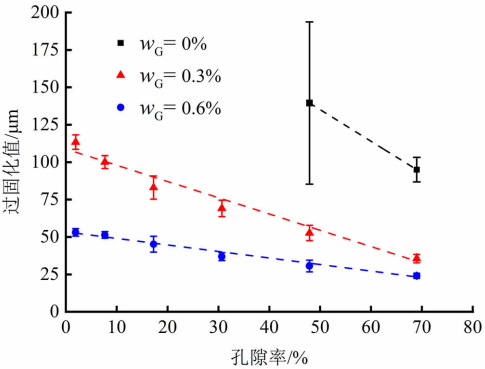
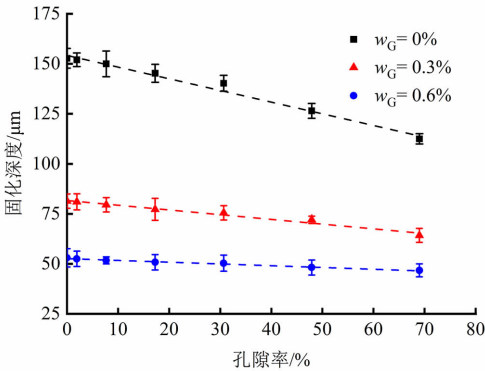


图 5 曝光时间 4.0 s 下不同孔隙率在不同石墨含量对应单层面结构样件光学影像图

Fig. 5 Optical images of monolayer structure samples with different porosities and graphite concentrations at 4.0 s exposure time



(a)不同石墨含量下孔隙率与过固化值关系



(b)不同石墨含量下孔隙率与固化深度关系

图 6 不同石墨含量下孔隙率与过固化值和固化深度的关系曲线

Fig. 6 Overcure value and curing depth of the porosity with different graphite concentrations

度随孔隙率增加也线性减小,分别从 $(81.3\pm3.6)\mu\text{m}$ 和 $(53.0\pm4.6)\mu\text{m}$ 减小至 $(64.3\pm3.5)\mu\text{m}$ 和

$(46.8\pm3.2)\mu\text{m}$ 。

以上结果表明,在同一石墨浓度和曝光工艺参数下,面结构造成的过固化程度远大于单孔结构,且随着面孔隙率增大过固化程度逐渐减小,尤其是 0% 石墨时,面结构中的孔隙容易堵塞,难以成形。这主要是由于 DLP 设备发出的紫外光或可见光单个像素点光照的强度呈现高斯分布,单层面结构中的面积远大于单孔结构,光像素在相互叠加过程中,面积越大,光像素越多,叠加后光强也越高,且内部光强大于外部光强^[15,28]。由此可见,面结构的过固化除了因光散射效应引起单孔结构的过固化外,不同面结构特征下的光强叠加进一步增加了单层面结构特征的过固化。

图 7 为不同孔形状的单层面结构样件在 4.0 s 曝光时间和 0.3% 石墨的工艺参数下过固化评估,三角形的过固化值最大,达 $(58.41\pm1.75)\%$,正方形的过固化值其次为 $(56.33\pm3.51)\%$,最小为圆形的过固化值 $(50.51\pm1.53)\%$ 。对于有角规则内孔图形的过固化而言,测量其边长难以准确评估,因此本研究使用面积进行衡量,其过固化值为过固化面积(见图 7(c)、(f)、(i)中红色区域)与三维模型面积的比值。对图 7 进行分析,发现棱角的存在更容易造成过固化,且过固化的程度随棱角的减小而增大。影响单层面结构固化的另一个因素即为孔结构的形状。如表 1 所示,孔结构形状的改变对单层面结构固化深度无明显的影响,因此可认为与孔结构形状相比,孔隙率参数对单层面结构样件的固化深度起

着更关键的作用。

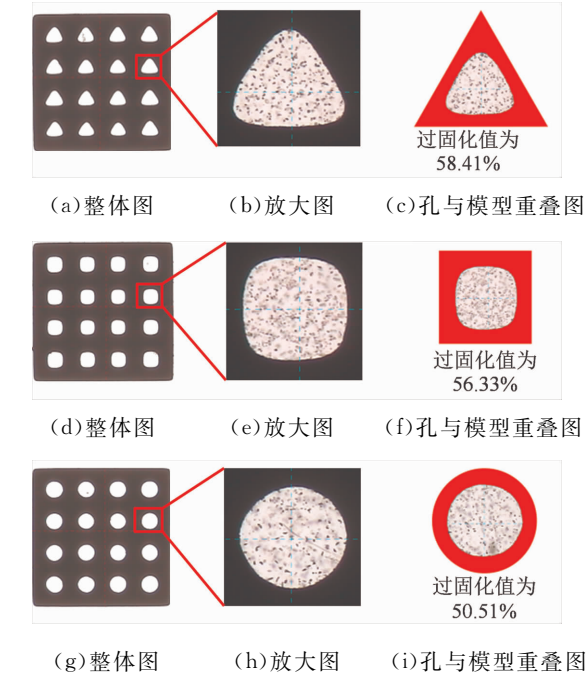


图 7 不同内孔形状单层结构样件在 4.0 s 曝光时间和 0.3% 石墨下的过固化评估

Fig.7 Overcure evaluation of single layer samples with different pore shapes at 4.0 s exposure time and 0.3% graphite

2.3 叠加层厚对样件固化特性影响

由图 6(b)可知,孔结构为 500 μm 的三维支架最大面孔隙率为 85.94%,此时单层面结构固化深度最小,对应的理论固化深度为 61.01 μm ,实际测得固化深度为 $(60.5 \pm 3.3) \mu\text{m}$,与理论吻合。为保

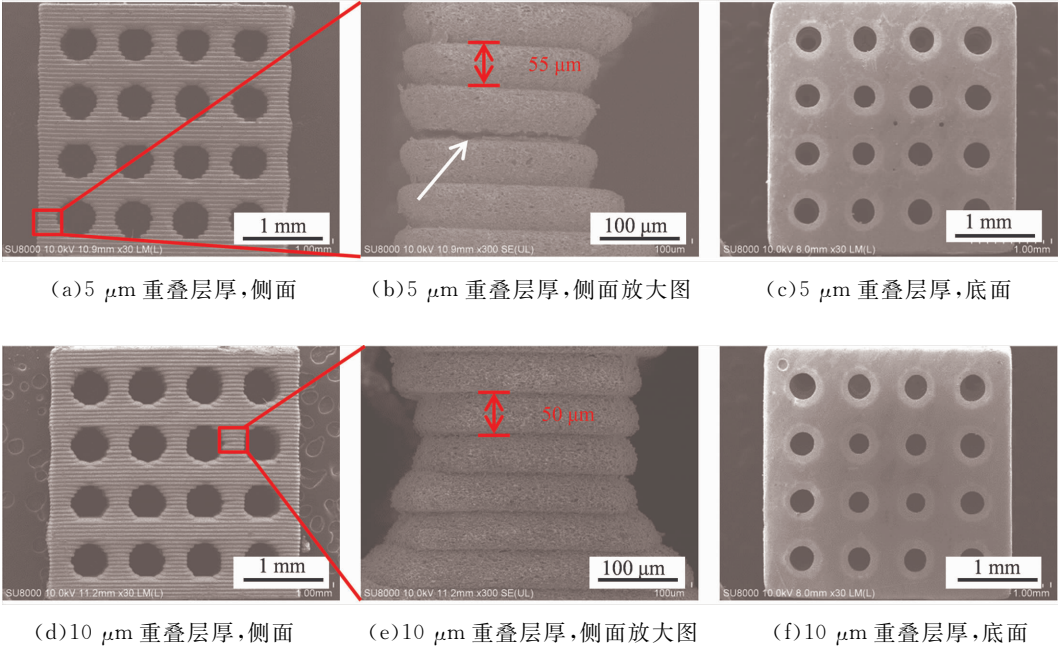
表 1 同一参数下不同内孔形状的固化深度

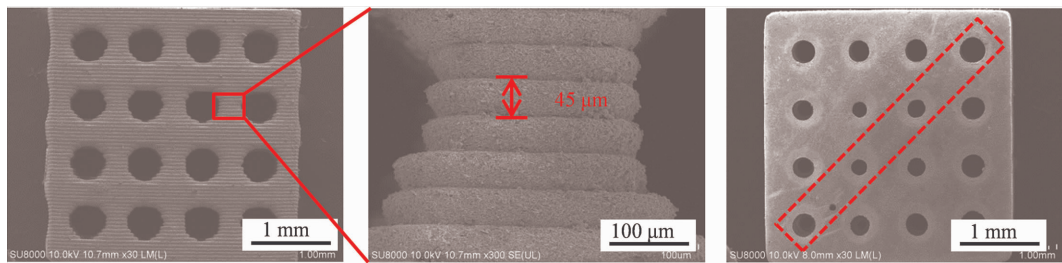
Table 1 The monolayer curing depth of 3% graphite at 4.0 s exposure time with different pore geometries

内孔形状	固化深度/ μm
圆	74.63 ± 2.85
三角形	75.63 ± 4.16
正方形	72.25 ± 3.71

证相邻两层之间连接,要求成形过程中实际分层层厚小于单层固化深度,因此重叠层厚 5 μm 、10 μm 和 15 μm 在多孔样件成形过程中对应的实际分层层厚分别为 55 μm 、50 μm 和 45 μm 。

图 8 为不同重叠层厚成形后多孔陶瓷素坯扫描电镜图。重叠层厚为 5 μm 时,层与层之间连接不紧密,在轮廓转换处易出现断裂如图 8(b)白色箭头所示,横向孔结构成形良好,孔尺寸较为均匀。重叠层厚为 10 μm 和 15 μm 时,层与层之间连接紧密,粘接情况良好,横向孔结构均能够实现完整成形,但孔结构尺寸不均匀,孔尺寸从外到内明显减小,如图 8(i)中红色虚线框所示。如表 2 所示,随着重叠层厚的增加,样件横向孔结构过固化值由 $(95.52 \pm 6.22) \mu\text{m}$ 增加至 $(118.53 \pm 16.35) \mu\text{m}$,且成形过程造成体结构总的过固化值远大于单层面结构。这主要是由于素坯成形过程中当前固化层的光对上一层已固化层造成进一步的影响^[18-19,29],可见多孔样件成形过程的过固化主要由光散射效应、光叠加效应以及层与层累积过程中当前固化层对已固化层的影响 3 个因素综合作用的结果。此外,为保证体成





(g)15 μm 重叠层厚,侧面 (h)15 μm 重叠层厚,侧面放大图 (i)15 μm 重叠层厚,底面
图 8 0.3%石墨情况下不同重叠层厚体结构样件的侧面和底面扫描电镜图

Fig. 8 SEM of side and bottom surface of volume structure samples with different overlapping layers at 3% graphite

表 2 体结构中不同重叠层厚的过固化值
Table 2 Overcure value of different overlapping layers in volume structure

重叠层厚	过固化值/ μm
5	95.52 ± 6.22
10	102.40 ± 8.42
15	118.53 ± 16.35

形过程较好地连接和较高的精度,10 μm 为较理想的重叠层厚。

3 基于“孔-面-体”的横向补偿模型

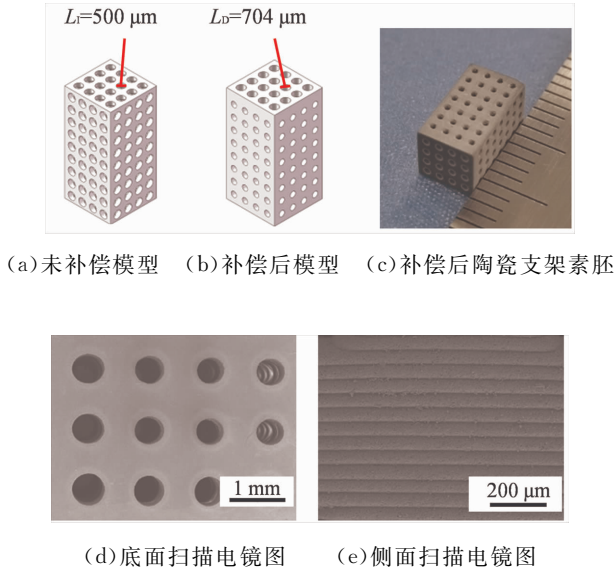
0.3%石墨和 4.0 s 曝光时间下,“孔-面-体”结构分别产生的过固化值如表 3 所示:单孔结构产生的过固化值为 $(43.31\pm5.12)\mu\text{m}$;单层面结构样件中内孔产生的过固化值为 $(82.99\pm7.81)\mu\text{m}$,比单孔增加了 $(39.68\pm9.34)\mu\text{m}$;体结构样件内孔产生的过固化值为 $(102.40\pm8.42)\mu\text{m}$,与单层相比仅增加了 $(19.41\pm11.48)\mu\text{m}$ 。可见,光散射效应和光叠加效应造成的过固化几乎是体成形过程中层与层累积造成的过固化的两倍,由此说明单孔结构中因光散射造成的过固化和单层结构中因光叠加造成的过固化远大于体结构中因层与层累积造成的过固化,且体结构样件的过固化是三者综合作用的结果。

表 3 同一参数下“孔-面-体”结构的过固化值
Table 3 Overcure value of “pore-layer-volume” structure under the same parameter

结构	过固化值/ μm
孔	43.31 ± 5.12
面	82.99 ± 7.81
体	102.40 ± 8.42

在此基础上,就内孔的过固化现象建立逆向补偿模型 $L_D=L_1+2C_0$,实际设计模型尺寸 L_D 为理

想模型尺寸 L_1 和两侧过固化值 C_0 之和。以 L_1 为 500 μm 的三维多孔支架为例,在 3%石墨和曝光时间为 4.0 s 的情况下,支架的最大面孔隙率 85.94% 对应理论固化深度为 61.01 μm ,采用重叠层厚为 10 μm ,即选用 50 μm 的分层层厚,此时 $C_0=(102.40\pm8.42)\mu\text{m}$,因此补偿后模型横向孔直径 L_D 为 704 μm ,补偿前后模型如图 9(a)和图 9(b)所示。图 9(c)~图 9(e)分别为基于横向补偿模型成形的陶瓷支架素坯、底面电镜图和侧面电镜图,支架成形后横向截面的孔平均直径为 $(495.39\pm10.42)\mu\text{m}$,仅略小于模型设计值,相邻层连接良好。



(a)未补偿模型 (b)补偿后模型 (c)补偿后陶瓷支架素胚
图 9 基于“孔-面-体”横向补偿的模型及样件
Fig. 9 Model and sample based on “pore-layer-volume” horizontal compensation

“孔-面-体”成形过程中引起过固化现象的 3 个因素和横向补偿模型适用于面曝光的多孔样件,对构建高精度多孔骨支架具有良好的指导作用。然而,横向补偿模型具有局限性,难以适用于非均匀结构不规则多孔骨支架的制备。

4 结 论

以新型生物活性玻璃陶瓷 AP 40 mod 为原料,“孔-面-体”结构依次作为研究对象,通过对 3 个层面成形过程中过固化现象和工艺参数间关系的分析,逆向建立横向补偿模型实现高精度多孔样件的制备,并得到以下结论。

(1)单孔结构样件中,过固化值和固化深度均随曝光时间的对数增加而线性增加,随石墨浓度增加而减小。

(2)单层面结构中,过固化值和固化深度均随孔隙率的增大线性减小,孔隙性状对固化深度无明显变化,但孔隙锐角处更容易造成过固化。

(3)在体结构中,随重叠层厚的增加,样件过固化值增加,叠加层厚 $10\ \mu\text{m}$ 能够保证较好的连接和较高的精度。

(4)在相同曝光时间和石墨浓度下,过固化程度从孔结构-面结构-体结构逐渐增加,且光散射和光叠加造成的过固化程度显著大于层累积。最后,基于“孔-面-体”制作过程过固化现象建立并验证了过固化补偿模型,可为制备高精度的多孔骨支架提供一种新思路。

参考文献:

- [1] 黄森俊,伍海东,黄容基,等. 陶瓷增材制造(3D打印)技术研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(4): 248-266.
HUANG Miaojun, WU Haidong, HUANG Rongji, et al. A review on ceramic additive manufacturing (3D printing) [J]. Advanced Ceramics, 2017, 38(4): 248-266.
- [2] FENG Pei, WU Ping, GAO Chengde, et al. A multi-material scaffold with tunable properties: toward bone tissue repair [J]. Advanced Science, 2018, 5(6): 1700817.
- [3] SONG S Y, PARK M S, LEE D, et al. Optimization and characterization of high-viscosity ZrO_2 ceramic nanocomposite resins for supportless stereolithography [J]. Materials & Design, 2019, 180: 107960.
- [4] 赵广宾,安超,秦勉,等. 聚醚醚酮/羟基磷灰石复合植入物的制备及性能研究[J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(4): 72-78.
ZHAO Guangbin, AN Chao, QIN Mian, et al. Preparation and performance study of polyetheretherketone/hydroxyapatite composite implants [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(4): 72-78.
- [5] MA Hongshi, FENG Chun, CHANG Jiang, et al. 3D-printed bioceramic scaffolds: from bone tissue engineering to tumor therapy [J]. Acta Biomaterialia, 2018, 79: 37-59.
- [6] LI Xiang, ZHANG Hang, SHEN Yifan, et al. Fabrication of porous β -TCP/58S bioglass scaffolds via top-down DLP printing with high solid loading ceramic-resin slurry [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267: 124587.
- [7] 刘雨,陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(9): 1-12.
LIU Yu, CHEN Zhangwei. Research progress in photopolymerization-based 3D printing technology of ceramics [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(9): 1-12.
- [8] JANG K J, KANG J H, SAKTHIABIRAMI K, et al. Evaluation of cure depth and geometrical overgrowth depending on zirconia volume fraction using digital light processing [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(4): 2154-2157.
- [9] WU Haidong, LIU Wei, HE Rongxuan, et al. Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing [J]. Ceramics International: Part B, 2017, 43(1): 968-972.
- [10] KOMISSARENKO D A, SOKOLOV P S, EVSTIGNEVA A D, et al. Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts [J]. Materials, 2018, 11(12): 2350.
- [11] 李腾飞,伍言龙,赵广宾,等. 多孔硅酸钙/明胶复合支架制备工艺及力学性能研究[J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(4): 172-180.
LI Tengfei, WU Yanlong, ZHAO Guangbin, et al. Fabrication process and mechanical performance of porous calcium silicate/gelatin composite scaffold [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(4): 172-180.
- [12] 杨蒙蒙,伍言龙,赵广宾,等. 可吸收生物玻璃陶瓷/聚己内酯复合接骨板的制备工艺及力学性能[J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(3): 155-163.
YANG Mengmeng, WU Yanlong, ZHAO Guangbin, et al. Preparation process and mechanical properties of absorbable biological glass ceramic/polycaprolactone composite bone plate [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(3): 155-163.
- [13] ZENG Yong, YAN Yinzhou, YAN Hengfeng, et al. 3D printing of hydroxyapatite scaffolds with good me-

- chanical and biocompatible properties by digital light processing [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(9): 6291-6301.
- [14] MITTERAMSKOGLER G, GMEINER R, FELZMANN R, et al. Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics [J]. *Additive Manufacturing*, 2014, 1/2/3/4: 110-118.
- [15] LASGORCEIX M, CHAMPION E, CHARTIER T. Shaping by microstereolithography and sintering of macro-micro-porous silicon substituted hydroxyapatite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(4): 1091-1101.
- [16] HUA Shuaibin, SU Jin, DENG Zelin, et al. Microstructures and properties of 45S5 bioglass® & BCP bioceramic scaffolds fabricated by digital light processing [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 45: 102074.
- [17] PARK I B, HA Y M, LEE S H. Still motion process for improving the accuracy of latticed microstructures in projection microstereolithography [J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2011, 167(1): 117-129.
- [18] LIMAYE A, ROSEN D, WOODRUFF G W. Process planning to build Mask Projection Stereolithography parts with accurate vertical dimensions [C]//2007 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, USA: [s. n.], 2007: 159-173.
- [19] CHARTIER T, DUPAS C, GEFFROY P M, et al. Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4431-4436.
- [20] GENTRY S P, HALLORAN J W. Depth and width of cured lines in photopolymerizable ceramic suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(10): 1981-1988.
- [21] LI Yanhui, CHEN Yong, WANG Minglang, et al. The cure performance of modified ZrO₂ coated by paraffin via projection based stereolithography [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 4084-4088.
- [22] WU Yanlong, CHEN Ruomeng, ZHAO Guangbin, et al. Effect of graphite particles as additive on the curing behaviour of β -tricalcium phosphate suspensions and scaffold fabrication by digital light processing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 4323-4331.
- [23] GENTRY S P, HALLORAN J W. Absorption effects in photopolymerized ceramic suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(10): 1989-1994.
- [24] TOMECKOVA V, HALLORAN J W. Predictive models for the photopolymerization of ceramic suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(14): 2833-2840.
- [25] CHARTIER T, DUTERTE C, ABOULIATIM Y, et al. Net-shape forming of complex ceramic parts with a high dimensional resolution; stereo-and microstereolithography [C]//10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. Berlin, Germany: [s. n.], 2007: 646-651.
- [26] GENTRY S P, HALLORAN J W. Light scattering in absorbing ceramic suspensions: effect on the width and depth of photopolymerized features [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(6): 1895-1904.
- [27] WU Xiangquan, LIAN Qin, LI Dichen, et al. Influence of boundary masks on dimensions and surface roughness using segmented exposure in ceramic 3D printing [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3687-3697.
- [28] KANG H W, PARK J H, CHO D W. A pixel based solidification model for projection based stereolithography technology [J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2012, 178: 223-229.
- [29] LI Xinyi, HU Kehui, LU Zhigang. Effect of light attenuation on polymerization of ceramic suspensions for stereolithography [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2503-2509.

(编辑 荆树蓉 刘杨)