第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200572

点阵结构羟基磷灰石支架的数字光处理制备及性能

化帅斌[1,2]，朱　皓[3]，吴甲民[1,2]，翟　哲[1,2]，陈　双[1,2]，刘　凯[4]，程立金[1,2]，肖　骏[3]，史玉升[1,2]

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院，材料成形与模具技术国家重点实验室，武汉 430074；2. 增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心，武汉 430074；3. 华中科技大学同济医学院同济医院骨科，武汉 430030；4. 武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉 430070)

摘　要：由创伤、骨肿瘤切除、交通事故等原因引起的骨缺损使骨支架的需求增加。增材制造技术在制造个性化复杂结构骨支架方面具有突出优势。采用数字光处理(DLP)技术成形出金刚石结构、菱形十二面体结构和八角桁架结构 3 种点阵结构的羟基磷灰石[$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$，HA]陶瓷素坯，进而成功烧结出孔隙率为 70%的 3 种点阵结构 HA 陶瓷支架，烧结后孔径最小为 200~300 μm。结果表明，1 300 ℃烧结后的 HA 陶瓷部分分解为了 β-磷酸三钙，且陶瓷晶粒之间结合致密。力学强度模拟与实际结果相符，八角桁架点阵结构的平均抗压强度最大，为 3.16 MPa。经体外细胞实验表明，HA 陶瓷骨支架表面有利于骨间充质干细胞(*r*BMSCs)良好的铺展粘附，DLP 制备的 HA 陶瓷具有良好的生物相容性。DLP 技术成形高精度点阵结构 HA 陶瓷骨支架在骨组织工程中有望得到广泛的应用。

关键词：数字光处理；阻聚剂；增材制造；羟基磷灰石支架；点阵结构；生物相容性
中图分类号：R318　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0608–10
网络出版时间：2021–03–17



Performance of Lattice Structure Scaffold Prepared *via* Digital Light Processing Manufacture by DLP Technology

HUA Shuaibin[1,2], *ZHU Hao*[3], *WU Jiamin*[1,2], *ZHAI Zhe*[1,2], *CHEN Shuang*[1,2], *LIU Kai*[4], *CHENG Lijin*[1,2], *XIAO Jun*[3], *SHI Yusheng*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Engineering Research Center of Ceramic Materials for Additive Manufacturing, Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 3. Department of Orthopedic Surgery, Tongji Hospital, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, 1095 Jiefang Avenue, Wuhan 430030, China; 4. School of Materials Science and Engineering,Wuhan University of Technology,Wuhan 430070,China)

Abstract: Bone defects caused by trauma, bone tumor resection, traffic accidents, *etc*. increase the demand for bone scaffolds and additive manufacturing technology is gradually being widely used in the preparation of bone scaffolds. Three lattice-structured hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$), HA ceramic green body such as Diamond structure, Rhombic dodecahedron structure and Octet truss structure were manufactured by Digital Light Processing technology and then successfully sintered three kinds of lattice structure HA ceramic scaffolds with a porosity of 70%, and the minimum pore size after sintering is about 200–300 μm. After being sintered at 1 300 ℃, the HA ceramic is partially decomposed into β-$Ca_3(PO_4)_2$, and the ceramic grains are tightly bound. Mechanical strength simulation matches actual results, the average compressive strength of the Octet truss structure is the largest, which is 3.16 MPa. In vitro cell experiments showed that the surface of the HA ceramic bone scaffold is beneficial to the spread and adhesion of bone mesenchymal stem cells (*r*BMSCs), and the HA ceramic prepared by DLP has good biocompatibility. Therefore high-precision lattice structure HA ceramic bone scaffold fabricated by DLP technology is expected to be widely used in bone tissue engineering.

Keywords: digital light processing; photoinhibitor; additive manufacturing hydroxyapatite scaffolds; lattice structure; biological evaluations

收稿日期：2020–08–02。　修订日期：2020–08–17。
基金项目：国家重点研发计划项目课题(2018YFB1105503)；湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA002)。
第一作者：化帅斌(1998—)，男，硕士生。
通信作者：吴甲民(1984—)，男，副教授。

Received date: 2020–08–02.　**Revised date:** 2020–08–17.
First author: HUA Shuaibin (1998–), male, Master candidate.
E-mail: 459912636@qq.com
Correspondent author: WU Jiamin (1984–), male, associate Professor.
E-mail: jiaminwu@hust.edu.cn

人口老龄化、疾病和交通事故多发等造成的人体骨组织缺损、骨折、骨丢失以及骨质疏松症等骨骼疾病引起了人们的极大关注[1−2]。其中骨缺损一直是临床研究的难点和热点，骨缺损存在一个自修复率，而自修复率主要取决于其缺损的临界尺寸(CSBD)，超过临界尺寸后骨头不能完全自发愈合，因此需要进行骨修复[2−3]。骨组织工程能够避免自体移植和异体移植方面存在的形状不匹配、免疫排斥等不足，其作为骨缺损修复的重要方法逐渐发展起来[4]。人工骨支架属于骨组织工程领域，它能够起到控制再生组织结构、尺寸形貌、机械支撑、组织繁殖分化和提供新陈代谢场所等作用。有研究表明，骨骼支架孔径尺寸在 100~500 μm 时能够有效地促进骨整合，获得最佳的骨氧合和血管生成的条件[5−6]。同时，骨缺损常因不同的情况而出现结构上的差异，因此骨支架要求个性化外部结构和复杂内部结构，对孔隙率、孔隙联通程度和孔隙尺寸有较高的要求，且一般为多孔结构。

传统多孔骨支架制造方法包括颗粒堆积法、挤压成形法、有机泡沫浸渍法、添加造孔剂法等[7]，这些方法能够成形出较高孔隙率的骨支架，但成形出来的多孔骨支架的孔隙分布和孔隙率无法控制及设计，且不能保证内部孔隙的联通，难以成形出个性化复杂的外形结构。增材制造技术是最近发展起来的新型制造技术，它通过逐层叠加技术，无需模具，能够根据模型直接打印出实体，其形状、孔隙率和孔径均可控[8]。近年来，增材制造技术在复杂结构的骨支架制造方面的优势已经得到人们的广泛关注，为多孔骨支架在骨修复治疗中的应用带来希望[7−9]。

在现有增材制造陶瓷技术中，数字光处理技术(DLP)具有制造精度高、成形速度快等特点，是目前使用较多的陶瓷增材制造技术之一[10−12]。DLP 技术的工作原理如图 1 所示。在陶瓷 DLP 成形过程中，陶瓷粉末与光敏树脂混合成浆料，在紫外光的照射下发生化学反应，形成特定的形状，逐层打印，形成三维立体结构[13−15]。羟基磷灰石是骨矿物质组成成分，能诱导周围骨组织的生长，与骨形成化学键结合，具有良好的生物性能和力学性能[16−17]，是目前用于制造骨支架的重要材料。目前，已有部分学者对 DLP 技术成形 HA 骨支架进行了研究。刘青春等[18]使用粒径 20 nm 的羟基磷灰石粉体，配制了固相含量为 40% (质量分数)的树脂基 HA 陶瓷浆料，并利用 DLP 技术打印出了多孔生物支架，分层方向抗压强度 11.69 MPa，曝光平面为 4.8 MPa，并进行了体外培养，结果显示细胞生长良好。Wang 等[19]配制了固相含量为 52% (体积分数)的水基 HA 陶瓷浆料，在 1 200 ℃烧结成的陶瓷抗压强度为 36 MPa。以上研究中没有涉及阻聚剂对 HA 陶瓷浆料打印精度的影响。

多孔骨支架的多孔结构中还包括一种特殊的多孔结构，即陶瓷点阵结构。点阵结构是一类周期性多孔结构，具有轻质高强的优点，它们具有的多孔结构有利于组织生长和植入物固定。因此，点阵结构是医学领域中一种很有前景的结构，可以促进骨整合，并在负载条件下实现很好的力学性能[20]。Liu 等[21]利用 DLP 技术成形了一种点阵结构 HA 陶瓷，孔隙率为 49.8%，抗弯强度为 41.3 MPa，抗压强度为 15.25 MPa。烧结收缩后的支架最小孔径在 500 μm 左右。Zhang 等[22]利用 DLP 技术打印了正四面体点阵结构氧化锆陶瓷，研究了四方氧化锆陶瓷添加对整体性能的影响。Guo 等[23]通过 DLP 技术成形出不同孔隙率的二氧化钛点阵结构，并探究了其抗压性能。Shuai 等[24]通过 DLP 技术成形出了不同结构和不同孔隙率的氧化铝点阵结构，具有较好的力学性能。然而目前关于 DLP 技术成形高精度不同点阵结构的 HA 骨支架的研究较少。

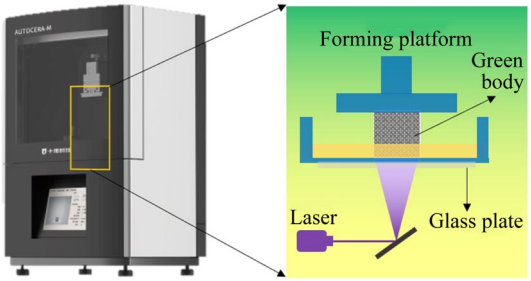


图 1　DLP 成形过程示意图

Fig. 1　Forming process of digital light processing

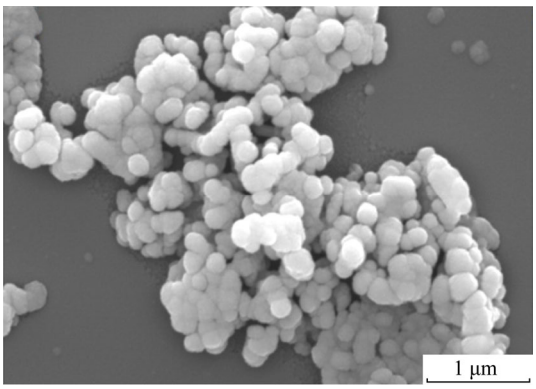
研究了阻聚剂含量对 HA 陶瓷浆料打印精度和固化厚度的影响，表征了烧结后的 HA 骨支架的宏观形貌、微观形貌以及物相组成，并对相同孔隙率的 3 种点阵结构抗压强度进行了仿真模拟和测试，最后对高温烧结后得到的 HA 点阵陶瓷支架的生物相容性进行了研究。

1　实验

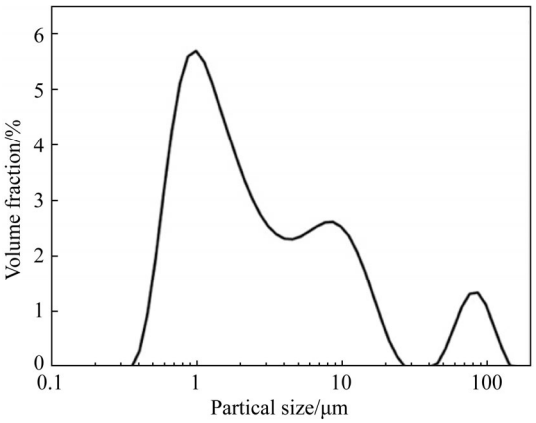
1.1　原材料

陶瓷浆料的成分主要为光敏树脂单体、HA 粉体和添加剂。其中光敏树脂单体选用双官能团的单

体 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA，密度 1.02 g/cm^3，常温黏度 5~10 mPa·s 折射率 1.455，成都四城光电材料有限公司)和二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA，密度 1.03 g/cm^3，常温黏度 8~16 mPa·s，折射率 1.454，成都四城光电材料有限公司)。羟基磷灰石(纯度>98%)，昆山华侨科技新材料有限公司。形貌和粒径分布如图 2 所示，可以看出其表面光滑，呈近球形状，单个粒径为 500 nm 以下，粉末中存在部分团聚，D_{50} 为 2.11 μm。



(a) SEM image



(b) Particle size distribution

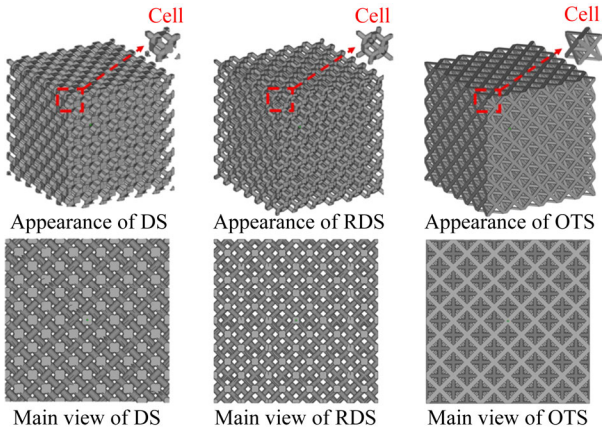
图 2 羟基磷灰石粉体的 SEM 照片和粒径分布

Fig. 2 SEM image and particle size distribution of hydroxyapatite powder

添加剂为表面活性剂 CH-13 (上海三正高分子材料有限公司)、光引发剂 2,4,6 (三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO，巴斯夫公司)和阻聚剂对羟基苯甲醚(国药试剂有限公司)。细胞实验用的材料有 DMEM/F12 培养基(美国 Hyclone 公司)，胎牛血清(美国 Gibco 公司)，细胞荧光染色剂罗丹明 B 和 DAPI 荧光染料(北京索莱宝科技有限公司)，用来对细胞染色。

1.2 点阵结构 HA 支架的制备

取孔隙率较高(70%)的 3 种点阵结构分别为金刚石点阵结构(Diamond lattice structure)、菱形十二面体点阵结构(Rhombic dodecahedron lattice structure)和八角桁架点阵结构(Octet truss lattice structure)，本文中分别命名为 DS、RDS 和 OTS。它们均具有轻质高强的特点，适合制造多孔骨支架。图 3 为 3 种点阵结构模型图，均通过在 Magics 中将正方体通过晶胞单元来填充得到，其尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm，每个方向上由 6 个晶胞单元组合而成。



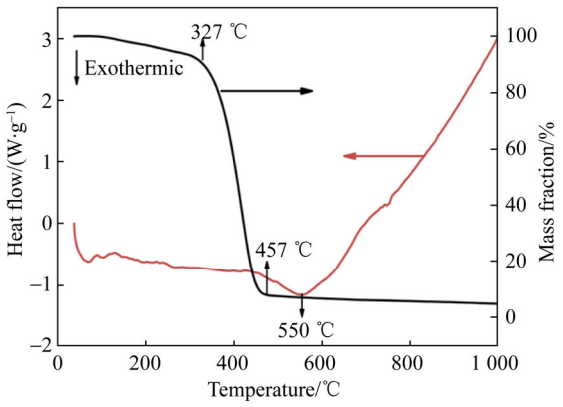
DS—Diamond lattice structure; RDS—Rhombic dodecahedron lattice structure; OTS—Octet truss lattice structure.

图 3 3 种点阵结构模型(70%孔隙率)

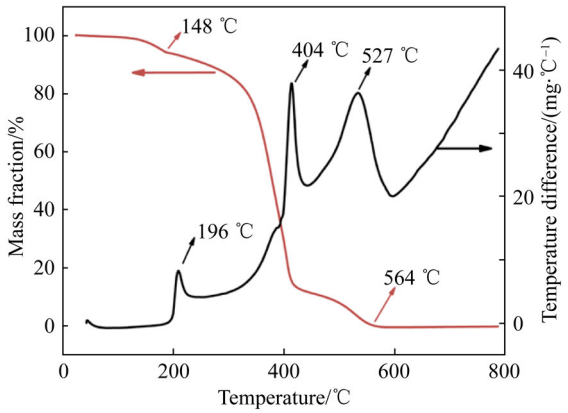
Fig. 3 Three kinds of lattice structure model with 70% porosity

将 HDDA 和 TPGDA 2 种树脂单体以 7:3 的质量比称取后，加入占 HA 陶瓷粉末质量 5%的 CH-13。之后加入 HA 陶瓷粉体，放入到真空行星式脱泡搅拌机中以 2 500 r/min 搅拌 2 min，最后加入占树脂单体质量 0.5%的光引发剂和 0%~0.2%的阻聚剂，再以相同的转速搅拌 2 min，得到 HA 陶瓷浆料，其固相含量为 60%。将配制好的陶瓷浆料进行单层打印精度和固化厚度的测试，通过改变阻聚剂的含量来提高成形精度，阻聚剂含量为树脂单体总质量的 0~0.2%。将点阵结构模型经切片软件处理后，导入到工业级 DLP 打印机(AUTOCREA-M，北京十维科技有限公司)中进行打印，得到陶瓷素坯。将得到的陶瓷素坯放入无水乙醇中进行超声处理，洗去未固化的浆料。之后对素坯进行脱脂和烧结，测试了光敏树脂单体的 TG–DTA (DSC)如图 4 所示，可以看出在 550 ℃之前存在几个放热峰，为树脂单体的热分解，在 550 ℃后树脂单体的质量基本不变且 TG 值接近 0，表示其已分解完全，因此设置脱脂工艺

为以 0.83 ℃/min 升到 600 ℃保温 3 h，然后以 5 ℃/min 升温至 1 300 ℃，并保温 2 h。



(a) TG–DSC of HDDA



(b) TG–DTA of TPGDA

图 4　树脂单体的热分解

Fig. 4　Thermal decomposition of resin monomers

1.3　样品表征

精度厚度测试模型如图 5 所示，将浆料铺展在料槽离型膜上面，进行单层曝光，通过精度测试模型和螺旋测微器测试了打印精度和固化厚度 C_d。其中模型的孔径(边长)设置为梯度孔，为 100~1 000 μm。研究了不同曝光时间下阻聚剂含量对打印精度和固化厚度影响，利用 Origin 软件线性模拟出了浆料的穿透深度 D_p。

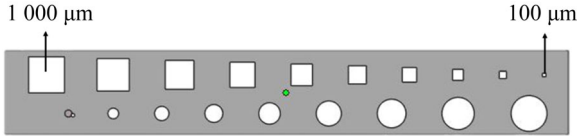


图 5　测试模型

Fig. 5　Test model

用 JSM7600F 型扫描电子显微镜分析 HA 骨支架的表面和断面形貌。使用 Axio Lab.A1 型光学显微镜观察了样品得宏观形貌。用 PANalytical B.V.型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA，连续扫描范围为 20°~60°，扫描速率为 10 (°)/min。使用烧结前后的横向尺寸和高度尺寸差来测试了横向方向和高度方向的收缩率，收缩公式为

$$x=\frac{L-L_0}{L} \tag{1}$$

其中：L 为烧结前的长度；L_0 为烧结后的长度。采用 ANSYS 软件对不同结构进行压力的静力学仿真，先将 3 种结构二单元的 STL 模型导入到 Geomagic Studio 12 软件中转化为实体化的 STP 格式模型，再导入 ANSYS 软件中。使用 Zwick Z020 型万能材料试验机测试了 HA 点阵结构陶瓷骨支架的抗压强度，压头移动速率为 0.5 mm/min，测量 5 个试样，取平均值，与模拟结果进行对比。

1.4　生物实验

采用雄性大鼠骨髓间充质干细胞(rat bone marrow mesenchymal stem cells，*r*BMSCs)进行了 HA 骨支架的体外细胞实验。将 *r*BMSCs 置于含 10%胎牛血清和 1%青霉素与链霉素的 DMEM/F12 培养基中，然后在细胞培养箱中培养(37 ℃、5% CO_2)。选取其第 3 代细胞进行实验。将 *r*BMSCs 种植到 HA 陶瓷样品表面，培养 24 h，使用 4%多聚甲醛将样品固定，使用罗丹明 B 标记的鬼笔环肽(phalloidin)以及 DAPI 对粘附在陶瓷样品表面的细胞进行染色，并在 EVOS FL Auto 型全自动荧光倒置显微镜下进行观察。

2　结果与讨论

2.1　阻聚剂对陶瓷浆料成形精度和厚度的影响

为了制备出具有一定力学性能和高精度的点阵结构 HA 陶瓷支架，需要调节打印工艺或浆料成分。在浆料成分确定的条件下，主要通过调节阻聚剂添加量可以实现精度和固化厚度的综合调控，进而制作出符合要求孔贯通的结构。

图 6 为阻聚剂添加量和曝光时间对 HA 陶瓷浆料成形性能的影响。由图 6 可知，随着曝光时间的增加，HA 浆料的固化深度逐渐增加，这是由于曝光时间增加导致总的曝光强度增加，导致深度上更多的树脂聚合。同时阻聚剂的添加降低了 HA 浆料的固化厚度，且 0.2%添加量下固化厚度下降明显。这是因为阻聚剂能够和光引发剂在紫外光照射下产生的活性自由基反应，进而阻止了自由基与树脂的双键反

应，阻止了树脂聚合，降低了深度方向上的固化树脂体积，进而降低了固化厚度。当曝光时间为 4 s 时曝光层厚均大于打印层厚 50 μm，这说明曝光时间在 4 s 以上时可以实现层间的良好结合，进而成功实现素坯的打印[24–25]。

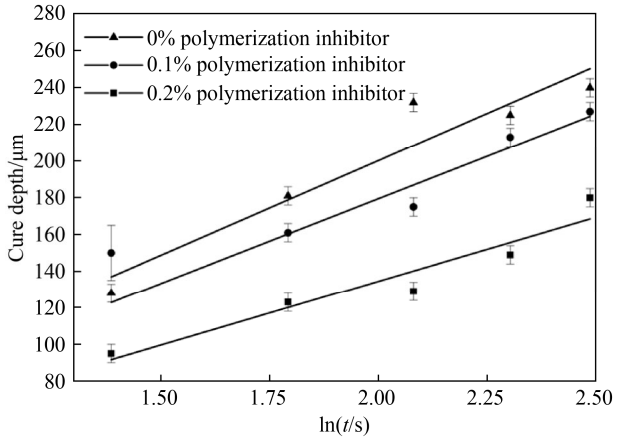


图 6 阻聚剂含量和曝光时间对 HA 浆料的固化厚度的影响

Fig. 6 Influence of inhibitor content and exposure time on the curing thickness of HA slurry

穿透深度 D_p 是入射激光在传播方向上的曝光量降为原来的 1/e 时离浆料液面的距离，它反映了浆料体系对入射激光的吸收能力。为了进一步探究阻聚剂含量对浆料的穿透深度 D_p 的影响，根据 Lambert-Beer 定律，固化深度 C_d 的表达式可以写成式(2)[26–27]：

$$C_d = D_p \cdot \ln\frac{E}{E_c} \tag{2}$$

其中：E_c 为临界能量，即引发光聚合所需要的最小的能量；D_p 为穿透深度，对于特定的浆料，其 E_c 和 D_p 是确定的；能量剂量 E 为光强和曝光时间的乘积。由于光强保持不变，因此该式(2)可改写为(3)[27]：

$$C_d = D_p \ln t + D_p \ln C \tag{3}$$

其中：t 为曝光时间；C 为常数。如图 6，以 ln$t$ 为自变量、固化厚度 C_d 为因变量，其斜率即可近似为穿透深度 D_p，得出不同阻聚剂含量下的穿透深度 D_p 如表 1 所示：

表 1 不同阻聚剂含量下模拟的 D_p 值

Table 1 Simulated value of D_p under different inhibitor content

Content of photoinhibitor/%	Transmission depth D_p/μm
0.0	103.12
0.1	92.44
0.2	69.91

由表 1 可以看出，阻聚剂的添加会降低穿透深度，而当阻聚剂含量为 0.2%时穿透深度为 69.91 μm。这是因为光引发剂产生的一部分自由基被阻聚剂消耗的原因，宏观上表现为对紫外光的吸收增强。由于打印层厚为 50 μm，因此这将会造成层间之间结合强度不高而对后期陶瓷力学强度造成影响。阻聚剂添加虽然降低了固化厚度，但也提高了固化精度。表 2 是根据精度测试模型测试出的单层最小孔径。通过单层能够成形出的模型的最小孔径来近似表征其成形的精度。如表 2 所示，随着阻聚剂的增加，成形出的最小孔径减小，说明添加阻聚剂可提高打印精度。在阻聚剂含量为 0.2%时，打印精度提升至大约 500 μm。这是因为阻聚剂在减少树脂固化转化率时，不仅减少了纵向的树脂转化率，也同时降低了投影平面上的树脂转化率，进而减少了浆料固化，提高了打印精度。

表 2 曝光时间为 4 s 时阻聚剂含量对成形最小孔径影响

Table 2 Influence of the content of photoinhibitor on the minimum pore size of forming under the exposure time of 4 s

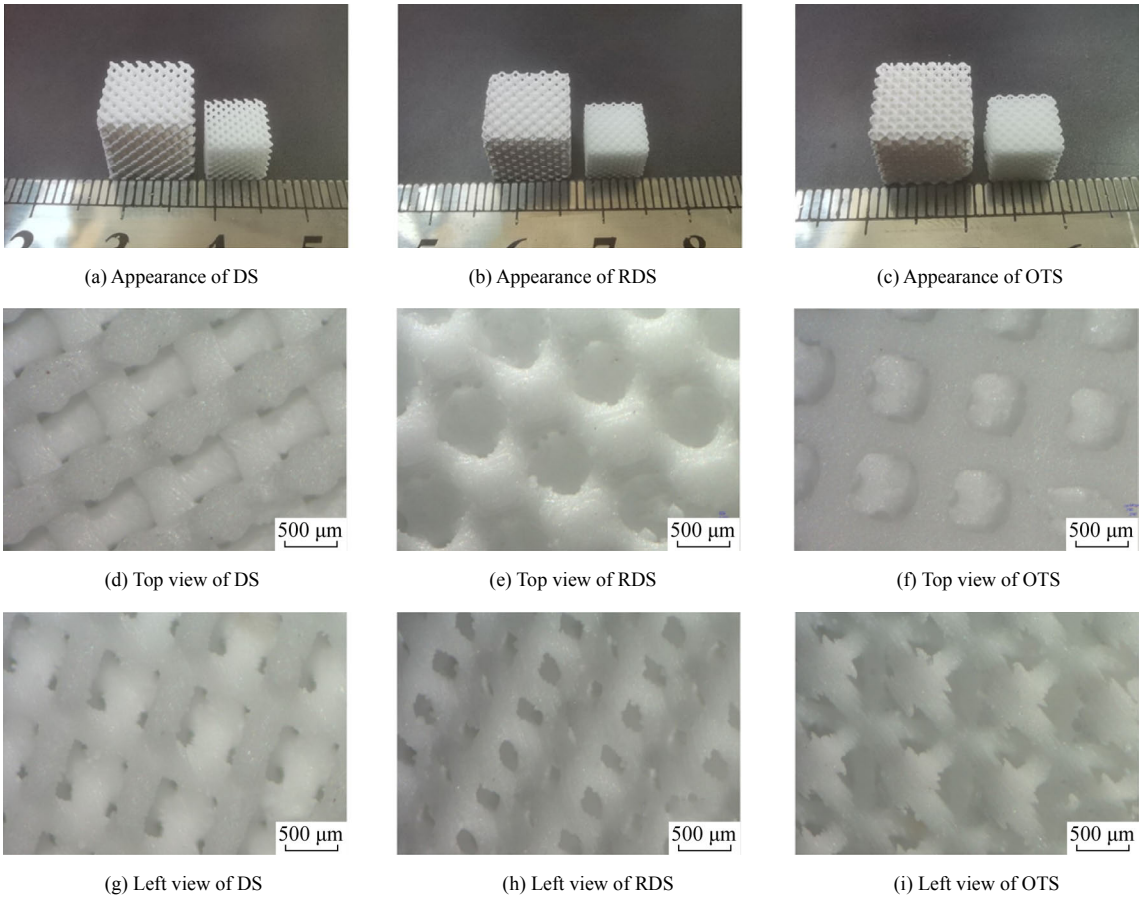
Content of photoinhibitor/%	Minimum pore size/μm
0.0	600±10
0.1	550±30
0.2	500±22

因此，得出最优参数为曝光时间 4 s 且阻聚剂含量为 0.1%，此时固化层厚为 150 μm，成形出的最小孔径为 550 μm，能够较好的满足打印时层与层之间的结合要求和成形的精度。

2.2 HA 点阵结构骨支架的形貌及相组成

利用最优参数打印出的 HA 陶瓷素坯和烧结出的 HA 陶瓷支架的结果如图 7 所示。由图 7 可知，在最优打印参数下制造出的支架外部轮廓完整，烧结后的陶瓷呈现半透明的颜色，具有很好的透光性，这与 HA 陶瓷微观结构致密有关[28]。同时，HA 陶瓷内部孔隙连通且无堵塞，孔径可达 200~600 μm，可以很好的满足骨氧合和血管生成。另外，从光镜下可以看出：在打印方向上存在分层现象，这是逐层叠加制造时出现的现象。

烧结前后不同点阵结构 HA 陶瓷的纵向和横向的收缩率如表 3 所示，由表 3 可以看出，3 种点阵结构的纵向收缩率均大于横向的收缩。这可能是因为打印时层间结合致密度不够，因而在收缩时陶瓷填补孔隙，造成收缩加大。3 种结构的收缩率比较接近，这说明 HA 陶瓷在相同孔隙率下具有相近的收缩率。



(a) Appearance of DS　(b) Appearance of RDS　(c) Appearance of OTS

(d) Top view of DS　(e) Top view of RDS　(f) Top view of OTS

(g) Left view of DS　(h) Left view of RDS　(i) Left view of OTS

图 7　点阵结构陶瓷支架的实物图和烧结后的光镜照片

Fig. 7　Physical pictures of lattice structure ceramic support and light mirror picture after sintering

表 3　HA 陶瓷烧结收缩率

Table 3　Sintering shrinkage of HA ceramics

Lattice structure	Longitudinal shrinkage/%	Horizontal shrinkage/%
Diamond	30.58±0.30	27.88±1.00
Rombic dodecahedron	30.62±0.42	26.54±0.31
Octet truss	29.94±0.49	26.91±0.29

图 8 为烧结后 HA 陶瓷的 XRD 谱。由图 8 可知，经过 1 300 ℃高温烧结后，HA 陶瓷部分分解为了 β-磷酸三钙(β-TCP)，文献[29–30]提出羟基磷灰石在高温下不稳定，会发生热分解，先脱水分解为氧羟基磷灰石(Hydroxyoyapatite，$Ca_{10}(PO_4)_6O_x(OH)_{2(1-x)}$，HOA，$0 \leqslant x \leqslant 1$)，最终分解为磷酸三钙和氧化钙。

图 9 为 HA 陶瓷的 SEM 照片。由图 9a~图 9b 看出，经 1 300 ℃烧结过后的 HA 陶瓷断面致密，几乎看不到单个晶粒，说明使用的纳米 HA 具有很好的烧结活性。同时，有部分地方出现了少量气孔，这是因为在 HA 陶瓷烧结过程中晶界扩散过快，气体来不及排出而留在晶粒内部形成了气孔。在图 9b 中有部分地方出现了裂纹，这可能和脱脂过程中内应力释放或者烧结收缩产生的应力有关[31–32]。通过图 9c~图 9d 看出，晶粒之间互相结合，发生了明显的长大，其平均粒径为 6.08±2.66 μm。其中部分晶粒长大明显，尺寸大约为 14 μm。

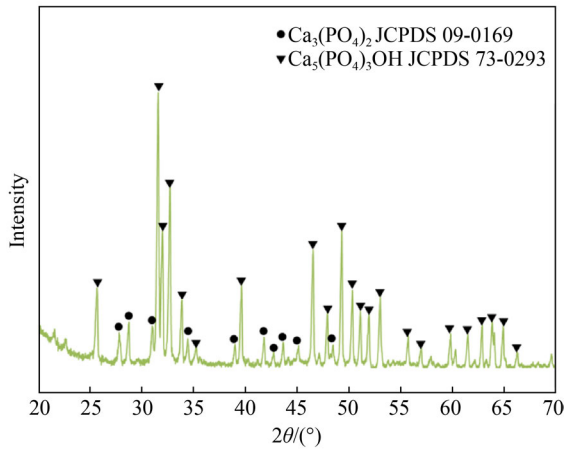
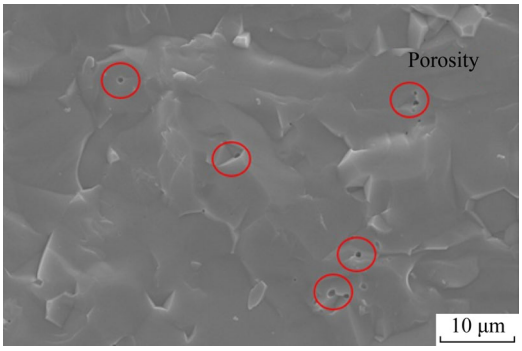


图 8　HA 陶瓷的 XRD 谱

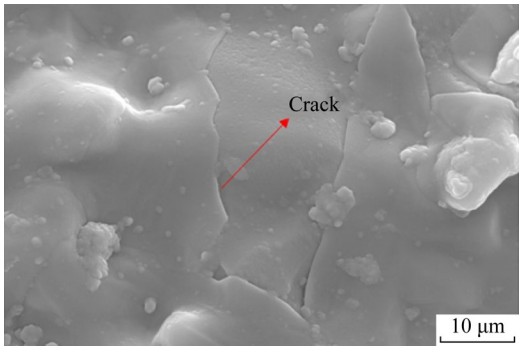
Fig. 8　XRD pattern of HA ceramics

2.3　HA 点阵结构骨支架的力学性能

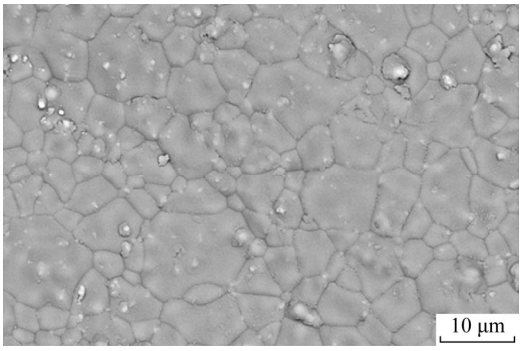
图 10 为 3 种点阵结构的压缩性能模拟图。由图 10 可知，相同静力学条件下，金刚石点阵结构的



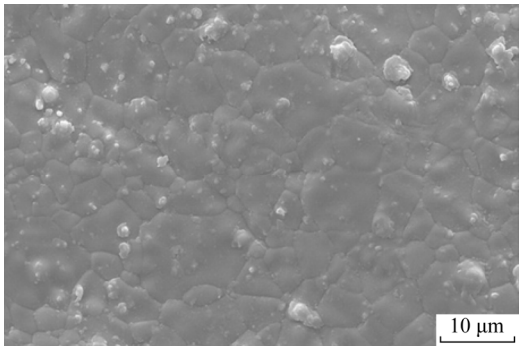
(a) Fracture morphology (low magnification)



(b) Fracture morphology (high magnification)



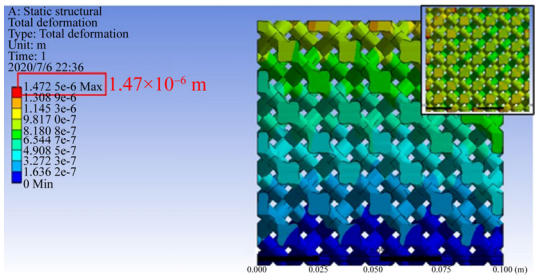
(c) Backscattered electron image (BSE)



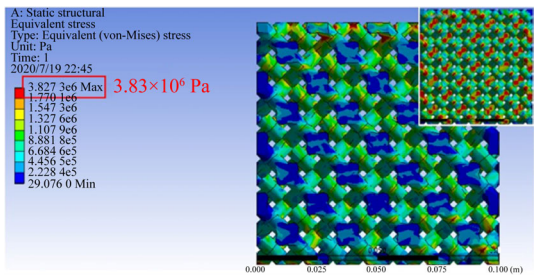
(d) Surface morphology

图 9 HA 陶瓷的 SEM 照片

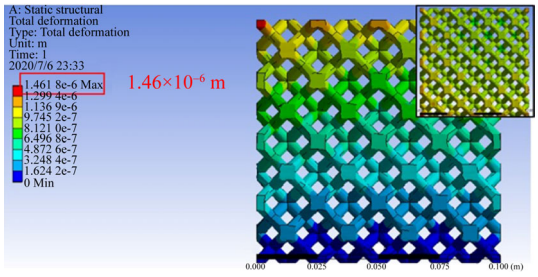
Fig. 9 SEM images of HA ceramics



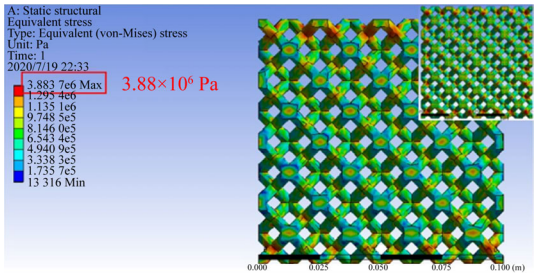
(a) Total deformation of DS



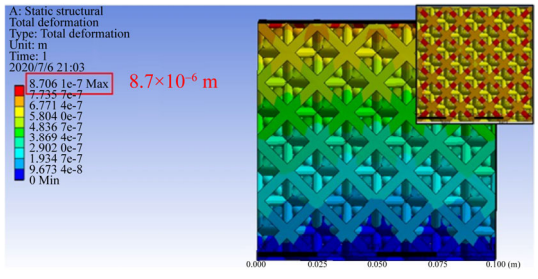
(b) Equivalent stress of DS



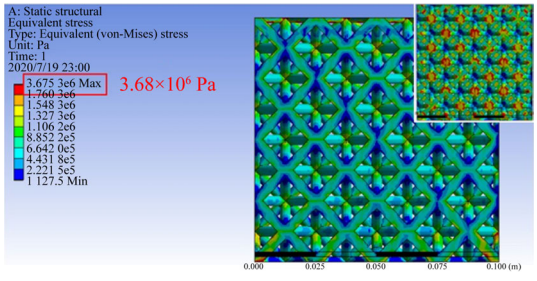
(c) Total deformation of RDS



(d) Equivalent stress of RDS



(e) Total deformation of OTS



(f) Equivalent stress of OTS

图 10 不同点阵结构的抗压性能仿真结果图

Fig. 10 Simulation of the compressive performance of different lattice structures

变形最大，八角桁架点阵结构的变形最小。3 种结构应力分布均较为均匀，在相同的孔隙率下，八角桁架点阵结构其受到的应力最小，菱形十二面体点阵结构的应力最大。这与节点处的支柱数量及其粗细有关。八角桁架结构的一个结点处由 12 个支柱贯穿组成，因而能够承受更大的力，而菱形十二面体点阵结构是由 8 个支柱汇集而成，直径适中。虽然金刚石点阵结构节点只有 4 个支柱，但是其支柱直径较粗，且更接近三角结构，具有较好的稳定性和力学承载性能。在应力分布方面，金刚石点阵结构和八角桁架点阵结构的较高应力主要分布在上表面和下表面的部分边角处，菱形十二面体点阵结构的节点处受力较大，同时底部和顶部均受到了较大的应力。

对不同点阵结构进行的抗压性能测试结果如表 4 所示。由表 4 可以看出，八角桁架点阵结构的抗压强度最高，平均值为 3.16 MPa，菱形十二面体点阵结构的抗压强度最小，为 1.86 MPa。抗压强度的真实结果与仿真模拟结果基本符合，而菱形十二面体点阵结构的抗压强度最小，这是因为其顶部以及底部的节点处同时受到较大的应力。图 11 为 3 种不同点阵结构的抗压强度曲线。由图 11 可以看出，其断裂方式为脆性断裂，在位移为 0.06 mm 以下时，就发生了断裂。而根据模拟结果看出，受力比较大的部位一般在节点处，因此断裂一般从节点处开始。

表 4　3 种点阵结构的抗压强度

Table 4　Compressive strength of three kinds of lattice structures

Lattice structure	Compressive strength (Printing direction)/MPa
Diamond	2.43±0.76
Rombic dodecahedron	1.86±0.87
Octet truss	3.16±1.32

2.4　HA 点阵结构骨支架的生物相容性

为了验证混合了有毒的光敏树脂单体和阻聚剂的陶瓷在烧结后是否存在细胞毒性，对支架进行了细胞毒性测试。图 12 为 *r*BMSCs 细胞在 HA 陶瓷表面上的早期附着情况荧光图。由图 12 可知，经过培养 1 d 的 HA 陶瓷表面附着了大量的细胞，同时经过放大后，细胞触角开始在支架上黏附，并存活良好，这说明加入的阻聚剂和光敏树脂单体等有毒物质，经过高温烧结后已无残留，显示烧结出的 HA 陶瓷仍具有良好的生物相容性。

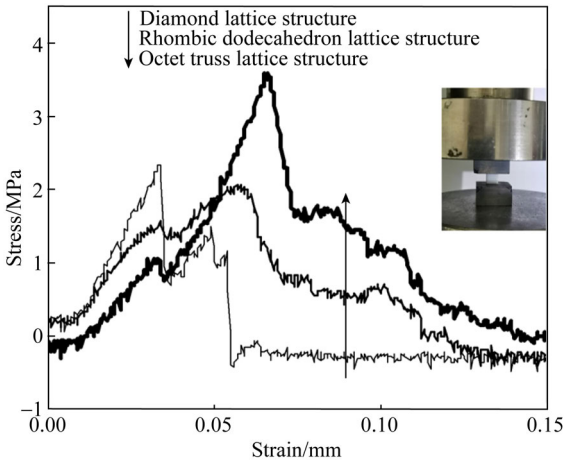
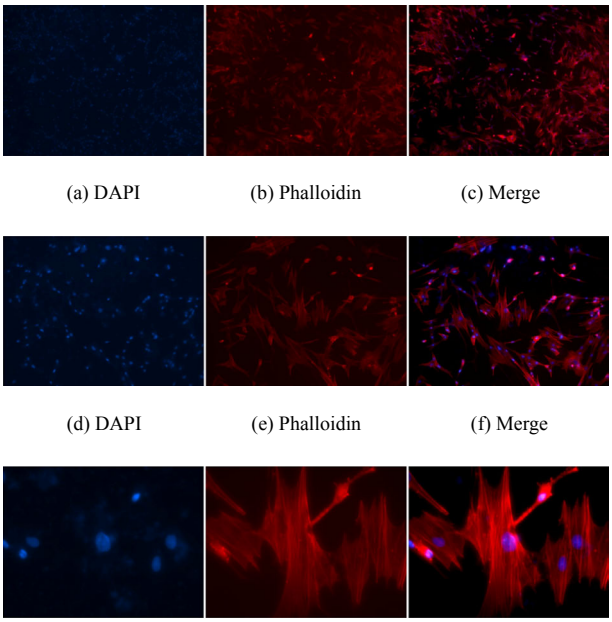


图 11　不同点阵结构抗压强度曲线

Fig. 11　Compress curve of different lattice structures



Red—Phalloidin; Blue—DAPI.

图 12　*r*BMSCs 细胞在 HA 陶瓷表面上的黏附

Fig. 12　Attachment of *r*BMSCs analyzed by fluorescence microscope

3　结论

1) 阻聚剂的添加提高了成形精度，但降低了 HA 陶瓷浆料的 C_d 和 D_p。当阻聚剂含量为 0.1%、曝光时间为 4 s 时成形性能最好，D_p 为 92.44 μm。

2)在 1 300 ℃高温烧结的 HA 陶瓷、热分解为了 *β*-TCP。HA 陶瓷微观结构致密，平均粒径为 (6.08±2.66) μm。

3) 相同孔隙率下金刚石点阵结构、菱形十二面

体点阵结构和八角桁架点阵结构的 HA 陶瓷支架收缩率差别不大，且抗压性能力学仿真和实际测试相吻合，其中八角桁架结构具有最优的抗压强度，平均值为 3.16 MPa。

4) 体外细胞实验显示高温烧结出的HA陶瓷骨支架仍具有良好的生物相容性。

参考文献:

[1] BOSE S, ROY M, AMIT B. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds[J]. Trends Biotechnology, 2012, 30(10): 546–554.

[2] 张瑞雪. 骨骼生物支架的 3D 打印和纤维缠绕成型及性能分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
ZHANG Ruixue. The fabrication technology and performance analysis of bone scaffolds Manufactured by 3D printing and filament winding (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

[3] SCALERA F, CORCIONE C E, FRANCESCO M, et al. Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering[J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 15455–15462.

[4] DERAKHSHANFAR S, MBELECK R, XU K G, et al. 3D bioprinting for biomedical devices and tissue engineering: A review of recent trends and advances[J]. Bioact Mater, 2018, 3(2): 144–156.

[5] MISHRA S, KNOTHE T, MELISSA L. Effect of lacunocanalicular architecture on hydraulic conductance in bone tissue: Implications for bone health and evolution[J]. Anat Rec, 2003, 273A(2): 752–762.

[6] KLAWITTER J J, HULBERT S F. Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications[J]. J Biomed Mater Res, 1971, 5(6): 161–229.

[7] 吴天琦, 杨春喜. 可用于骨修复的 3D 打印多孔支架研究进展[J]. 中国修复重建外科杂志, 2016, 30(4): 509–513.
WU Tianqi YANG Chunxi. J Chin J Reparat Reconstr Surgery (in Chinese), 2016, 30(4): 509–513.

[8] CHEN F, ZHU H, WU J M, et al. Preparation and biological evaluation of ZrO_2 all-ceramic teeth by DLP technology[J]. Ceram Int, 2020,46(8): 11268–11274.

[9] COX S C, THORNBY J A, GREGORY J, et al. 3D printing of porous hydroxyapatite scaffolds intended for use in bone tissue engineering applications[J]. Mater Sci Eng C, 2015, 47: 237–247.

[10] LI K, ZHAO Z. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension[J]. Ceram Int, 2017, 43(6): 4761–4767.

[11] 马高, 朱伟, 史云松. 羟基磷灰石及其复合材料增材制造研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 393–401.
MA Gao, ZHU Wei, SHI Yunsong. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 393–401.

[12] CHEN Z, ZI Y L, JUNJIE L, et al. 3D printing of ceramics: A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 661–687.

[13] XING H, ZOU B, LAI Q, et al. Preparation and characterization of UV curable Al_2O_3 suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent[J]. Powder Technol, 2018, 338: 153–161.

[14] HINCZEWSKI C, CORBEL S, CHARTIER T. Stereolithography for the fabrication of ceramic three dimensional parts[J]. Rapid Prototyping J, 1998, 4(3): 104–111.

[15] YORAM D H, HEINECKE J, WEBER A, et al. High solids loading ceramic colloidal dispersions in UV curable media via comb-polyelectrolyte surfactants[J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 337(1): 66–74.

[16] 储成林, 等. 羟基磷灰石(HA)生物复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 1999(2): 51–54.
CHU Chenglin, et al. Mat Rev (in Chinese), 1999(2): 51–54.

[17] 吴斌. 羟基磷灰石骨生物支架的制备与评价[D]. 华中科技大学, 2013.
WU Bin. Preparation and evaluation of hydroxyapatite bone bio-Scaffold (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.

[18] 刘春春. 面曝光固化成型羟基磷灰石支架的工艺研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
LIU Qingchun. Research on the fabrication of HA scaffold based on mask projection stereolithography (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2017.

[19] WANG Z, HUANG C Z, WANG J, et al. Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering[J]. Ceram Int, 2019, 45(3): 3902–3909.

[20] MASKERY I, STURM L, AREMU A O, et al. Insights into the mechanical properties of several triply periodic minimal surface lattice structures made by polymer additive manufacturing[J]. Polymer, 2018, 152: 62–71.

[21] LIU Z, LIANG H, SHI T S, et al. Additive Stereolithography for the fabrication e manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds *via* digital light processing and *in vitro* compatibility[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 11079–11086.

[22] ZHANG K Q, HE R J, DING G J, et al. Digital light processing of 3Y-TZP strengthened ZrO_2 ceramics[J]. Mater Sci Eng: A, 2020, 774: 138768.

[23] GUO J, ZHENG Y, LI P, et al. Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D printing[J]. Ceram Int, 2019. 45(17, Part B): 23007–23012.

[24] SHUAI X, ZENG Y, LI P R, et al. Fabrication of fine and complex lattice structure Al_2O_3 ceramic by digital light processing 3D printing technology[J]. J Mater Sci, 2020, 55(16): 6771–6782.

[25] JOHANSSON E, LIDSTRÖM O, JOHANSSON J. et al. Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufacture by stereolithography[J]. Materials, 2017, 10(2): 138.

[26] DMITRII A K, PETR S S, ANASTASIYA D E. 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.

[27] LI X B, HE Z, ZHANG J X, et al. Fabrication of zirconia all-ceramic crown *via* DLP-based stereolithography[J]. Int J AppL Ceram Technol, 2019, 17(3): 884–853.

[28] OH H M, PARK Y J, KIM H N, et al. Effect of powder milling routes on the sinterability and optical properties of transparent Y_2O_3 ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 775–780.

[29] CIHLAR J, BUCHAL A, TRUNEC M. Kinetics of thermal

decomposition of hydroxyapatite bioceramics[J]. J Mater Sci, 1999, 34(24): 6121–6131.

[30] CHEN Y M, MIAO Xi G. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents[J]. Biomaterials, 2005, 26(11): 1205–1210.

[31] WANG J C, DOMMATI H. Fabrication of zirconia ceramic parts by using solvent-based slurry stereolithography and sintering[J]. Int J Adv Manuf Tech, 2018, 98: 1537–1546.

[32] KNAPP A M, HALLORAN J W. Binder Removal from Ceramic-Filled Thermoplastic Blends[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2776–2781.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



吴甲民，华中科技大学材料科学与工程学院 副教授、博士生导师，湖北省青年科技晨光计划、武汉市青年科技朝阳计划、武汉东湖新技术开发区“3551 光谷人才计划”、华中科技大学材料学院“青年优材计划”入选者。现任增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心副主任、中国机械工程学会增材制造分会团体标准材料与工艺工作组召集人、中国机械工程学会高级会员、中国医疗器械行业协会 3D 打印医疗器械专业委员会专家等职务。担任 SCI 期刊 Journal of Advanced Ceramics 编委，《材料工程》《航空材料学报》青年编委，国家自然科学基金和 Czech Science Foundation 函评专家。主要从事陶瓷增材制造技术及其应用方面的研究工作，主持国家重点研发计划项目课题、国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金青年科学基金项目等科研项目 20 余项，获中国硅酸盐学会特种陶瓷分会 2020 年度特种陶瓷优秀青年奖、3D 打印医疗器械团体标准制定“杰出贡献专家”、材料成形与模具技术国家重点实验室 2018 年度重大进展奖(排 1)、2019 年度华中科技大学重大学术进展奖(排 2)等奖励。近年来，发表学术论文 70 余篇，申请了 46 项国家发明专利(已授权 21 项)，参与出版专著 4 部。作为标准指导专家参与制定《3D 打印个性化牙种植体团体标准》，多次参与组织国内外大型会议，并多次受邀在国内外大型会议和科研院所做大会报告和邀请报告。



化帅斌，华中科技大学材料学院硕士研究生，研究方向为可降解复合陶瓷骨支架的光固化成形及性能研究。所在课题组研究为陶瓷增材制造技术及其应用。其中研究领域涉及结构陶瓷、生物陶瓷及功能陶瓷的光固化、激光选区融化和激光选区烧结成形等。