第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210181

氧阻聚层调控原理及其对陶瓷光固化成型精度的影响

连 芩[1,2]，王永辉[1,2]，李涤尘[1,2]，何晓宁[3]

(1. 西安交通大学，机械制造系统工程国家重点实验室，西安 710054；2. 国家药品监督管理局医用增材制造器械研究与评价重点实验室，西安 710054；3. 西安电子科技大学，宽带隙半导体技术国家重点学科实验室，西安 710071)

摘 要：利用自由基树脂材料进行光固化 3D 打印时出现的“氧阻聚层”，为其连续制造和表面质量的提升提供了可能，但因对打印件的结构精度的调控机理不清，打印具有复杂外形的多孔结构件难以控制其成型精度。利用自制自由基生物陶瓷浆料经光固化 3D 打印制造多孔生物骨陶瓷支架，研究并提出了光固化过程中的 3 阶段的固化区间和氧阻聚层调控成型精度原理；建立了寻找合理的氧阻聚调控打印工艺参数的方法；发现了氧阻聚层不仅能够提升陶瓷制件的成型精度，也会影响其力学性能。由此建立起的氧阻聚层厚度对生物骨陶瓷支架的多孔结构成型精度和力学性能的作用机制，为多功能陶瓷打印技术及其陶瓷基骨替代物应用提供了高精度制造基础理论与方法。

关键词：氧阻聚；光固化 3D 打印；多功能陶瓷；骨支架；成型精度
中图分类号：TH145.1; TH164　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1846–07
网络出版时间：2021–07–23



Control Mechanism and Effect of Oxygen-inhibition Layer of Ceramic Stereolithography on Orming Precision

LIAN Qin[1,2], *WANG Yonghui*[1,2], *LI Dichen*[1,2], *HE Xiaoning*[3]

(1. State Key Laboratory of Mechanical Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Research and Evaluation of Medical Additive Manufacturing Devices, National Medical Products Administration, Xi'an 710054, China; 3. State Key Laboratory of Broadband Gap Semiconductor Technology, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: There is an "oxygen inhibition layer" forming when light-curing 3D printing with radicals resin material, leading to continuous printing and surface quality improvement. Since the mechanism of controlling the structural precision of printing parts is unclear, it is thus difficult to control the precision of printing porous parts with complex shape. This paper used a self-made free radical bioceramic slurry to produce porous bioceramic scaffolds through stereolithography, investigated the three-stage curing interval in the lithography process and the principle of controlling the molding accuracy of the oxygen barrier layer. and proposed a reasonable control oxygen-inhibition layer method for adjusting the printing process parameters. It is indicated that the oxygen-inhibition layer can improve the molding accuracy of ceramic parts, and affect its mechanical properties. According to the established mechanism of the thickness of the oxygen-inhibition layer on the forming accuracy and mechanical properties of the porous structure of the bio-bone ceramic scaffold, the high-precision manufacturing basic theory and method for the multifunctional ceramic printing technique and the application of ceramic base bone substitutes were proposed.

Keywords: oxygen-inhibition; stereolithography; multifunctional ceramic; bone scaffold; structural precision

多孔骨支架是典型的多功能陶瓷产品，如已被广泛用于骨缺损修复的磷酸三钙(β-TCP)，具有优良的生物学性能，且可在体内降解，其 Ca、P 元素可直接被吸收形成新骨[1–3]；具有匹配缺陷的外形结构和合理的力学强度，可维持缺损部位的力学环境，促进缺损修复与愈合[4–5]。其内部互相连通的多孔

收稿日期：2021–03–15。　修订日期：2021–04–11。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFE0207900)；陕西省重点研发计划(2019ZDLGY04-03)和国家自然科学基金重点项目(51835010)资助。
第一作者：连 芩(1971—)，女，教授。

Received date: 2021–03–15.　**Revised date:** 2021–04–11.
First author: LIAN Qin(1971–), female, Professor.
E-mail: lqiamt@mail.xjtu.edu.cn

结构有利于细胞附着、增殖、分化，促进新骨生长，新生组织向内生长和骨种植体界面的良好融合[6–11]。然而，越来越多的研究显示，多孔结构中对尺寸和孔隙结构特征有着比较严格的要求，例如促进细胞附着、增殖和迁移的相互贯穿的孔道的最优孔径在300~600 μm 之间[12]，而且细胞对于多孔支架的孔径形状表现敏感[13]。因此对多孔骨支架的复杂结构成型一直是其快速制造的关键问题。

近年来，3D 打印技术制造多孔陶瓷骨支架的研究和应用越来越广泛，Shuai 等通过 SLS 法制备了 TCP/HA 复合的磷酸三钙支架，TCP/HA(羟基磷灰石)质量比例容易调控，用 TCP/HA(质量比为 30:70)烧结的支架具有最佳的力学和生物性能[14]。Nandi 等采用粉末粘接 3D 打印技术[8]、Sa 等采用喷墨 3D 打印技术[15]、刘小栋等[16]利用光固化 3D 打印技术制造了多孔生物陶瓷支架，并开展相关的生物学实验证明其多孔对骨与软骨组织的再生具有促进作用。而且，3D 打印技术通过逐层的堆叠成型提供了多种复杂外形和多孔结构的可控性、便携性的制造方式[17–20]。

然而，尽管光固化 3D 打印技术的结构成型精度极高，但其工艺复杂，打印过程中固化材料对光的散射仍是制约其成型精度和效率的主要问题[21]。Halloran 团队[22]研究了不同折射率的 SiO_2 陶瓷浆料固化固定线宽时对边缘过固化现象的影响，结果表明，陶瓷与树脂折射率越大，边缘过固化越严重，而且过固化现象在浆料与紫外光的接触面上最强。

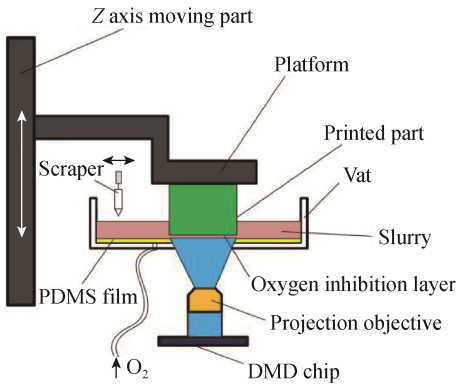
光固化成型技术中通常采用的自由基材料存在氧阻聚现象，即打印材料在紫外光的照射下产生自由基，部分自由基促进了单体和交联剂的聚合，使陶瓷浆料固化，而部分自由基与浆料中氧气反应生成液态的过氧化物，在液槽底部产生了氧阻聚层[23]。Gao 等建立了含有氧阻聚效应的面曝光动力模型[24]。目前，利用氧阻聚层现象可改善打印件质量，如采用液槽底部贴附 PDMS 膜并通过调控氧浓度进而调整固化层的分离力[16]，然而其对成型精度的作用原理仍然有限。

设计了一种多孔模板，包含骨支架常用结构形状、孔隙尺寸等常用于多孔骨支架。配制了自由基生物陶瓷浆料，采用实验室自制面曝光成形设备制造多孔模板。通过分析氧浓度对氧阻聚层的影响，研究氧阻聚层调控原理；并通过测量模板上不同孔径尺寸、力学性能，建立合理工艺参数，探索氧阻聚层的合理覆盖范围，提高生物陶瓷骨支架的制造精度和改善孔隙形貌的方法。

1　打印方法

1.1　自制面曝光成型打印机

该设备采用由底向上的投射方式，具有一个 DLP 投影机(PRO 4500，北京闻亭)，投影分辨率为 912×1 140，光源为 405 nm 波段的紫外光，通过控制 DMD 投影芯片上的微反射镜阵列的偏转形成动态掩膜，紫外光照射动态掩膜并投射到浆料底部固化一层浆料。该 DLP 投影仪投射距离为 92.0 mm，投影幅面为 65.6 mm×41.0 mm。



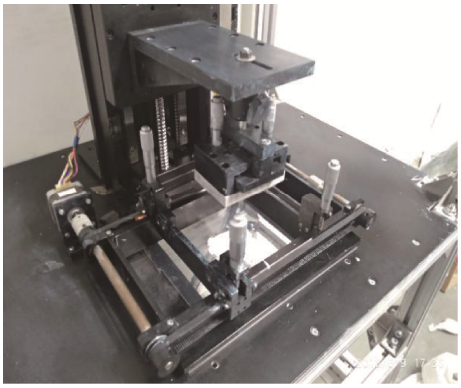


图 1　氧阻聚原理及面曝光成型打印机

Fig. 1　Principle of oxygen-inhibition to polymerization and the mask projection stereolithographic printer

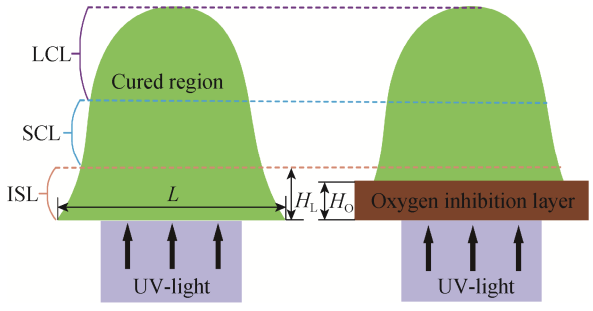
打印机内部氧控模块可在打印过程中在液槽底部通入氧气，PDMS 膜透过氧气，并在材料表面形成一层氧阻聚层，避免了已固化层与液槽底部的黏接[16]。利用刮刀在 PDMS 膜上均匀地涂覆一层浆料，控制打印平台下降至指定位置，进而控制投影机投影完成一层制造，随后开始下一层循环。

1.2　陶瓷氧阻聚层的调控原理

面成形系统采用聚焦光学系统来投影图像，可

以将 1 个像素的光强分布看作 1 个点扩散函数，可采用一阶近似高斯分布来描述[25]，并进一步形成了陶瓷光固化成型原理[26–28]。此时，如图 2a 所示的理论整个固化区域(绿色区域)中，可以划分为 3 个部分，即强烈散射层(Intense Scattered Layer，ISL)、稳定固化层(Stable Cured Layer，SCL)和欠固化层(Less Cured Layer，LCL)。其中强烈散射层(Intense Scattered Layer，ISL)受陶瓷颗粒散射影响，横向尺寸 L 的变形比稳定固化层(SCL)更明显；同时欠固化层(LCL)因光能量衰减大，固化程度低。因此在打印工艺中，通常将涂层厚度(分层厚度)设计为不超过强烈散射层(ISL)与稳定固化层(SCL)之和。因此，在实际的累积加工中欠固化层(LCL)不会被固化在陶瓷素坯中。也就是说，打印的陶瓷素坯中，实际累积成型的各层只与强烈散射层(ISL)和稳定固化层(SCL)有关。加之因光散射造成的过固化现象，在槽底的浆料(即离光源最近的接触面处)更加明显，当多层累积后，零件侧面出现边缘锯齿(Sawtooth)，造成陶瓷零件的结构变形，甚至加工过程不能进行下去。

而当浆料中的氧浓度发生变化，因存在氧阻聚效应，此时槽底的浆料在固化时出现氧阻聚层(Oxygen Inhibition Layer, OIL)，图 2b 所示，液体状的氧阻聚层减小了强烈散射层(ISL)的厚度。如果能够寻找到与强烈散射层(LCL)厚度 H_L 一致的氧阻聚层(OIL)H_O，仅保留稳定固化层(SCL 层)，则有望提升打印零件的成型精度。为此，本研究将调整氧浓度，通过合理的光固化成型工艺参数获得理想的氧阻聚厚度，制造由稳定固化层(SCL)构建的高精度素坯结构。



(a) Theoretical profile of light curing (b) Principle of oxygen-inhibition to polymerization

图 2 光固化 3D 打印中光源理论固化轮廓和氧阻聚效应影响原理

Fig. 2 Theoretical profile of light curing(a) and principle of oxygen inhibition to polymerization(b) of stereolithography

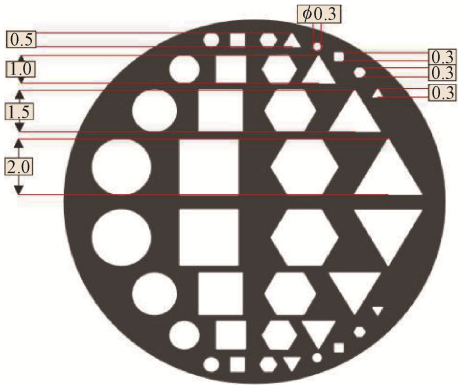
2 实验

2.1 陶瓷浆料制备

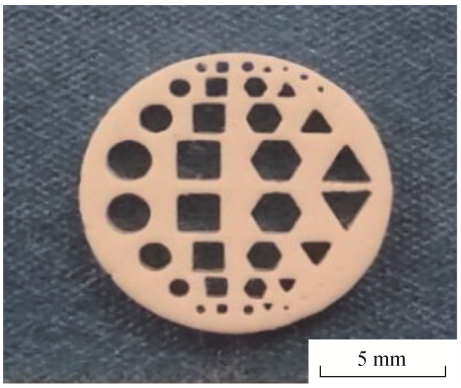
自由基β -TCP 陶瓷浆料，包括预混液、光引发剂(IRGACURE 819)、分散剂(HYPERMER KD1)以及β -TCP 陶瓷粉体。预混液包括单体(1, 6-己二醇二丙烯酸酯)、交联剂(乙氧化季戊四醇丙烯酸酯)以及溶剂(聚丙二醇 400)。β -TCP 陶瓷粉体(粒径~3.4 μm)。将其混合配制为 40%(质量分数)的陶瓷浆料。

2.2 样本

设计了如下图 3 所示的实验样本，该实验样本包括 4 种不同的孔径形状，每个孔径形状有 5 种不同的尺寸，分别为 0.3、0.5、1.0、1.5 mm 和 2.0 mm，该样本被用来评估在不同氧含量[20%(体积分数)、40%、60%、90%]条件下对尺寸精度的影响。实验参数设置如表 1 所示，用来评估氧阻聚层厚度对成型精度的影响。



(a) CAD model



(b) Test sample

图 3 CAD 模型和测试样本

Fig. 3 CAD model and test sample

表 1　打印参数表

Sample No.	φ(Oxygen)/%	Exposure time/s	Energy density/(mJ·cm^{-2})
A-1	20	1.5	6.8
A-2	40	1.5	6.8
A-3	60	1.5	6.8
A-4	90	1.5	6.8

φ—Volume fraction.

打印的陶瓷素坯经过脱脂和烧结工艺，形成致密的陶瓷零件。采用热重分析实验获取毛坯件热分解程度和趋势。根据 TGA 曲线的热重质量损失速率和峰值点绘制合适的热处理曲线。脱脂和烧结工艺在空气条件下进行。脱脂工艺初始升温速率为 6 ℃/min，在温度超过 390 ℃后升温速率为 10 ℃/min，升温至最高温度为 900 ℃后随炉冷却。烧结工艺升温速率为 6 ℃/min，升温至最高温度为 1 100 ℃保持 2 h，随后以降温速率为 6 ℃/min 冷却。

2.3　评估与测试

2.3.1　固化厚度测试与分析　　在浆料池中添加 5 mm 以上厚度的光固化浆料，在ϕ6 mm 圆形掩膜下以不同工艺参数组打印制造单层样品 A-1、样品 A-2、样品 A-3、样品 A-4，使用螺旋测微器(Micrometer，EHGLucasGmbH，MasterProof，Germany)测量其固化厚度。各样品测量 3 次取平均值±标准差。

2.3.2　成型精度测量与分析　　利用激光共聚焦显微镜(LSCM，OLS4 000，Olympus，Japan)测量不同氧浓度参数下成形的样件各个孔径的尺寸。测量方法参考文献[27]，绝对误差为 CAD 模型尺寸与测量尺寸之差，每个结构尺寸测量 3 次并取平均值。

3.3.3　陶瓷制件性能测试与分析　　使用 X 射线衍射仪(XRD，D8 Advanced，Bruker，Germany)观察陶瓷素坯和经脱脂和烧结工艺后形成致密的陶瓷零件的晶相。依据三点弯曲标准(ISO 14 704:2 000，MOD)和压缩强度标准(GB-T 8489—2006)制造样品 A-1、样品 A-2，再利用多功能静力学试验机(CMT4304，MTS，China)分别测试素坯和烧结件的三点弯曲强度和压缩强度。三点弯曲强度和压缩强度测量 15 次取平均值±标准差。

使用热重分析仪(TGA ，STA 449C，NETZSCH，Germany)测试同步热重差热数据，使用差示扫描量热仪(DSC，DSC1，Mettle toledo，Switzerland)测试玻璃转化温度。

3　结果与讨论

3.1　单层固化厚度

陶瓷浆料在不同氧浓度工艺(20%、40%、60%、90%、曝光时间 1.5 s、能量密度 6.8(mJ/cm^2)下对固化厚度的影响，如图 4 所示，由图 4 可以看出，随着氧浓度的增大，β-TCP 陶瓷浆料固化厚度逐渐减小，这是由于氧阻聚效应的存在使底部浆料形成无法固化的氧阻聚层，氧阻聚层的厚度随氧浓度的提高而提高。

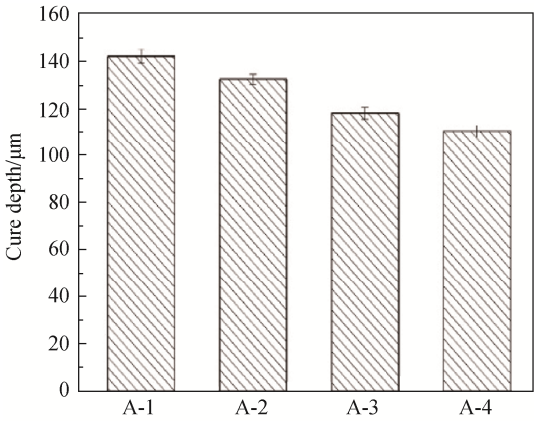
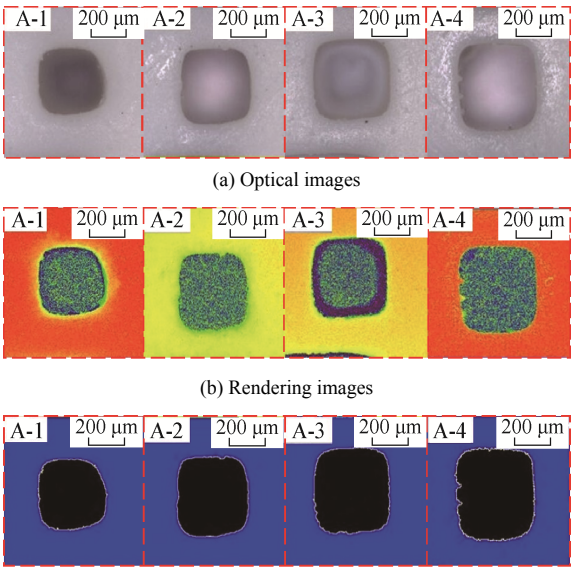


图 4　不同工艺参数的固化厚度

Fig. 4　Curing thickness under the different process parameters

3.2　成型精度

以不同工艺参数组打印素坯样品 A-1、样品 A-2、样品 A-3、样品 A-4，观察和测量各正方形方孔的形貌。图 5 为各样品的方孔(边长为 0.5 mm)轮廓形貌。样品 A-1(氧浓度 20%)的方孔轮廓近似为圆



(a) Optical images

(b) Rendering images

(c) Extracted contours

Side length 0.5 mm.

图 5　正方形方孔形貌图

Fig. 5　Morphology of square holes

形，形状误差和尺寸误差较大。样品 A-2(氧浓度 40%)的方孔轮廓接近于正方形形状，且 4 个直角表现为圆弧形状，但相比于样品 A-1，其形状误差和尺寸误差都获得了明显改善。样品 A-3(氧浓度 60%)和样品 A-4(氧浓度 90%)的方孔接近于 CAD 模型，尺寸精度得到进一步提升，但也发现轮廓边缘出现了缺陷。各样品的差异显示出氧浓度对素坯成型精度具有明显的调控作用。

然而，图 5 中样品 A-2、样品 A-3、样品 A-4 方孔上 4 个圆角的半径变化并不明显，说明并非氧浓度越高，成型精度就越好。此时自 40%氧浓度(样品 A-2)起所获得的氧阻聚层(OIL)厚度都满足打印素坯的要求，但当氧浓度达到 90%(A-4)，则可能会造成氧阻聚层(OIL)的厚度超过强烈散射层(ISL)，影响稳定固化层(SCL)厚度。由于涂层厚度是固定值，因此造成素坯轮廓边缘出现缺陷，成型质量变差。

图 6 为按表 1 中各工艺参数组分别打印的样品的方孔绝对尺寸误差值。由图 6 可以看出，氧浓度条件的不同，将会造成各样品的成型精度发生改变。方孔边长为 0.3 mm 时，样品 A-1、样品 A-2 的方孔完全闭合，样品 A-3、样品 A-4 的方孔轮廓尺寸有较大变形。整体上，样品 A-2 误差明显比样品 A-1 尺寸误差小，最大差距 94 μm(边长 2.0 mm)；样品 A-4 相比样品 A-1 的误差最大可减小 161 μm(边长 2.0 mm)。方孔边长为 0.3~1.0 mm 时，尺寸误差为 60~168 μm，方孔边长超过 1.0 mm 后，尺寸误差为 60~296 μm，而且显示出随着尺寸增加而误差增大的趋势，表明陶瓷零件的加工精度与其加工尺寸有密切的相关性。

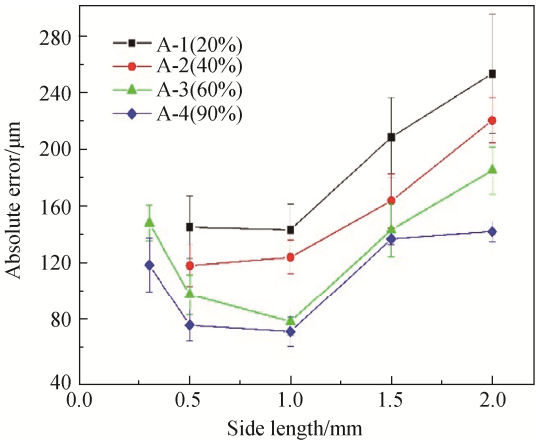
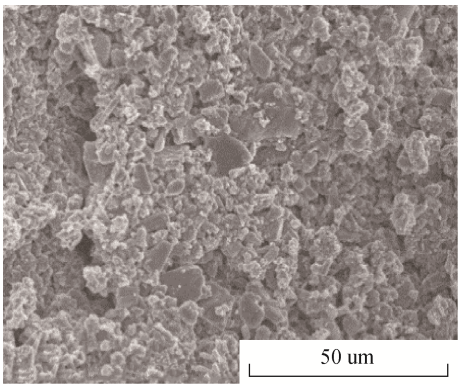


图 6 正方形方孔尺寸误差

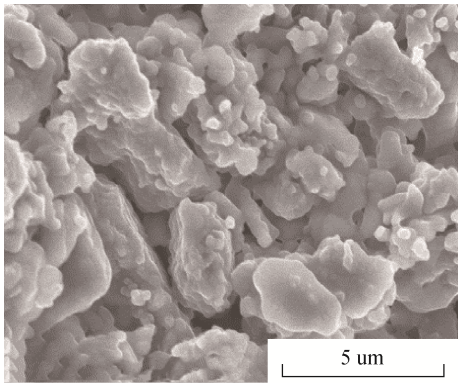
Fig. 6 Errors of the side length of square holes

3.3 显微分析与力学性能

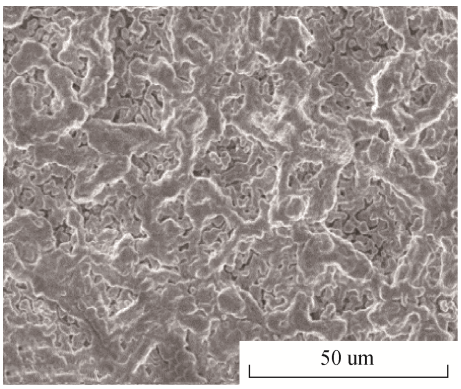
素坯经过脱脂和烧结工艺(最高温度 1 100 ℃)，制成致密陶瓷零件。测量后发现其收缩率维持在 21%，与氧浓度没有明显的相关性。图 7 为样品 A-2



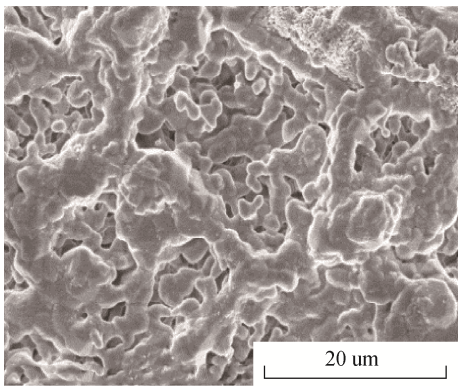
(a) Low resolution of green body



(b) High resolution of green body



(c) Low resolution of sintered part



(d) High resolution of sintered part

图 7 素坯样品的微观结构和烧结件样品的微观结构

Fig. 7 Microstructure images of green parts and sintered parts

的素坯及其烧制后的 XRD 分析结果。由图 7 可见，脱脂和烧结工艺后，零件的成分为β-$Ca_3(PO_4)_2$。打印过程中引入的氧气对烧制的陶瓷零件组成成分没有影响。

素坯和烧结件的三点弯曲强度和压缩强度采用标准样件进行测量，其数据如图 8 所示。由图 8 可见，素坯平均弯曲强度为 16.2 MPa，平均压缩强度 31.5 MPa；但是样品 A-1 素坯平均压缩强度为 89.6 MPa、样品 A-2 为 115.1 MPa，2 组素坯的压缩强度相差 25.5 MPa。样品 A-2 烧结件的平均弯曲强度为 78.5 MPa，比样品 A-1 提升了 11.2 MPa；样品 A-2 烧结件的平均压缩强度为 263.4 MPa，比样品 A-1 提高了 37.1 MPa。

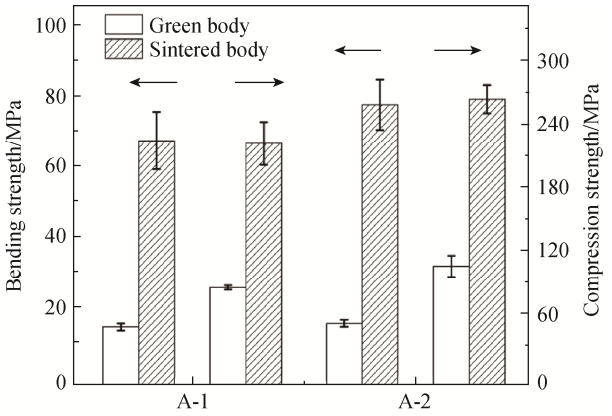


图 8　素坯和烧结件的三点弯曲强度和压缩强度

Fig. 8　Comparison of bending strength and compression strength between green parts and sintered parts

氧浓度对素坯的弯曲强度无明显影响，但对素坯压缩强度有影响；同时，氧浓度对烧结件的力学性能有明显影响。分析认为，这可能是由于样品 A-2 的氧阻聚层比样品 A-1 更厚，降低了强烈散射层(ISL)在涂层厚度中的占比，因此不仅提升了素坯成型精度，也改变了累积方向上素坯的应力集中情况，从而改变了素坯的压缩强度，素坯质量的改善进而又提升了烧制件的力学性能。

5　结论

提出了一种多孔模板，利用自制陶瓷浆料经光固化 3D 打印制造多孔生物骨陶瓷支架，研究分析了打印过程中 3 阶段的固化区间，提出了氧阻聚层调控成型精度原理；通过实验建立一种合理的打印工艺参数(氧浓度 40%、能量密度 6.8 mJ·cm^2、1.5 s 曝光时间)，其陶瓷素坯成型精度不低于 234.0 μm，烧制后弯曲强度为 78.5 MPa、压缩强度为 263.4 MPa。并且，氧浓度不仅能够提升陶瓷制件的成型精度，也会影响其力学性能。

参考文献:

[1] BOSE S, TARAFDER S, BANERJEE S S, et al. Understanding in vivo response and mechanical property variation in MgO, SrO and SiO doped β -TCP[J]. Bone Res, 2011, 48(6): 1282–1290.

[2] 袁景, 甄平, 赵红斌. 高性能多孔β-磷酸三钙骨组织工程支架的 3D 打印[J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(43): 6914–6921.
YUAN Jing, ZHEN Ping, ZHAO Hongbin. J Clin Rehabil Tis Eng Res (in Chinese), 2014, 18(43): 6914–6921.

[3] BANDYOPADHYAY A, BERNARD S, XUE W, et al. Calcium phosphate-based resorbable ceramics: influence of MgO, ZnO, and SiO2 dopants[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2675–2688.

[4] 化帅斌, 朱皓, 吴甲民, 等. 点阵结构羟基磷灰石支架的数字光处理制备及性能[L]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 608–617.
HUA Shuaibin, ZHU Gao, WU Jiamin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 608–617.

[5] 马高, 朱伟, 史云松, 等. 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, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 393–401.

[6] 马云海, 尚文博, 范雪莹, 等. 仿骨β相磷酸三钙多孔生物陶瓷制备及降解[J]. 吉林大学学报, 2015(4): 1367–1374.
MA Yunhai, SANG Wenbo, FAN Xueying, et al. J Jilin Univ (in Chinese), 2015(4): 1367–1374.

[7] TRIPATHI G, BASU B. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: physico-mechanical and biological evaluations[J]. Ceram Int, 2012, 38(1): 341–349.

[8] NANDI S K, FIELDING G, BANERJEE D, et al. 3D printed beta-TCP bone tissue engineering scaffolds: effects of chemistry on in vivo biological properties in a rabbit tibia model[J]. J Mater Res, 2018, 33(14): 1939–1947.

[9] SHUAI C, YANG W, FENG P, et al. Accelerated degradation of HAP/PLLA bone scaffold by PGA blending facilitates bioactivity and osteoconductivity[J]. Bioact. Mater, 2021, 6(2): 490–502.

[10] BIDAN C M, KOMMAREDDY K P, RUMPLER M, et al. Geometry as a factor for tissue growth: towards shape optimization of tissue engineering scaffolds[J]. Adv Healthc Mater, 2013, 2(1): 186–194.

[11] DIAO J, OUYANG J, DENG T, et al. 3D-plotted beta-tricalcium phosphate scaffolds with smaller pore sizes improve in vivo bone regeneration and biomechanical properties in a critical-sized calvarial defect rat model[J]. Adv Healthc Mater, 2018, 7(17): 1800441.

[12] LASGORCEIX M, CHAMPION E, CHARTIER T. Shaping by microstereolithography and sintering of macro-micro-porous silicon substituted hydroxyapatite[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(4): 1091–1101.

[13] KOLLMANNSBERGER P, BIDAN C M, DUNLOP J W C, et al. The physics of tissue patterning and extracellular matrix organisation: how cells join forces[J]. Soft Matter, 2011, 7(20): 9549–9560.

[14] SHUAI C, LI P, LIU J, et al. Optimization of TCP/HAP ratio for better properties of calcium phosphate scaffold *via* selective laser sintering[J]. Mater Charact, 2013, 77: 23–31.

[15] SA M W, KIM J Y. Fabrication and evaluation of 3D beta-TCP

scaffold by novel direct-write assembly method[J]. J Mech Sci Technol, 2015, 29 (12): 5369–5376.

[16] 刘小栋, 连芩, 李涤尘, 等. 基于氧阻聚效应的陶瓷面成形工艺优化研究[J]. 机械工程学报, 2019, 55(9): 224–232.
LIU Xiaodong, LIAN Qin, LI Dichen, et al. J Mech Eng (in Chinese), 2019, 55(9): 224–232.

[17] CHEN Q, ZOU B, LAI Q, et al. A study on biosafety of HAP ceramic prepared by SLA-3D printing technology directly[J]. J Mater Sci Mater Med, 2019, 98: 327–335.

[18] WILSON C E, BLITTERSWIJK C, VERBOUT A J, et al. Scaffolds with a standardized macro-architecture fabricated from several calcium phosphate ceramics using an indirect rapid prototyping technique[J]. J Mater Sci Mater Med, 2011, 22(1): 97–105.

[19] FENG P, WU P, GAO C, et al. A multimaterial scaffold with tunable properties: toward bone tissue repair[J]. Adv Sci, 2018, 5(6): 1700817.

[20] LEE G, CARRILLO M, MCKITTRICK J, et al. Fabrication of ceramic bone scaffolds by solvent jetting 3D printing and sintering: towards load-bearing applications[J]. Addit Manuf, 2020, 33: 101107.

[21] 顾玥, 王功, 段文艳, 等. 陶瓷光固化成型技术的应用与展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 867–877.
GU Yue, WANG Gong, DUAN Wenyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 867–877.

[22] HALLORAN J W. Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization[J]. Annu Rev Mater Res, 2016, 46(1): 19–40.

[23] LIAN Q, YANG F, XIN H, et al. Oxygen-controlled bottom-up mask-projection stereolithography for ceramic 3D printing[J]. Ceram Int, 2017, 43(17): 14956–14961.

[24] GAO Y, XU L, ZHAO Y, et al. 3D printing preview for stereolithography based on photopolymerization kinetic models[J]. Bioact Mater, 2020, 5(4): 798–807.

[25] KANG H-W, PARK J H, CHO D-W. A pixel based solidification model for projection based stereolithography technology[J]. Sens Actuator A Phys, 2012, 178: 223–229.

[26] WU X, LIAN Q, LI D, et al. Tilting separation analysis of bottom-up mask projection stereolithography based on cohesive zone model[J]. J Mater Process Tech, 2017, 243: 184–196.

[27] WU X, LIAN Q, LI D, et al. Influence of boundary masks on dimensions and surface roughness using segmented exposure in ceramic 3D printing[J]. Ceram Int, 2019, 45(3): 3687–3697.

[28] TARABEUX J, PATELOUP V, MICHAUD P, et al. Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(11): 4089–4098.