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.0454-5648.20210204

氧化锆生物陶瓷的立体光固化制备及其力学与生物性能

陈 芬[1,2]，吴亚茹[1,2]，朱 皓[3]，吴甲民[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)

摘 要：制备了用于立体光固化技术(SL)的 ZrO_2 浆料，采用 SL 打印制备了 ZrO_2 生物陶瓷，研究了烧结样品的力学性能与生物相容性。经过不同温度烧结后，ZrO_2 原粉中的 m-ZrO_2 均完成了向 t-ZrO_2 或 c-ZrO_2 的转变。随着烧结温度的提高，陶瓷致密化程度提高，气孔数量减少；当烧结温度继续提高时，晶粒尺寸继续增大且大小不均匀。当烧结温度从 1 450 ℃升高至 1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的维氏硬度和断裂韧性先增大后减小，且均在 1 500 ℃达到最大值，分别为 14.87 GPa 和 6.73 MPa·$m^{1/2}$，此时的线收缩率与相对密度分别为 23.42%和 97.32%。同时利用大鼠骨髓间充质干细胞(*r*BMSCs)进行体外细胞实验，证明了 SL 成形的 ZrO_2 生物陶瓷具有较好的生物相容性，在牙科修复中具有广阔的应用前景。

关键词：增材制造；氧化锆；立体光固化；力学性能；生物相容性
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1837–09
网络出版时间：2021–07–23

Mechanical and Biological Properties of ZrO_2 Bioceramics by Stereolithography Technique

CHEN Fen[1,2], *WU Yaru*[1,2], *ZHU Hao*[3], *WU Jiamin*[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)

Abstract: In order to use ZrO_2 all-ceramic restorations in the dental field, ZrO_2 slurry suitable for SL technology was obtained and ZrO_2 bioceramic was prepared by SL. The mechanical properties and biocompatibility were investigated. The transformation from m-ZrO_2 to t-ZrO_2 or c-ZrO_2 in the original ZrO_2 powder was completed when sintered at different temperatures. The density of ceramic increases and the number of pores decreases as the sintering temperature increases, and the grain size increases and becomes uneven when the temperature further increases. The Vickers hardness and fracture toughness of ZrO_2 bioceramic firstly increase and then decrease when the sintering temperature increases from 1 450 ℃ to 1 600 ℃, and they reach their maximum values (*i.e.*, 14.87 GPa and 6.73 MPa·$m^{1/2}$) at 1 500 ℃. The linear shrinkage and relative density are 23.42% and 97.32%, respectively. In addition, rat bone marrow mesenchymal stem cells (*r*BMSCs) were used for in vitro cell experiments, thus proving that ZrO_2 bioceramic fabricated by SL technique have a good biocompatibility, which can have some application prospects in dental restoration.

Keywords: additive manufacturing; zirconia; stereolithography; mechanical properties; biocompatibility

在全球老龄化的背景下，口腔疾病已成为影响人们生活质量的重要因素。全瓷修复体因其良好的力学性能和自然外观得到广泛的应用。作为全瓷材料之一，ZrO_2 陶瓷具有优异的力学性能和良好的生

收稿日期：2021–03–27。　修订日期：2021–04–19。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFB1105503)，湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA002)。
第一作者：陈 芬(1997—)，女，硕士研究生。
通信作者：吴甲民(1984—)，男，副教授。

Received date: 2021–03–27.　**Revised date:** 2021–04–19.
First author: CHEN Fen (1997–), female, Master candidate.
E-mail: 1159397222@qq.com
Correspondent author: WU Jiamin (1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: jiaminwu@hust.edu.cn

物相容性[1–4]。传统的 ZrO_2 全瓷修复体制备方法一般采用机械加工，以 ZrO_2 陶瓷块料为原料进行切削加工[5–7]。但由于 ZrO_2 陶瓷硬度高、切割性能差，传统 CAD 制备会导致切削刀具磨损严重，加工效率低，加工成本高。此外，机械加工可能会使 ZrO_2 陶瓷表面产生微裂纹，并且发生从 t-ZrO_2 到 m-ZrO_2 的相变，导致 ZrO_2 陶瓷力学性能下降。近年来，也有一些对可加工陶瓷的研究。研究发现，将微米级的 BN 粉末直接加入陶瓷基质中，通常可以降低复合陶瓷的硬度和弹性模量，从而有效提高加工性。但也会导致其他力学性能(如弹性强度和断裂韧性)的严重恶化[8–9]。Zhong 等[10]对可加工 ZrO_2/BN 复合陶瓷进行了研究，发现通过在 ZrO_2 陶瓷基体中原位引入 BN，可以在不严重降低其挠曲强度和断裂韧性的情况下，提高 ZrO_2/BN 复合材料的可加工性。但由于该种制备方法后续仍需进行 2 次加工，因此可加工 ZrO_2/BN 复合陶瓷的研究仍无法避免机械加工带来的磨损等问题，陶瓷增材制造技术的发展为上述问题提供了新的解决方案，与传统机械加工方法相比，增材制造无需使用切削工具和模具，原料利用率高，可以大大降低成本，缩短生产周期，并得到个性化结构[11–13]，得到的样品表面光洁，无需进行 2 次机加工，具有很大优势。在增材制造技术中，立体光固化(Stereolithography，SL)技术已被证明能够生产具有高精度和良好力学性能的陶瓷零件[14–16]。Xing 等[17]研究了 ZTA 陶瓷浆料的流变性，制备出 ZTA 陶瓷齿轮的相对密度和断裂韧性分别为 99.4%和 7.4 MPa·$m^{1/2}$。Jana 等[18]通过 SL 成功打印制备具有蜂窝结构的陶瓷前驱聚合物，并将浸渍有聚硅氮烷的陶瓷晶格在惰性气氛中经 1 000 ℃高温热解转化为结构复杂、精度较高的 SiCN 陶瓷晶格，最后成功制备出多孔陶瓷，孔隙率约为 93%。Liu 等[15]采用 SL 技术制备了致密的 ZrO_2-Al_2O_3 陶瓷，在 1 500 ℃高温烧结后的断裂韧性和显微硬度分别为 4.05 MPa·$m^{1/2}$ 和 14.1 GPa。

传统制备方法越来越难以满足生物植入体个性化设计和制造的要求，利用 SL 技术制备生物陶瓷的优势愈加明显。Chen 等[19]采用 SL 技术对树脂基羟基磷灰石浆料进行固化，随后进行脱脂与高温烧结，得到羟基磷灰石素坯与支架，细胞毒性测试结果表明脱脂后有毒物质已分解完全，SL 成形羟基磷灰石支架具有良好的生物相容性。Uiiah 等[20]采用 SL 技术打印制备磷酸钙纳米颗粒陀螺生物支架，在骨修复领域具有很大的应用潜力。Qin 等[21]制备出 40%(体积分数)固含量的 ZrO_2 水基陶瓷浆料，并且通过 SL 技术成功打印出 ZrO_2 生物陶瓷牙桥，烧结体的相对密度为 98.58%，维氏硬度达 1 398 HV。在 SL 工艺中，需要添加具有细胞毒性[22]的光敏树脂和光引发剂等有机成分以确保浆料在紫外线照射下可以固化。作为可植入材料，通过 SL 技术制造的 ZrO_2 全瓷牙的生物相容性以及连续的排胶和烧结工艺尚未得到验证。如果能够通过 SL 技术成功制备 ZrO_2 全瓷牙并具有良好的力学性能和生物相容性，那么它们在医学领域将具有广阔的应用前景。

通过 SL 打印制备得到 ZrO_2 素坯，探索合适的高温烧结温度并分析不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷力学性能的变化规律。此外，使用大鼠骨髓间充质干细胞(*r*BMSCs)进行了体外生物学实验，通过细胞增殖与黏附实验验证了 SL 打印 ZrO_2 生物陶瓷的生物相容性，最终成功制备了性能良好的 ZrO_2 全瓷牙，证明了 SL 技术在牙科领域的应用前景。

1 实验

1.1 原材料

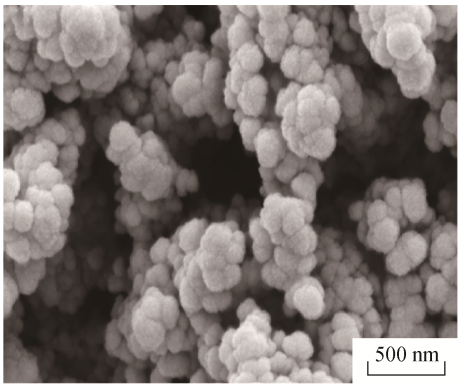
ZrO_2 粉体(9.52 m^2/g，D_{50} = 0.2 μm)由 ZrO_2 和 3%(摩尔分数) Y_2O_3 组成，其微观形貌与 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可以看出，ZrO_2 粉体粒径在亚微米级别，适用于 SL 工艺中树脂基浆料的制备。此外，粉体中存在团聚现象，需要通过后续的球磨工艺消除，ZrO_2 粉体的相组成为 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2，相对含量分别约为 76.3%和 23.7%。

陶瓷浆料的成分主要为 ZrO_2 粉体、光敏树脂单体、分散剂和光引发剂。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)，分散剂选用超分散剂 Solsperse 41 000(西班牙 Lubrizol)，光引发剂选用 TPO(德国 BASF)。

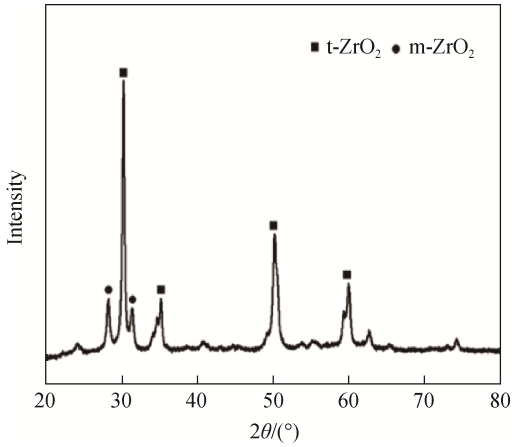
1.2 ZrO_2 陶瓷的制备

将陶瓷浆料的各组分进行球磨混合得到 ZrO_2 浆料，其中 TPO 的含量为 HDDA 质量的 1%(质量分数)，球磨转速为 400 r/min，时间为 2 h。球磨后进行除气处理得到 ZrO_2 陶瓷浆料，转速为 2 500 r/min，除气时长为 5 min。为确定浆料的最优分散剂含量与

固相含量，分别制备不同分散剂含量(3%~6%)和固相含量(34%~46%)的 ZrO_2 浆料进行黏度测试。经过实验选定分散剂含量为 5%，固相含量为 42%[23]。并进行单层打印测试，确定最优打印参数为：切片厚度 0.02 mm，扫描速率 1 200 mm/s。



(a) SEM image

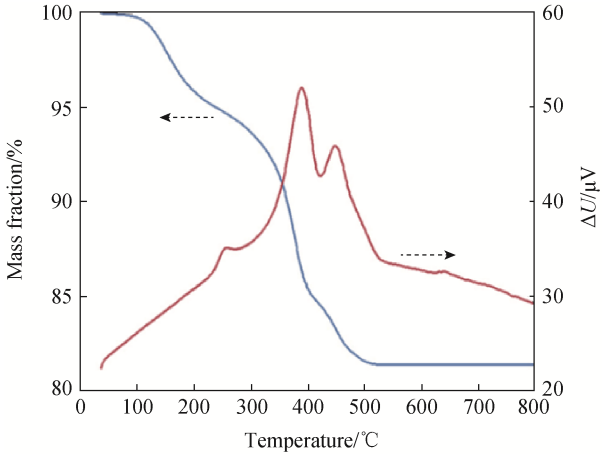


(b) XRD pattern

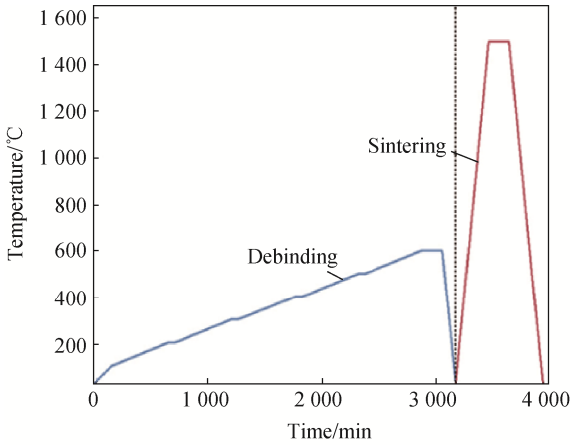
图 1　ZrO_2 粉体的微观形貌 SEM 照片和 XRD 谱

Fig. 1　SEM image and XRD pattern of ZrO_2 powder

将打印模型经切片软件处理后，导入到 SL 成形设备(CeraBuilder 100)中进行打印得到陶瓷素坯。将素坯置于室温下进行干燥处理 24 h，再进行排胶及烧结处理，图 2 为 ZrO_2 素坯的 TG/DTA 曲线与排胶烧结曲线。排胶工艺为：首先以 0.5 ℃/min 由室温升至 100 ℃；随后以 0.2 ℃/min 升至 600 ℃，升温过程中每上升 100 ℃保温 1 h，并在 600 ℃保温 3 h 后随炉冷却。烧结工艺为：以 5 ℃/min 由室温升至预设的烧结温度并保温 3 h 后随炉冷却。为确定烧结温度对 SL 成形 ZrO_2 生物陶瓷的影响，制备不同烧结温度(1 450~1 600 ℃)条件下的 ZrO_2 陶瓷进行测试。



(a) TG/DTA



(b) Debinding and sintering

ΔU—Thermoelectric potential difference.

图 2　ZrO_2 素坯的 TG/DTA 曲线与排胶与高温烧结曲线

Fig. 2　TG/DTA and debinding and sintering curves of ZrO_2 green samples

1.3　样品表征

采用 TA DHR-2 型流变仪测试 ZrO_2 浆料在室温下的流变性能。采用 STA449F3 型热重/差热综合分析仪对素坯进行热重分析，采用 XRD-7 000S 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析，采用 FEI Quanta 650FEG 及 Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜对样品进行显微形貌分析。采用 Wilson 430SVD 型 Vickers 硬度计测试 ZrO_2 生物陶瓷的 Vickers 硬度，并使用压痕法计算得到断裂韧性。使用 Archimedes 法得到烧结样品的表观密度。

1.4　生物实验

采用 Sprague Dawley 大鼠骨髓间充质干细胞(rat bone marrow mesenchymal stem cells，*r*BMSCs)进行体外细胞实验。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，并在细胞培养箱中进行培养(37 ℃、5% CO_2)。选取

第三代 *r*BMSCs 进行体外细胞实验。用于体外细胞实验的陶瓷样品大小为直径 5 mm、高 2 mm，并对其进行超声清洗与高温高压灭菌处理。

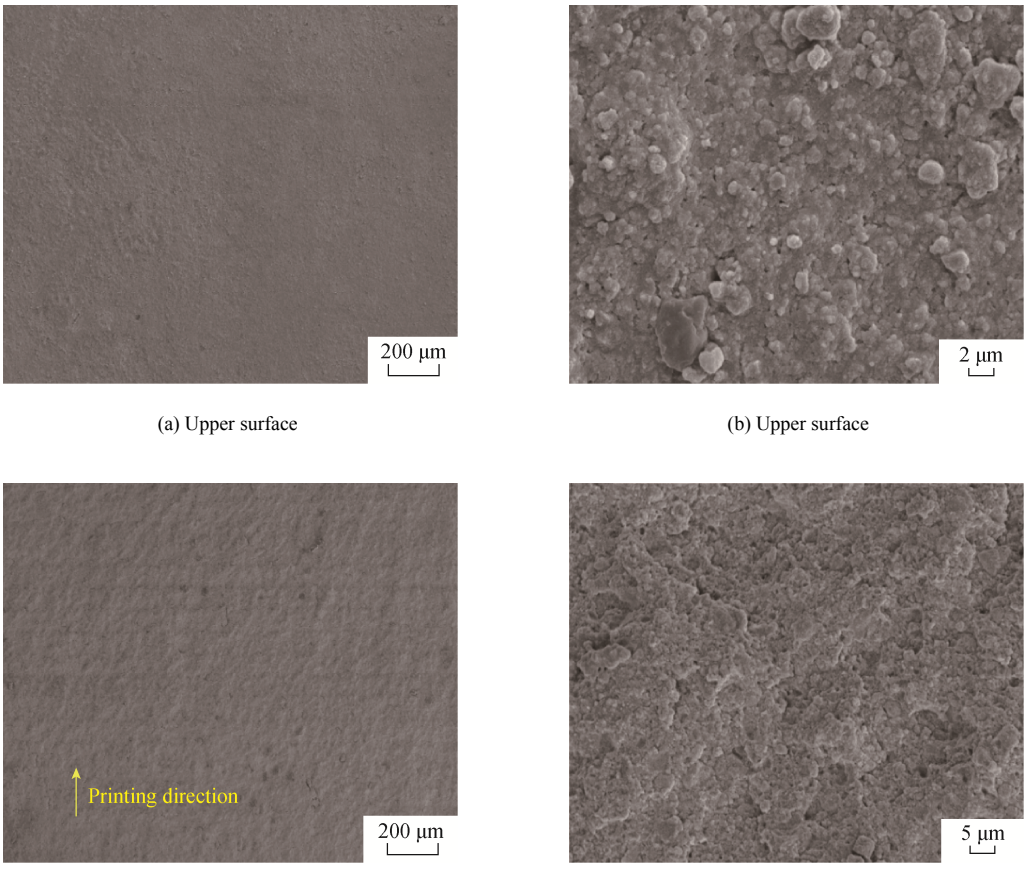
细胞增殖实验：在 96 孔板中的陶瓷样品表面接种 *r*BMSCs，接种密度为 2 000 cells/well。对于阳性对照组，直接在孔板中接种 *r*BMSCs；对于阴性对照组，在孔板中接种 *r*BMSCs 并加入 10% Triton X-100。一定时间后，在培养板中加入 10%的 CCK-8 溶液，并在 37 ℃孵育 30 min。取 110 μL 样品转移到新的 96 孔板中，并测定 450 nm 处的吸光度密度(OD)值。

细胞粘附实验：将 *r*BMSCs 种植到陶瓷样品表面，并分别培养 24 h 和 48 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，并在荧光显微镜下进行观察。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度对 ZrO_2 陶瓷性能的影响

图 3 为 ZrO_2 素坯的微观形貌 SEM 照片。由图 3c 可看出，ZrO_2 素坯表面平整，没有出现裂纹等缺陷，ZrO_2 素坯的断面平整，横截面组织较为均匀，虽然可以较为清晰地看到打印方向上的切片信息，但并未出现层间裂纹，这表明 SL 工艺参数选择合理，ZrO_2 浆料的固化深度足够，固化层间的结合较为紧密，有利于后续排胶与高温烧结过程的顺利进行。此外，由图 3b 和图 3d 可以看出，固化后的光敏树脂与 ZrO_2 颗粒的分布也较为均匀，没有出现团聚现象。



(a) Upper surface (b) Upper surface

(c) Fracture surface (d) Fracture surface

图 3 ZrO_2 素坯的上表面和断面形貌

Fig. 3 Upper surface and the fracture morphology of ZrO_2 green samples

图 4 为不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的 XRD 谱。由图 4 可看出，当烧结温度为 1 450~1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的相组成均为 t-ZrO_2 与 c-ZrO_2，不再存在 m-ZrO_2 的衍射峰，表明 ZrO_2 原粉中的 Y_2O_3 完全溶入 ZrO_2 晶格中，ZrO_2 晶粒大小均未超过临界尺寸，m-ZrO_2 已完成了向 t-ZrO_2 或 c-ZrO_2 的转变并保留到室温。ZrO_2 生物陶瓷在冷却至室温的过程中，超过临界尺寸的 ZrO_2 晶粒会转变为 m-ZrO_2，而小于临界尺寸的 ZrO_2 晶粒会转变为 t-ZrO_2 或 c-ZrO_2[24]。当在 ZrO_2 原粉中加入 Y_2O_3 作为稳定剂时，

Y_2O_3 使性能较好的高温相 *t*-ZrO_2 得以保留至室温。

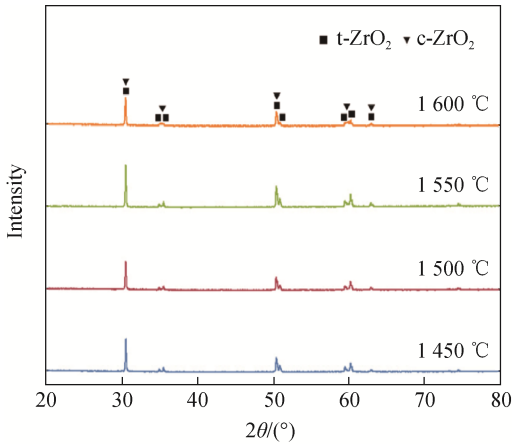


图 4　不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of ZrO_2 bioceramics sintered at different temperatures

图 5 为不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的表面显微形貌。从图 5a 可以看出，经 1 450 ℃高温烧结后，ZrO_2 素坯中以点接触形式分布的 ZrO_2 颗粒通过扩散作用向颗粒间的孔隙处填充，ZrO_2 颗粒的接触面积增大，气孔逐渐从基体中排除，但晶界处仍然存在较多的孤立气孔(由箭头指出)；随着烧结温度的继续提高，晶界上的物质继续向气孔处扩散，陶瓷致密化程度提高，气孔数量明显减少(见图 5b)；当烧结温度提高至 1 550 ℃时，陶瓷致密化程度进一步提高(见图 5c)，且平均晶粒尺寸由 0.42 μm 增加至 0.72 μm(见图 6)；当烧结温度继续提高至 1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷中出现了较多的大晶粒，平均晶粒尺寸增加至 1.03 μm，这可能是由于此时温度过高，晶界迁移速率过快，将杂质和来不及逃逸的气孔包裹在晶粒内，使得晶粒尺寸变大。

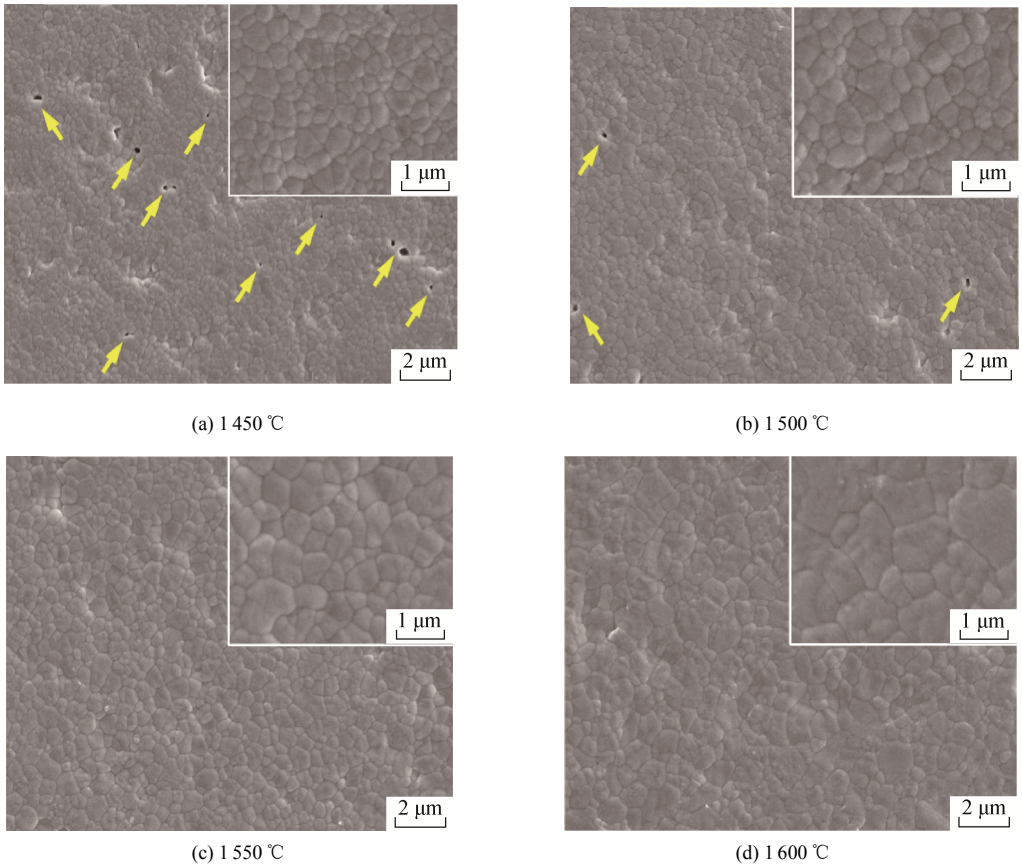


图 5　不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的表面形貌

Fig. 5　Surface morphology of ZrO_2 bioceramics at different sintering temperatures

图 7 为不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的相对密度。从图 7 可以看出，当烧结温度由 1 450 ℃上升到 1 600 ℃时，相对密度呈先增大后减小的趋势，在 1 550 ℃达到最大值，为 98.04%。SL 成形的 ZrO_2 素坯中存在大量固化的光敏树脂，这些树脂经排胶处理后基本已全部分解和挥发，留下大量的孔隙，因此 ZrO_2 颗粒间的气孔较多，致密化程度较低。随着烧结温度的提高，ZrO_2 颗粒通过扩散作用向颗粒间的孔隙处填充，ZrO_2 颗粒的接触面积增大，气孔逐渐从基体中排除，因此相对密度提高，并在

1 550 ℃达到最大值，这也可以在图 5a~图 5c 中得到印证。当烧结温度继续提高至 1 600 ℃时，晶界迁移速度过快，将杂质和来不及逃逸的气孔包裹在晶粒内，使得晶粒尺寸变大，相对密度降低。

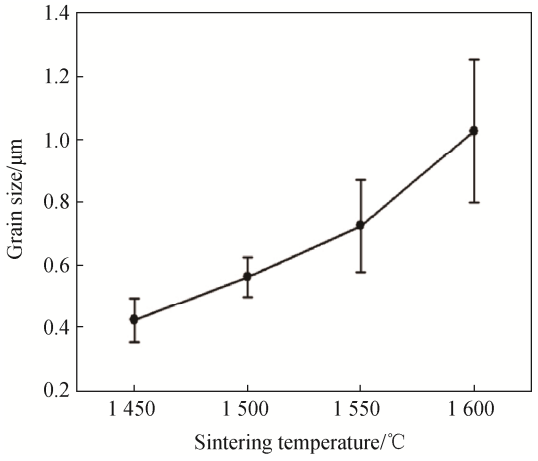


图 6 不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的晶粒尺寸

Fig. 6 Grain sizes of ZrO_2 bioceramics at different sintering temperatures

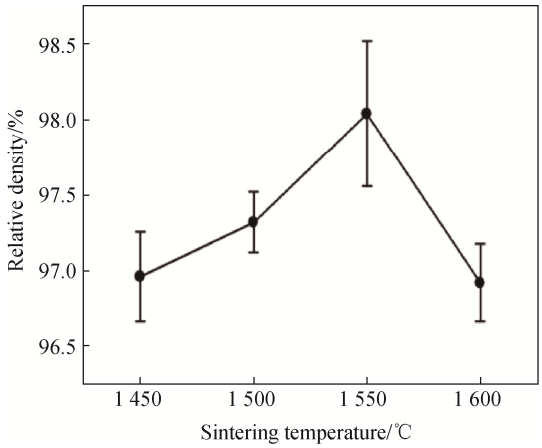


图 7 不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的相对密度

Fig. 7 Relative density of ZrO_2 bioceramics at different sintering temperatures

图 8 为不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的硬度和断裂韧性值。由图 8 可以看出，当烧结温度由 1 450 ℃上升到 1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的硬度和断裂韧性值均呈先增大后减小的趋势，在 1 500 ℃达到最大值，分别为 14.87 GPa 和 6.73 $MPa·m^{1/2}$。ZrO_2 生物陶瓷的硬度和断裂韧性与其相对密度及晶粒大小均有关，当烧结温度由 1 450 ℃上升到 1 500 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷内部的孔隙数量大大减少，相对密度提高，因此陶瓷的硬度和断裂韧性值增大，此时陶瓷的相对密度对力学性能的影响占主导。温度继续升高至 1 550 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的相对密度有所提高，但同时 ZrO_2 晶粒也逐渐长大，而陶瓷材料的硬度和与晶粒尺寸有密切关系，在孔隙率较小时，陶瓷晶粒尺寸越小、越均匀，陶瓷的力学性能就越好。由图 5 可知，1 550 ℃烧结制备的 ZrO_2 生物陶瓷晶粒尺寸明显增大且分布不均匀，虽然其相对密度有所提高，但此时晶粒尺寸与均匀性为力学性能的主要影响因素，因此 ZrO_2 生物陶瓷的力学性能变差。温度升高至 1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的相对密度开始降低，同时 ZrO_2 晶粒发生了较多的异常长大现象，包裹在晶粒内的气孔增多，使陶瓷的力学性能继续恶化。

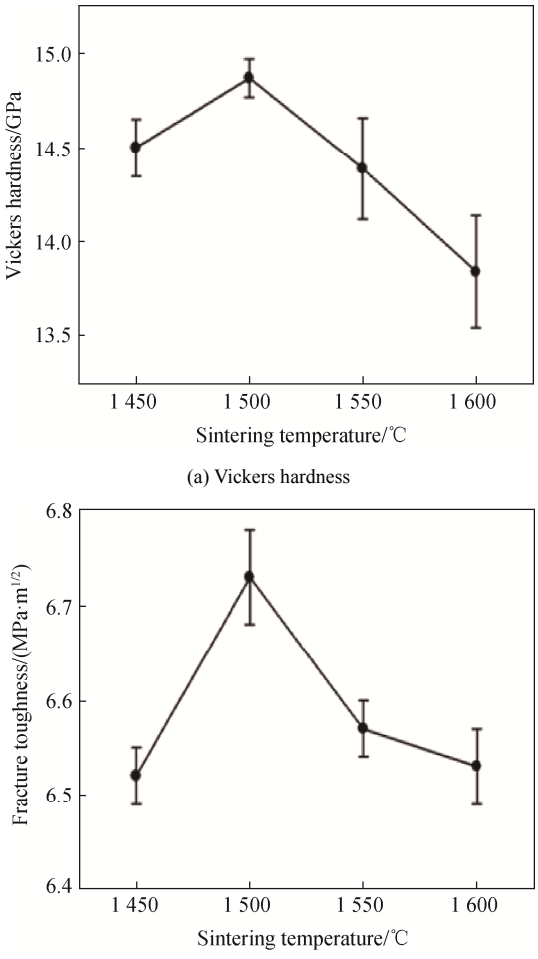


图 8 不同烧结温度下 ZrO_2 生物陶瓷的 Vickers 硬度和断裂韧性

Fig. 8 Vickers hardness and fracture toughness of ZrO_2 bioceramics at different sintering temperatures

表 1 为不同成形方法制备 ZrO_2 生物陶瓷的性能。由表 1 可见，采用 SL 工艺制备 ZrO_2 生物陶瓷的性能均优于 Nevarez-Rascon 等[24]采用传统干压法制备 ZrO_2 陶瓷的性能，且与干压法相比，采用 SL 工艺具有无需模具、避免切削加工引入微裂纹、可个性化定制等优点，使得多曲面复杂结构的个性化全瓷修复体的制备更加容易。

表 1　干压法与 SL 制备 ZrO_2 生物陶瓷的力学性能对比

Table 1　Comparison of the mechanical properties of ZrO_2 bioceramics prepared by dry pressing and SL

Method	Vickers hardness/ GPa	Fracture toughness / ($MPa·m^{1/2}$)	Reference
Dry pressing	About 13.5	6.5	[24]
SL	14.87	6.73	This paper

图 9 为 SL 打印制备的 ZrO_2 全瓷牙的素坯与 1 500 ℃烧结后的样品。由图 9 可以看出，样品烧结前后均未出现变形、开裂等缺陷，经 1 500 ℃烧结后有较明显的收缩，表面光滑，具有很好的表面质量。ZrO_2 全瓷牙的表面粗糙度约为 0.4 μm，且无需进行后续的二次加工。

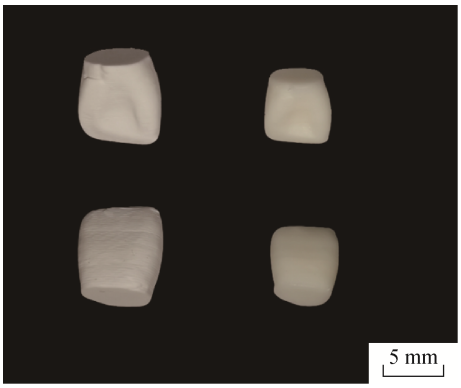


图 9　SL 技术制备的 ZrO_2 全瓷牙

Fig. 9　ZrO_2 all-ceramic teeth prepared by SL technology

2.2　ZrO_2 陶瓷生物性能研究

图 10 为 *r*BMSCs 在 SL 技术制备 ZrO_2 生物陶瓷上的细胞增殖结果，使用吸光度密度(OD)值对结果进行表征。由图 10 可以看出，SL 技术制备的 ZrO_2 生物陶瓷的 OD 值与阳性对照组在培养 1、3、5 d 后均没有表现出统计学差异，表明其具有较好的生物相容性。此外，在培养 1、3、5 d 后，*r*BMSCs 的 OD 值呈现出理想的上升趋势，与阳性对照组接近，表明 ZrO_2 生物陶瓷表面适合于 *r*BMSCs 的增殖。

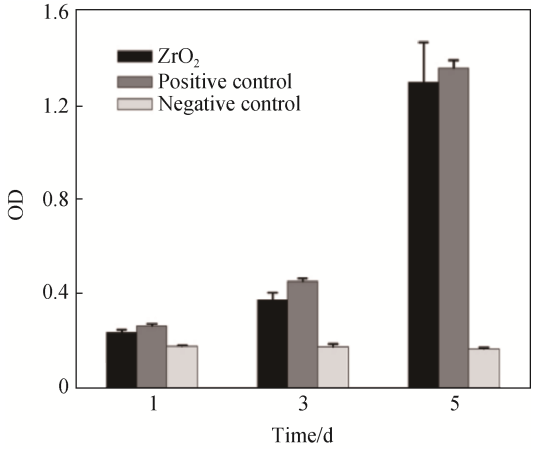
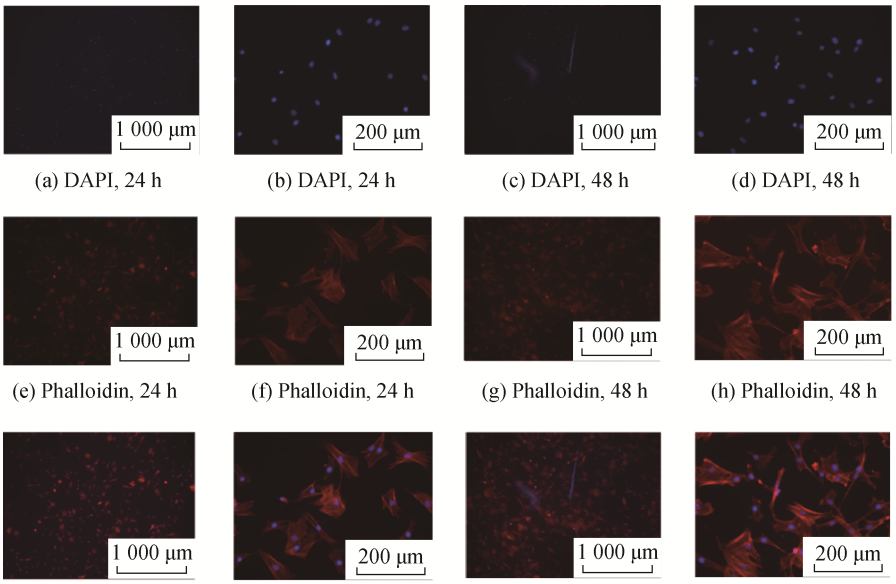


图 10　*r*BMSCs 在 SL 技术制备 ZrO_2 生物陶瓷上的细胞增殖结果

Fig. 10　Cell proliferation result of *r*BMSCs on ZrO_2 bioceramics prepared by SL technology

为进一步研究 SL 技术制备 ZrO_2 生物陶瓷上的细胞行为，采用荧光显微镜对染色后的细胞进行观察，图 11 为 *r*BMSCs 在 SL 技术制备 ZrO_2 生物陶瓷上的细胞粘附结果，其中细胞骨架微丝采用鬼笔环肽(phalloidin)进行标记，细胞核采用 DAPI 进行标记，merge 为两者的叠加效果。



Blue—DAPI; Red—Phalloidin.

图 11　*r*BMSCs 细胞在 ZrO_2 生物陶瓷上不同部位和时间的细胞黏附结果

Fig. 11　Cell adhesion results of *r*BMSCs on ZrO_2 bioceramics at different locations and times

由图 11 可以看出，红色区域为细胞骨架微丝，蓝色区域为细胞核，*r*BMSCs 均匀分布在 ZrO_2 生物陶瓷表面，细胞骨架微丝非常清晰，细胞延展性好，表现出良好的粘附能力。24 h 后，*r*BMSCs 在 ZrO_2 生物陶瓷表面表现出良好的迁移能力。48 h 后，ZrO_2 生物陶瓷表面粘附的 *r*BMSCs 数量明显增加，连接成片，增殖情况较好，细胞形态表明 SL 技术制备 ZrO_2 生物陶瓷表面适合 *r*BMSCs 进一步的增殖和迁移。

虽然 SL 工艺使用的原材料包括光敏树脂等具有细胞毒性的成分，但在后续的排胶与高温烧结工序中，这些成分会发生分解、氧化与挥发，体外细胞学实验表明最终制备的 ZrO_2 生物陶瓷没有细胞毒性。SL 技术制备的 ZrO_2 生物陶瓷可以为 *r*BMSCs 提供理想的生物相容性环境，在口腔修复领域具有应用潜力。

3 结论

制备了适用于 SL 成形工艺的 ZrO_2 浆料，采用 SL 技术制备出 ZrO_2 素坯，经排胶与高温烧结得到 ZrO_2 生物陶瓷，并对其性能进行系统研究，主要结论如下：

1) 采用 SL 成形出 ZrO_2 素坯，其表面平整，没有出现裂纹等与打印工艺有关的缺陷，横截面中光敏树脂与 ZrO_2 颗粒的分布也较为均匀，在打印方向上未出现层间裂纹。经过不同温度烧结后，ZrO_2 原粉中的 m-ZrO_2 均完成了向 t-ZrO_2 或 c-ZrO_2 的转变。随着烧结温度的提高，陶瓷致密化程度提高，气孔数量减少；当烧结温度继续提高时，晶粒尺寸继续增大且大小不均匀。当烧结温度从 1 450 ℃升高至 1 600 ℃时，ZrO_2 生物陶瓷的维氏硬度和断裂韧性呈现先增大后减小的趋势，且均在 1 500 ℃达到最大值，分别为 14.87 GPa 和 6.73 $MPa·m^{1/2}$，此时的线收缩率与相对密度分别为 23.42%和 97.32%。

2) SL 成形 ZrO_2 生物陶瓷具有较好的生物相容性。细胞增殖实验结果表明，*r*BMSCs 在 SL 技术制备的 ZrO_2 生物陶瓷上的 OD 值与阳性对照组在培养 1、3、5 d 后均没有表现出统计学差异，且 OD 值呈现出理想的上升趋势，表现出良好的增殖能力。细胞粘附实验结果表明，*r*BMSCs 可以均匀粘附在 ZrO_2 生物陶瓷表面，并表现出良好的迁移能力。

参考文献:

[1] ZHU J, LUO J. Study of transformation induced intergranular microcracking in tetragonal zirconia polycrystals with the phase field method[J]. Mater Sci Eng A, 2017, 701: 69–84.

[2] ZHANG Z, DUAN X, QIU B, et al. Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: A review[J]. J Adv Ceram, 2019, 8(3): 289–332.

[3] NAKONIECZNY D S, ZIĘBOWICZ A, PASZENDA Z K, et al. Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications–A review[J]. Biocybern Biomed Eng, 2017, 37(1): 229–245.

[4] PICONI C, MACCAURO G. Zirconia as a ceramic biomaterial[J]. Biomater, 1999, 20(1): 1–25.

[5] COOPER L F, STANFORD C, FEINE J, et al. Prospective assessment of CAD/CAM zirconia abutment and lithium disilicate crown restorations: 2.4 year results[J]. J Prosthet Dent, 2016, 116(1): 33–39.

[6] TINSCHERT J, NATT G, MAUTSCH W, et al. Marginal fit of alumina-and zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system[J]. Oper Dent, 2001, 26(4): 367–374.

[7] 温佳鑫. 氧化锆陶瓷注射成型无毒性溶剂脱脂粘结剂体系研究[D]. 北京科技大学, 2017.
WEN Jiaxin. Fundamental Study on the binder system eliminated by no-toxic solvent used in zirconia ceramic injection molding (in Chinese, dissertation). University of Science and Technology Beijing, 2017.

[8] SHI Z, WANG J, QIAO G, et al. Effects of weak boundary phases (WBP) on the microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al_2O_3/h-BN machinable composites[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 492(1): 29–34.

[9] LI Y, LI R, ZHANG J. Enhanced mechanical properties of machinable Si_3N_4/BN composites by spark plasma sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 483–484: 207–210.

[10] ZHONG B, ZHAO G L, HUANG X X, et al. Microstructure and mechanical properties of ZTA/BN machinable ceramics fabricated by reactive hot pressing[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(2): 641–649.

[11] CHEN Z, LI J, LIU C, et al. Preparation of high solid loading and low viscosity ceramic slurries for photopolymerization-based 3D printing[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 11549–11557.

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

[13] 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研究[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 608–617.
HUA Shuaibin, ZHU Hao, WU Jiamin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 608–617.

[14] DING G, HE R, ZHANG K, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(12): 7198–7209.

[15] LIU X, ZOU B, XING H, et al. The preparation of ZrO_2-Al_2O_3 composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing[J].

Ceram Int, 2020, 46(1): 937–944.

[16] SONG S Y, PARK M S, LEE J W, et al. A study on the rheological and mechanical properties of photo-curable ceramic/polymer composites with different silane coupling agents for SLA 3D printing technology[J]. Nanomater, 2018, 8(2): 93–104.

[17] XING H, ZOU B, LIU X, et al. Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing[J]. Powder Technol, 2020, 359: 314–322.

[18] JANA P, SANTOLIQUIDO O, ORTONA A, et al. Polymer-derived SiCN cellular structures from replica of 3D printed lattices[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(7): 2732–2738.

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

[20] UIIAH I, CAO L, CUI W, et al. Stereolithography printing of bone scaffolds using biofunctional calcium phosphate nanoparticles[J]. J Mater Sci Technol, 2021.

[21] QIN L, WENQUAN S, XIANGQUAN W, et al. Additive manufacturing of ZrO_2 ceramic dental bridges by stereolithography[J]. Rapid Prototyping J, 2018, 24(1): 114–119.

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

[23] 朱楠楠. 成型及烧成温度制度对 3Y-TZP 陶瓷结构与性能影响的研究[D]. 济南大学, 2015.
ZHU Nannan. Study on formation and sintering temperature with 3Y-TZP ceramics on the effect of structure and performance (in Chinese, dissertation). University of Jinan, 2015.

[24] NEVAREZ-RASCON A, AGUILAR-ELGUEZABAL A, ORRANTIA E, et al. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al_2O_3 and ZrO_2 content[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2009, 27(6): 962–970.