

氧化锆与纳米羟基磷灰石陶瓷的剪切实验

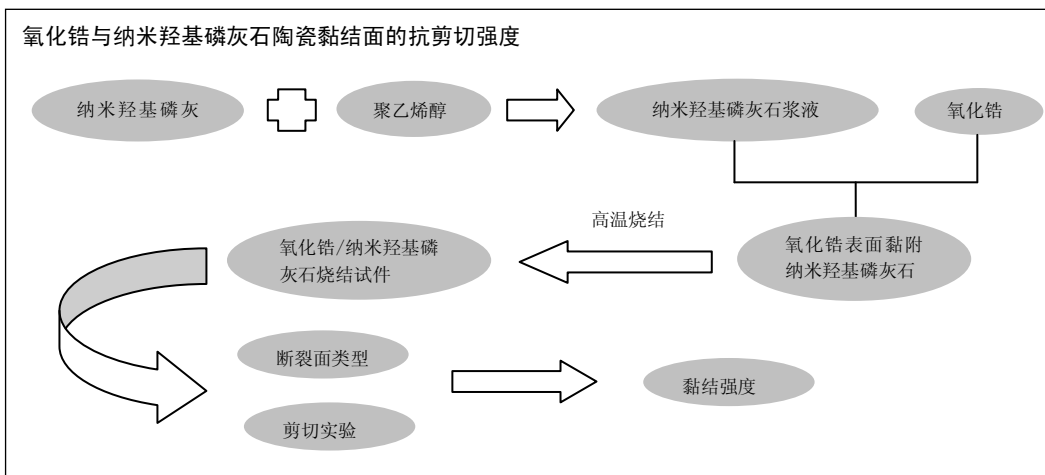
孙晓坤^{1,2}, 王方辉¹, 王青山¹, 王晶³, 王爱芹², 高玉光² (滨州医学院附属医院, ¹儿童口腔科, ³牙体牙髓科, 山东省滨州市 256603; ²滨州医学院, 山东省滨州市 256603)

引用本文: 孙晓坤, 王方辉, 王青山, 王晶, 王爱芹, 高玉光. 氧化锆与纳米羟基磷灰石陶瓷的剪切实验[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(12):1800-1805.

DOI: 10.3969/j.issn.2095-4344.2016.12.019

ORCID: 0000-0003-4357-6491(王青山)

文章快速阅读:



孙晓坤, 女, 1989年生, 汉族, 山东省莱州市人, 硕士, 主要从事口腔材料学研究。

通讯作者: 王青山, 教授, 主任医师, 滨州医学院附属医院儿童口腔科, 山东省滨州市 256603

中图分类号: R318

文献标识码: B

文章编号: 2095-4344

(2016)12-01800-06

稿件接受: 2016-02-02

http://www.crter.org

文题释义:

氧化锆陶瓷: 具有良好的生物相容性和机械物理性能, 以及接近自然的美学效果, 其良好的抗腐蚀性和抗热传导性也是金属材料所不可比拟的, 是目前耐磨性最好、硬度最大的生物性陶瓷材料之一, 生物相容性和美观效果更是优于纯钛, 因此, 自 20 世纪 90 年代初便开始了作为种植体的研究和应用。近年来随着生物陶瓷材料的研究发展, 其作为种植体的研究越来越多, 但由于其与纯钛相似的骨诱导缺陷, 与骨组织难以形成有效的生物性结合。

纳米羟基磷灰石/氧化锆复合材料: 纳米羟基磷灰石具有优异的生物相容性和生物活性, 是应用于人体的生物活性首选材料, 将其与氧化锆复合, 能够充分发挥纳米羟基磷灰石的性能优势而避免各自缺陷。纳米羟基磷灰石/氧化锆复合材料置入后在组织表面可形成类骨磷灰石, 除了特殊的矿化能力外, 其释放出的离子产物可显著促进组织细胞的增殖、分化, 具有较强的骨诱导和骨整合作用, 提高了材料本身与骨组织界面的结合强度。

摘要

背景: 应用纳米羟基磷灰石作为表面改性材料经高温烧结结合于氧化锆陶瓷表面, 可改善陶瓷材料的骨诱导活性, 增强骨结合强度, 而烧结温度是影响复合体性能和黏合的关键因素。

目的: 检测不同烧结温度下纳米羟基磷灰石陶瓷涂层与氧化锆陶瓷黏结后的剪切强度。

方法: 采用溶胶-凝胶技术制备纳米羟基磷灰石浆料, 将其分层均匀涂布于 20 个氧化锆生坯表面, 随机分为 4 组, 将试件放置于无压烧结炉内, 将烧结温度分别设定为 1 300, 1 400, 1 500,

1 550 °C。利用万能材料试验机测定和计算烧结后 4 组试件的剪切强度, 并观测分析断裂界面类型。
结果与结论: 随着烧结温度的升高, 试件抗剪切强度逐渐增加, 组间抗剪切强度两两比较差异有显著性意义[(4.04±1.19), (6.60±0.95), (16.51±1.93), (80.47±19.31)MPa, $P < 0.05$], 说明在温度为 1 550 °C 范围内, 烧结温度与抗剪切强度呈正相关。结果表明, 在一定的温度范围内, 烧结温度越高, 氧化锆与纳米羟基磷灰石陶瓷之间的抗剪切强度越高, 温度为 1 550 °C 时, 两者之间的抗剪切强度最高。

关键词:

生物材料; 纳米材料; 纳米羟基磷灰石; 氧化锆; 陶瓷; 粘接; 烧结温度; 抗剪切强度; 断裂界面; 山

Sun Xiao-kun, Master,
 Department of Pediatric
 Dentistry, Affiliated Hospital
 to Binzhou Medical
 University, Binzhou
 256603, Shandong
 Province, China; Binzhou
 Medical University,
 Binzhou 256603,
 Shandong Province, China

Corresponding author:
 Wang Qing-shan,
 Professor, Chief physician,
 Department of Pediatric
 Dentistry, Affiliated Hospital
 to Binzhou Medical
 University, Binzhou
 256603, Shandong
 Province, China

山东省自然科学基金

主题词:

牙瓷料; 硬羟基磷灰石; 抗剪切强度; 组织工程

基金资助:

山东省自然科学基金(ZR2013HM044); 山东省医药卫生科技发展计(2013WS0308)

Shear strength of bonding interface between zirconia and nano-hydroxyapatite

Sun Xiao-kun^{1,2}, Wang Fang-hui¹, Wang Qing-shan¹, Wang Jing³, Wang Ai-qin², Gao Yu-guang²
 (¹Department of Pediatric Dentistry, ³Department of Endodontics, Affiliated Hospital to Binzhou Medical
 University, Binzhou 256603, Shandong Province, China; ²Binzhou Medical University, Binzhou 256603,
 Shandong Province, China)

Abstract

BACKGROUND: Nano-hydroxyapatite as a surface modification material that is bonded to the surface of the zirconia ceramics upon sintering at high temperature can improve bone-inducing activity and bone bonding strength of the zirconia ceramics. Moreover, the sintering temperature is crucial for performance and bonding of the composite.

OBJECTIVE: To detect the shear strength of nano-hydroxyapatite ceramics coating bonded to zirconia ceramics at different sintering temperatures.

METHODS: Nano-hydroxyapatite slurry was prepared using sol/gel technology. Thereafter, 20 zirconium green bodies were coated with nano-hydroxyapatite slurry and randomly divided into four groups. Then, the specimens were put into non-pressure sintering furnace and sintered at 1 300, 1 400, 1 500, and 1 550 °C, respectively. At last, we measured the shear strength of all the specimens after sintering by universal testing machine, and analyze the type of fractures.

RESULTS AND CONCLUSION: With the rising of sintering temperature, the shear strength of the specimens was gradually increased, and there were significant differences between the four groups [(4.04±1.19), (6.60±0.95), (16.51±1.93), (80.47±19.31) MPa, $P < 0.05$]. Within the scope of 1 550 °C, the sintering temperature was positively relative to the shear strength of specimens. These findings indicate that in the certain temperature range, the higher the sintering temperature, the greater the shear strength of the bonding interface between zirconia and nano-hydroxyapatite. When the sintering temperature is 1 550 °C, the shear strength of the bonding interface is the highest.

Subject headings: Dental Porcelain; Durapatite; Shear Strength; Tissue Engineering.

Funding: the Natural Science Foundation of Shandong Province, No. ZR2013HM044; the Medical Science and Technology Development Project, No. 2013WS0308

Cite this article: Sun XK, Wang FH, Wang QS, Wang J, Wang AQ, Gao YG. Shear strength of bonding interface between zirconia and nano-hydroxyapatite. *Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu*. 2016; 20(12):1800-1805.

0 引言 Introduction

种植义齿一直是近年来缺失牙修复研究和应用的重点, 被誉为人类的第三副牙齿, 但由于目前广泛应用的种植体结构和成分与牙体硬组织及牙槽骨相差甚远, 因而不具备能诱导骨组织紧密黏附的生物学活性。种植体的表面特性(包括骨诱导作用、骨结合效率、骨愈合速度和骨结合强度)直接影响种植体置入后的生物学反应, 以及细胞在其表面的增殖黏附、分化及矿化等。故而种植材料及其表面改性成为种植学研究的重点。氧化锆陶瓷(zirconium oxide, ZrO₂)具有良好的生物相容性和机械物理性能, 以及接近自然的美学效果, 其良好的抗腐蚀性 and 抗热传导性也是金属材料所不可比拟的, 是目前

耐磨性最好、硬度最高的生物性陶瓷材料之一, 生物相容性和美观效果更是优于纯钛^[1], 因此, 自20世纪90年代初便开始了作为种植体的研究和应用^[2]。近年来随着生物陶瓷材料的研究发展, 其作为种植体的研究越来越多, 但由于其与纯钛相似的骨诱导缺陷, 与骨组织难以形成有效的生物性结合^[3]。

纳米羟基磷灰石具有优异的生物相容性和生物活性, 是应用于人体的生物活性首选材料, 将其与ZrO₂复合, 能够显著提高ZrO₂的生物学性能。研究发现, 将纳米羟基磷灰石加入ZrO₂中制成复合材料, 植入后在组织表面可形成类骨磷灰石, 提高了材料本身与骨组织界面的结合强度^[4]; 除了特殊的矿化能力外, 其释放出的

离子产物可显著促进组织细胞的增殖、分化, 具有较强的骨诱导和骨整合作用。对羟基磷灰石/ ZrO_2 生物陶瓷进行细胞毒性、体外增殖分化等实验后发现^[5-6], 羟基磷灰石/ ZrO_2 陶瓷的生物安全性良好, 符合国际对植入材料的生物学评价要求; 且经过烧结的 ZrO_2 /纳米羟基磷灰石较未烧结的复合材料机械性能显著提高, 二者的结合强度亦有所增大, 兼具 ZrO_2 对纳米羟基磷灰石的增切作用及羟基磷灰石对成骨细胞的诱导分化作用, 更有利于促进骨生长^[7]。但有研究发现, 纳米羟基磷灰石和 ZrO_2 在烧结过程中发生化学反应, 纳米羟基磷灰石中的 Ca^{2+} 渗入 ZrO_2 颗粒中, 成立方相 ZrO_2 , 而纳米羟基磷灰石会转变成磷酸钙($Ca_3(PO_4)_2$)及水等产物^[8], 当烧结温度达到 $1\ 100\ ^\circ C$ 时, 纳米羟基磷灰石发生分解, 羟基磷灰石的 OH^- 基团丧失, 导致羟基磷灰石结构中产生一定的空间, 进而加速了纳米羟基磷灰石与 ZrO_2 之间的反应^[9], 降低了纳米羟基磷灰石的机械性能, 且由于 ZrO_2 的加入, 复合材料的生物相容性和生物活性也远不及单纯的羟基磷灰石。

鉴于此, 如何利用纳米羟基磷灰石使种植体具有生物活性就成为 ZrO_2 陶瓷种植体的研究重点, 而表面涂层技术是增强种植体表面生物活性、改善种植体理化性能的主要方法^[10]。但尽管进行了大量的研究, 种植体的表面涂层仍较为薄弱, 存在吸收、脱落、发挥作用时间短的缺陷, 因此种植体表面改性研究目前尚未取得突破。

研究发现, 将纳米羟基磷灰石经高温烧结于 ZrO_2 表面, 可充分利用 ZrO_2 和纳米羟基磷灰石两者的性能优势, 既增强了纳米羟基磷灰石的抗压强度和硬度, 避免了其吸收和脱落, 又改建了种植体的表面形态和骨结合界面形貌, 改善种植体生物相容性, 增强表面生物活性, 使其与骨组织形成牢固的键合^[11], 为提高种植体的骨结合强度、缩短愈合时间及提高种植成功率、实现早期甚至即刻承力, 创造了新的可能。烧结温度是影响性能和黏合的关键因素, 实验证实, 相较于烧结温度为 $1\ 350\ ^\circ C$ 的 ZrO_2 /纳米羟基磷灰石陶瓷^[12], 经 $1\ 450\ ^\circ C$ 烧结后 ZrO_2 /纳米羟基磷灰石陶瓷材料的孔隙增加, $1\ 600\ ^\circ C$ 烧结后, 由于羟基磷灰石结构增效的作用^[13], 材料表面的羟基磷灰石结构相消失崩解, 从而影响其生物活性。同时, 过高的烧结温度, 还会由于 ZrO_2 /纳米羟基磷灰石热膨胀系数的差异而使 ZrO_2 /纳米羟基磷灰石界面处发生热应力集中, 使纳米羟基磷灰石涂层与 ZrO_2 基体之间结合力下降, 导致涂层崩解脱落^[14]。

实验通过溶胶-凝胶技术将纳米羟基磷灰石制成浆

料, 应用涂覆法将其涂布于 ZrO_2 陶瓷表面, 经高温无压烧结后, 成为陶瓷状态固定于 ZrO_2 陶瓷表面, 通过对两种材料烧结后抗剪切强度的检测, 筛选最佳的烧结温度, 为 ZrO_2 基纳米羟基磷灰石生物陶瓷种植体的深入研究和临床应用提供实验依据。

1 材料和方法 Materials and methods

1.1 设计 单一因素观察实验。

1.2 时间及地点 实验于2014年1至10月在滨州医学院中心实验室、济南诚信义齿加工厂、山东大学力学实验中心完成。

1.3 材料 纳米羟基磷灰石(南京埃普瑞纳米材料有限公司); 氧化锆坯体(深圳爱尔创科技有限公司); 聚乙烯醇(济南悦凯化工有限公司); 乙酸(山东鲁科化工有限责任公司); 万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司); 氧化锆结晶炉(洛阳耐火材料研究院)。

1.4 实验方法

采用溶胶-凝胶技术制备纳米羟基磷灰石浆料^[15]:

将聚乙烯醇粉体与纳米羟基磷灰石粉体按质量比 $1:4$ 共混放入烧杯中, 缓慢加入体积分数为 10% 的乙酸溶液, 磁力搅拌机充分搅拌 $5\ h$, 至粉末全部溶解成凝胶状, 制备成纳米羟基磷灰石浆料。

黏结试件的制作: 利用CAD/CAM系统将直径为 $9.8\ cm$ 、厚度为 $2.0\ cm$ 的 ZrO_2 陶瓷预烧结基体(其制备方法为将氧化钇稳定氧化锆陶瓷粉体 $200\ MPa$ 压力下冷等静压成型, $1\ 080\ ^\circ C$ 预烧结 $2\ h$), 切割成 20 个直径为 $2.0\ cm$ 、高 $2.0\ cm$ 的圆柱形 ZrO_2 坯块, 磨光冲洗备用。

将自制模具[截取内径 $(15.0\pm 0.1)\ mm$ 、高 $(5.0\pm 0.1)\ mm$ 的 $10\ mL$ 注射器一段, 两端磨平并打磨光滑]固定在 ZrO_2 陶瓷坯体表面, 纳米羟基磷灰石浆料分层均匀充满于涂抹石蜡油的模具内, $80\ ^\circ C$ 恒温干燥 $10\ min$, 取下模具, 随机分为 4 组, 分别放入氧化锆结晶炉内, 根据预实验结果, 烧结温度分别设置为 $1\ 300$, $1\ 400$, $1\ 500$, $1\ 550\ ^\circ C$, 升温速度 $5\ ^\circ C/min$, 无压烧结至指定温度后保温 $4\ h$, 随炉冷却至室温, 取出后测量材料烧结后的粘接面面积。

1.5 主要观察指标 将制作好的 4 组试件依次固定于万能测力机上, 将剪切头的内侧边缘与试件的黏结界面定位于同一平面, 按剪切速度参数为 $1\ mm/min$ 对试件施加逐渐递增的垂直向力, 至纳米羟基磷灰石/ ZrO_2 复合材料黏结面分离或试件破碎时停止, 电脑显示最大剪切

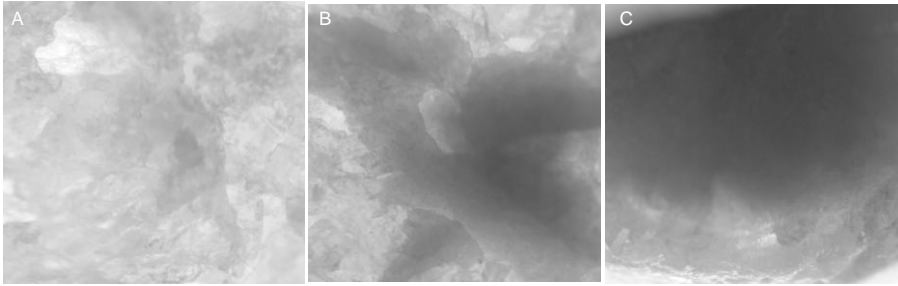


图1 不同界面断裂类型

Figure 1 The fracture type of the bonding interface in the different groups

图注: 图中 A 为界面断裂, B 为混合断裂, C 为内聚断裂。

表1 不同温度下纳米羟基磷灰石陶瓷涂层与氧化锆之间的抗剪切力及抗剪切强度 ($\bar{x}\pm s$, $n=5$)

Table 1 The shear stress and shear strength of the bonding interface between zirconia and nano-hydroxyapatite materials at different sintering temperatures

组别	抗剪切力(N)	抗剪切强度(MPa)
1 300 °C组	71.32±10.58	4.04±1.19
1 400 °C组	120.78±32.05 ^a	6.60±0.95 ^a
1 500 °C组	236.19±79.14 ^{ab}	16.51±1.93 ^{ab}
1 550 °C组	959.1±293.77 ^{abc}	80.47±19.31 ^{abc}

表注: 与 1 300 °C组比较, ^a $P < 0.05$; 与 1 400 °C组比较, ^b $P < 0.05$; 与 1 500 °C组比较, ^c $P < 0.05$ 。

力, 记录数据并计算各组试件的抗剪切强度。计算公式为: 材料抗剪切强度(MPa)=剪切力(N)/黏结面积(mm²)。体视显微镜下(5.5倍)观察试件断裂界面类型, 计算界面断裂、内聚断裂及混合断裂数目。

1.6 统计学分析 采用 SPSS 17.0 软件对数据进行单因素方差分析, 数据用 $\bar{x}\pm s$ 表示。组内两两比较时, 满足方差齐性的两两比较采用 LSD 法, 不满足时采用 Dunnett's T3 法, 以 $P < 0.05$ 为差异有显著性意义。

2 结果 Results

2.1 各组试件抗剪切强度比较 实验结果显示, 以 1 300 °C组抗剪切强度最小, 为(4.04±1.19)MPa; 1 550 °C组抗剪切强度最高, 为(80.47±19.31)MPa; 方差分析证明, 4组之间的抗剪切强度两两比较差异均有显著性意义, 其中1 550 °C组抗剪切强度与其余3组之间比较差异有显著性意义($P < 0.05$), 见表1。

2.2 各组断裂界面分析 断裂界面情况是反映两材料复合后结合性能的重要指标^[16]。实验中1 300 °C组和 1 400 °C组复合材料抗剪切强度较低, 而试件均发生界面断裂, 进一步说明其界面黏结力较差; 1 500 °C组和 1 550 °C组中, 断裂类型多数为界面断裂, 亦有发生在纳米羟基磷灰石中的内聚断裂和混合断裂, 揭示烧结温度越高界面黏结力越强; 1 550 °C组发生混和断裂, 提

表2 各组复合材料黏结界面断裂类型 (n)

Table 2 Fracture types of the bonding interface in the four groups

组别	n	界面断裂	内聚断裂	混合断裂
1 300 °C组	5	5	0	0
1 400 °C组	5	5	0	0
1 500 °C组	5	4	1	0
1 550 °C组	5	3	1	1

示烧结后复合材料之间除具有较高的黏结强度外, 纳米羟基磷灰石涂层也具有了较高的强度和硬度, 见表2, 图1。

3 讨论 Discussion

氧化锆陶瓷作为口腔种植材料与钛合金具有相似性^[17], 置入机体后能长期保持稳定状态, 不引起排斥反应, 对周围组织亦无不良影响^[18]。有学者发现, 将 ZrO₂ 陶瓷置入后, 材料表面有紧密附着的血清蛋白^[19], 未见唾液蛋白吸附, 如此可使 ZrO₂ 与周围组织形成牢固结合, 有效降低了细菌附着^[20], 避免了种植体周围炎的发生, 提高种植体的远期成功率。且与钛具有相似表面形态的氧化锆种植体, 其骨结合程度与其亦无明显统计学差异^[21], 表明 ZrO₂ 陶瓷植体在表面性能、骨结合力等方面也均不理想。提高种植材料的生物学性能最常用和有效手段是对种植体表面进行改性处理。纳米羟基磷灰石是公认的生物学性能最好的材料之一, 具有独特晶体结构及其它特性。但由于纳米羟基磷灰石陶瓷机械强度较差, 无法单独作为种植体使用。随着材料技术的不断进步及纳米复合材料的研究日益深入, 利用 ZrO₂ 作为第二相加入, 以对纳米羟基磷灰石陶瓷材料进行增韧的研究应运而生^[22-23]。有学者通过冷压成型烧结方式制备 ZrO₂/纳米羟基磷灰石复合陶瓷, 发现其生物相容性良好, 可作为骨替代修复材料使用^[24]。但大多数研究发现, 两者混合后的生物学性能远不及单纯的纳米羟基磷灰石。因此, 应用纳米羟基磷灰石作为表面改性材料而结

合于 ZrO_2 陶瓷表面, 可以充分发挥纳米羟基磷灰石的性能优势^[25], 增强骨结合强度, 提高骨-种植体结合率。

应用纳米羟基磷灰石对种植体进行表面改性的方法多种多样, 而溶胶-凝胶法则是较为可靠和常用的表面改性技术。涂层和基底的结合在粗化基体的同时, 保证了基底部的原本形态, 最大程度的接近基体组织界面的形貌^[26], 增加了基体原本缺乏的性能^[27-28], 而且增强种植体的生物相容性, 提高界面间化学结合力, 为种植区的组织修复提供了骨性支架^[29], 有效改善种植体与骨组织之间的反应和整合速率^[30], 促进细胞活性和成骨分化^[31], 减少骨组织对植体的应力冲击, 显著增强种植体表面的生物性能。然而, 近年来的研究发现, 由于纳米羟基磷灰石韧性及力学性能较差, 难以保证纳米羟基磷灰石涂层与基体的结合强度, 材料置入人体后可能出现涂层崩解, 不易与骨组织长期共存, 因此, 采用高温烧结技术增强纳米羟基磷灰石与基体的黏结强度成为近年来新的研究方向。通常情况下, 高温烧结尤其是温度高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 压力烧结就可引起羟基磷灰石的分解^[32], 导致涂层表面产生微小裂纹或剥脱, 但低于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, 烧结后的羟基磷灰石陶瓷质脆, 难以满足种植体的机械强度的要求, 亦可致使涂层崩解。常压烧结能够较好控制烧结温度和保温时间, 调控羟基磷灰石粉粒结晶度、结构相的种类等参数^[33]。通过空气热处理和慢冷可使纳米羟基磷灰石的部分分解相转变为羟基磷灰石相^[34]。烧结还通过促进脱羟基反应, 羟基磷灰石粉粒晶格空位增强, 颗粒聚结, 其硬度和弹性模量得以提高^[35], 从而增加羟基磷灰石与基体界面的结合强度, 使二者之间形成无间隙的连续界面。

本研究结果发现, 在 $1\ 300\text{--}1\ 550\ ^\circ\text{C}$, 随着烧结温度的升高, 纳米羟基磷灰石涂层与 ZrO_2 陶瓷之间的抗剪切强度逐渐增大, 纳米羟基磷灰石涂层的力学性能也随之增强。有实验证实, 预烧结温度为 $1\ 080\ ^\circ\text{C}$ 的 ZrO_2 陶瓷生坯, 经 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 终烧结后, ZrO_2 陶瓷仍能够满足种植体制作材料的机械性能要求^[36], 而在本实验中发现温度达到 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 时, 氧化锆与纳米羟基磷灰石抗剪切力最大, 结合更为紧密。实验结果表明, $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 常压烧结能够增加氧化锆与纳米羟基磷灰石之间的抗剪切黏结强度, 此结果为新型氧化锆基纳米羟基磷灰石种植体的制备和临床应用提供了实验基础。

作者贡献: 王青山负责实验设计、评估和审校, 实验实施为王方辉、孙晓坤, 高玉光为实验评估, 资料收集为

王晶、王爱芹, 孙晓坤成文。

利益冲突: 所有作者共同认可文章无相关利益冲突。

伦理问题: 实验未涉及与伦理冲突内容。

文章查重: 文章出版前已经过 CNKI 反剽窃文献检测系统进行 3 次查重。

文章外审: 本刊实行双盲外审制度, 文章经国内小同行外审专家审核, 符合本刊发稿宗旨。

作者声明: 第一作者和通讯作者共同对于研究和撰写的论文中出现的不端行为承担责任。论文中涉及的原始图片、数据(包括计算机数据库)记录及样本已按照有关规定保存、分享和销毁, 可接受核查。

文章版权: 文章出版前杂志已与全体作者授权人签署了版权相关协议。

4 参考文献 References

- [1] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999; 20(1):1-25.
- [2] Vaquero-Aguilar C, Jiménez-Melendo M, Torres-Lagares D, et al. Zirconia implant abutments: microstructural analysis. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2012; 27(4):785-791.
- [3] Assal P. The osseointegration of zirconia dental implants. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*. 2013; 123(7-8): 644-654.
- [4] 吴成铁, 常江. 硅酸盐生物活性陶瓷用于骨组织修复及再生的研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(1):29-36.
- [5] Dalal A, Pawar V, Mcallister K, et al. Orthopedic implant cobalt-alloy particles produce greater toxicity and inflammatory cytokines than titanium alloy and zirconium alloy-based particles in vitro, in human osteoblasts, fibroblasts and macrophages. *J Biomed Mater Res A*. 2012; 100(8):2147-2158.
- [6] 唐月军, 王心玲, 周中华, 等. 纳米级二氧化锆增韧羟基磷灰石生物复合陶瓷对兔骨髓基质干细胞增殖、分化的影响[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2011, 15(3):450-452.
- [7] 肖秀峰, 刘榕芳, 郑焯曾. 羟基磷灰石/氧化锆复合涂层热稳定性和结合强度的研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(7): 965-970.
- [8] Li W, Gao L. Fabrication of Hap-ZrO₂(3Y) nano-composite by SPS. *Biomater*. 2003; 24(6): 937-940.
- [9] Shen Z, Adolfsson E, Nygren M, et al. Dense Hydroxyapatite-Zirconia Ceramic Composites with High Strength for Biological Applications. *Adv Mater*. 2001; 13(3):214-216.
- [10] Richards RG, Moriarty TF, Miclau T, et al. Advances in biomaterials and surface technologies. *J Orthop Trauma*. 2012; 26(12):703-707.

- [11] Papia E, Jimbo R, Chrcanovic BR, et al. Surface structure and mechanical properties of impaction-modified Y-TZP. *Dent Mater.* 2014; 30(8): 808-816.
- [12] 刘继进, 阮建明, 邹俭鹏, 等. 羟基磷灰石-氧化锆复合材料的致密化及其力学性能研究[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(6): 952-957.
- [13] Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials.* 2007; 28(32): 4845-4869.
- [14] 黄勇, 严静雅, 李滚, 等. 柠檬酸根对电沉积羟基磷灰石氧化锆过渡涂层的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(6): 1105-1110.
- [15] 游滢滢, 冯云枝. 纳米含氟羟基磷灰石牙种植体的生物相容性[J]. *中国组织工程研究*, 2014, 18(12): 1901-1906.
- [16] 李凌云, 刘璐琪, 汤龙程, 等. 二氧化硅纳米颗粒增强碳纤维/环氧树脂界面性能[J]. *材料工程*, 2012, 40(6): 32-36.
- [17] Moller B, Terheyden H, Aci Y, et al. A comparison of biocompatibility and osseointegration of ceramic and titanium implants: an in vivo and in vitro study. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 2012; 41(5): 638-645.
- [18] Prithviraj DR, Deeksha S, Regish KM, et al. A systematic review of zirconia as an implant material. *Indian J Dent Res.* 2012; 23(5): 643-649.
- [19] Lima EM, Koo H, Vacca Smith AM, et al. Adsorption of salivary and serum proteins, and bacterial adherence on titanium and zirconia ceramic surfaces. *Clin Oral Impl Res.* 2008; 19(8): 780-785.
- [20] Hisbergues M, Vendeville S, Vendeville P. Zirconia: established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009; 88(2): 519-529.
- [21] Shon WJ, Chung SH, Kim HK, et al. Peri-implant bone formation of non-thermal atmospheric pressure plasma-treated zirconia implants with different surface roughness in rabbit tibiae. *Clin Oral Implants Res.* 2014; 25(5): 573-579.
- [22] 阳杰, 罗雪婷, 吴丽萍, 等. 纳米氧化锆的制备和性能应用研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(9): 1694-1696.
- [23] 袁明, 陈萍华, 蒋华麟, 等. 氧化锆陶瓷增韧方法的研究进展[J]. *江西化工*, 2013, 29(1): 1-4.
- [24] 王瑜, 龚玲, 计艳, 等. 溶胶-凝胶法制备硅涂层提高牙科高强度陶瓷与复合树脂的粘接强度[J]. *实用口腔医学杂志*, 2012, 28(1): 30-33.
- [25] Xuereb M, Camilleri J, Attard NJ. Systematic review of current dental implant coating materials and novel coating techniques. *Int J Prosthodont.* 2015; 28(1): 51-59.
- [26] Zhang N, Zhai D, Chen L, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of Si and Sr co-substituted hydroxyapatite nanowires using strontium containing calcium silicate as precursors. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2014; 37(1): 286-291.
- [27] 杜桥, 牛光良. 氧化锆的表面粗化和改性[J]. *国际口腔医学杂志*, 2015, 42(1): 97-101.
- [28] 於学良, 唐月军, 曹美玉, 等. 纳米级氧化锆增韧羟基磷灰石的生物相容性[J]. *中国组织工程与临床康复*, 2010, 14(16): 2895-2898.
- [29] Mistry S, Kundu D, Datta S, et al. Comparison of bioactive glass coated and hydroxyapatite coated titanium dental implants in the human jaw bone. *Aust Dent J.* 2011; 56(1): 68-75.
- [30] 许景顺, 鲍雨梅, 高海明, 等. 等离子喷涂羟基磷灰石涂层的增韧改性方法及磨损机理研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(5): 9-13.
- [31] Wu A, Liu X, Gao C. Role of adsorbed proteins on hydroxyapatite-coated titanium in osteoblast adhesion and osteogenic differentiation. *Sci Bull.* 2015; 60(7): 691-700.
- [32] 王春燕, 全仁夫, 汪宏斌, 等. HA粉末与烧结体的高温分解及再生特性[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(21): 18-22.
- [33] 李小倩, 夏海斌, 高戈, 等. HA-ZrO₂复合陶瓷烧结致密化过程中的晶粒行为[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(4): 827-831.
- [34] 罗民华, 徐琼琼, 朱庆霞. 羟基磷灰石分解和恢复的研究[J]. *中国陶瓷*, 2007, 43(4): 15-17.
- [35] Champion E. Sintering of calcium phosphate bioceramics. *Acta Biomaterialia.* 2013; 9(4): 5855-5875.
- [36] 张慧敏, 杨建军, 林映辉, 等. 烧结温度对氧化锆基台材料机械性能的影响[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2011, 15(8): 1421-1424.