



溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 复合涂层 及其在模拟生理体液中的行为

苏 冰^{*,1} 于旭东^{1,2} 郭连峰¹ 王成焘¹

(¹ 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030)

(² 解放军合肥炮兵学院, 合肥 230031)

关键词: 羟基磷灰石; 二氧化钛; 复合涂层; 旋涂法

中图分类号: O614.41⁺1; O613.62; Q614.23⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1039-06

HAP/TiO₂ Composite Films: Preparation , Characterisation and Their Behaviors in Simulated Body Fluid

SU Bing^{*,1} YU Xu-Dong^{1,2} GUO Lian-Feng¹ WANG Cheng-Tao¹

(¹ School of Mechanical and Power Energy Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(² Artillery Academy, Hefei 230031)

Abstract: The composite films consisting of hydroxyapatite (HAP) submicron particles embedded in the gel composed of the titania nanoparticles were prepared on commercial Ti6Al4V plates with titania buffer layer obtained by a spin-coating technique. The films were calcined in air at various temperatures, and the bioactivities of the films were investigated by immersing them in acellular simulated body fluid (SBF). X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Field emission-scanning electron microscopy(FESEM) and Energy dispersive X-ray (EDS) analysis were employed to investigate the phase formation and structure of the films before and after immersion, and the variations of Ca and P contents in SBF were measured by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy(ICP). The results show that the as-prepared films were dense, homogeneous, all well-crystallized, and there was a close interfacial bond between the film and the substrate. The characteristics of the grown layer on the surfaces of the HAP/TiO₂ films after immersion in SBF for different periods of time are specially discussed.

Key words: hydroxyapatite; titanium dioxide; composite film; spin-coating technique

骨基质分为有机质和无机质, 无机质的主要组分为磷酸钙(84%)和碳酸钙(10%), 磷酸钙以结晶的羟基磷灰石 HAP($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)和无定形的胶体磷酸钙 CaP(calcium phosphate)的形式分布于有机质中。人工合成的羟基磷灰石具有优越的生物相

容性和骨传导性, 容易与骨组织形成牢固的化学结合, 但是脆性大、韧性差、强度低。而在金属表面上制备羟基磷灰石陶瓷涂层后, 可以使医学植入体兼有金属材料的力学性能和羟基磷灰石陶瓷的生物活性和骨传导性。锐钛矿型 TiO₂ 陶瓷也具有较好的生物

收稿日期: 2004-07-25。收修改稿日期: 2005-02-21。

国家自然科学基金资助项目(No.50235020.30300078)。

*通讯联系人。E-mail: subing@sjtu.edu.cn

第一作者: 苏 冰, 男, 36 岁, 博士研究生; 研究方向: 生物材料。

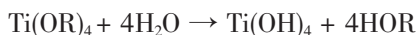
相容性,能在体外和体内诱导磷灰石的沉积以及骨组织的形成,也被广泛应用于植入体表面涂层。同时,作为缓冲层, TiO_2 能有效地隔离植入体和生物机体;作为增强剂能提高涂层和界面的强度。在制备方法中,溶胶-凝胶法由于需要较低的温度、操作简单、均匀性好、结晶理想而逐渐引起人们的关注。由于溶胶-凝胶法制备的 HAP 涂层存在界面强度不足的缺点以及体液侵蚀的问题,于是人们采用在金属基底和 HAP 涂层之间增加 TiO_2 作为缓冲层和制备 HAP/ TiO_2 复合涂层以解决这些问题^[1-6]。同时,HAP 相加入 TiO_2 凝胶涂层也被认为是提高 TiO_2 涂层生物活性的一种有效的方法^[3,4]。由于采用将由水解反应直接生成的 HAP 溶胶与 TiO_2 溶胶混合制备 HAP/ TiO_2 复合涂层的方法,难以在理想的热处理温度下得到较好的 HAP 和 TiO_2 晶体^[5,6],而高结晶度的涂层可以确保较好的稳定性,结晶度较差的结构不利于抵抗体液的侵蚀^[7]。因此,本文采用化学沉淀法制备出 HAP 粉体,并经 900 °C 热处理以提高结晶度,然后用乙醇作为分散剂制备出 HAP 胶体,再与 TiO_2 溶胶混合后,采用旋涂法制备出 HAP/ TiO_2 复合涂层,并引入 TiO_2 作为缓冲层,在保证涂层结构和性质稳定以及生物活性的同时,涂层和基底的界面也具有较好的结合强度。

1 试验部分

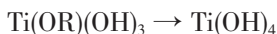
1.1 实验原理

TiO_2 的溶胶-凝胶过程:即钛酸四异丙酯 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 的水解缩合反应,以 R 表示异丙基。

水解反应:



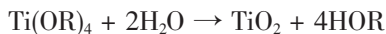
$\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的变化过程:



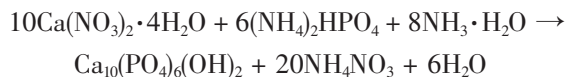
缩合反应:



总反应式为:



化学沉淀法制备 HAP 的反应式:



1.2 实验过程

采用商业钛合金 Ti6Al4V 片(规格为 17 mm × 17 mm × 2 mm)作为金属基底。使用前,先用 1200# 砂纸

抛光,然后经丙酮和去离子水依次超声清洗后,在 80 °C 烘干后待用。

HAP/ TiO_2 复合涂层的制备过程如下:将 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Aldrich) 溶解于 2/3 份异丙醇中,并加入乙酰丙酮 (AcAc) 进行螯合,在磁力搅拌器上搅拌,同时将 1/3 份异丙醇和去离子水的混合溶液滴加到溶液中,再继续搅拌 1 h 后,制成 TiO_2 溶胶。其中各组分物质的量比: $n[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]:n(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}):n(\text{AcAc}):n(\text{H}_2\text{O})=1:30:1:1$, TiO_2 溶胶陈化 7 d 后使用。采用化学沉淀法在室温条件下制备出纳米 HAP 粉体,再经 900 °C 煅烧后,形成 HAP 亚微米级晶体颗粒^[8],加入乙醇并超声分散后,与 TiO_2 溶胶混合,制得 HAP/ TiO_2 混合胶体。其中 HAP 和 TiO_2 的质量分数均为 3.5%。采用旋涂法,使用 KW-4A 型台式匀胶机制备涂层。先以 2500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速,时间为 10 s 在 Ti6Al4V 片表面制备一层 TiO_2 涂层,在 150 °C 干燥 15 min。然后,以相同的旋转速度和时间制备 HAP/ TiO_2 涂层,在 150 °C 干燥 15 min 后,再煅烧 30 min。重复后一过程 5 次,最后一次煅烧 1 h,制得 HAP/ TiO_2 复合涂层。考虑到 HAP/ TiO_2 复合物之间的反应温度以及 TiO_2 的晶体转变温度等方面因素^[9,10],我们选取煅烧温度为 450 °C、550 °C 和 650 °C 的涂层进行评估。为了与 HAP/ TiO_2 复合涂层进行对比,我们也采用相同的方法制备单一的 TiO_2 涂层。

1.3 测试分析

煅烧后的 HAP/ TiO_2 复合涂层的表面和横断面形貌及成分由场发射扫描电镜 JSM-6700F 协同 EDS 评估。涂层的组成和晶相通过 Dmax-r C 型 X 射线衍射仪来测定,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,在 40 kV 和 100 mA 的管压和管电流下进行测试;采用 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪测试 FTIR 图谱。

制备好的涂层按 17.3 $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的比例浸入模拟生理体液 SBF^[9]中,密闭并置于 HPX-9000 型数显不锈钢电热恒温箱中保持 36.5 °C 恒温进行体外生物活性测试。采用 IRIS Advantage 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测试 SBF 中离子浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 表面及界面 FE-SEM 分析

图 1(a)和 1(b)给出了 450 °C 和 650 °C 温度下煅烧的 HAP/ TiO_2 涂层表面形貌。从图中可以看出,

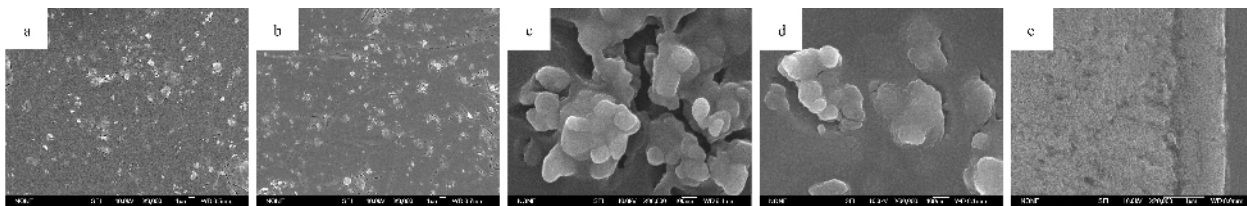


图 1 不同温度下煅烧 HAP/TiO₂ 涂层表面形貌的 SEM 图

Fig.1 SEM micrographs : HAP/TiO₂ film calcined at 450 °C (a and c) ; 650 °C (b and d); (e)cross-section of HAP/TiO₂ film calcined at 550 °C

HAP颗粒镶嵌在 TiO_2 胶质之中。局部地方形成亚微米级孔隙,并伴随着由于热处理过程中凝胶的收缩产生的裂纹。比较两图可以看出,450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧的 HAP/ TiO_2 涂层产生的裂纹相对较细且较少。从局部放大图(图 1(c)和 1(d))中可以看出, TiO_2 纳米颗粒包绕在 HAP 亚微米级颗粒周围,大小和分布均匀。450 $^{\circ}\text{C}$ 时 TiO_2 纳米颗粒的大小约为 10~15 nm,而 650 $^{\circ}\text{C}$ 时纳米颗粒的大小约为 20~30 nm。从图 1(e)中可以看出涂层致密度很高,厚度较为均

匀,略大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可以推断出每一次旋涂的厚度约为 200 nm ,但层与层之间结合紧密,看不出分界面。同时,也可以看出涂层与金属基底的界面,但没有裂纹出现,说明涂层与基底结合紧密。

2.2 XRD 及 FTIR 分析

图 2(A)给出了 900 °C 煅烧 HAP 粉体的 XRD 图谱, 其中没有发现任何其他磷酸钙或氧化钙的结晶相。与标准 HAP 的 PDF 卡 74-566 相符合。不同温度下煅烧 TiO₂ 涂层的 XRD 图谱如图 2(B)所示,

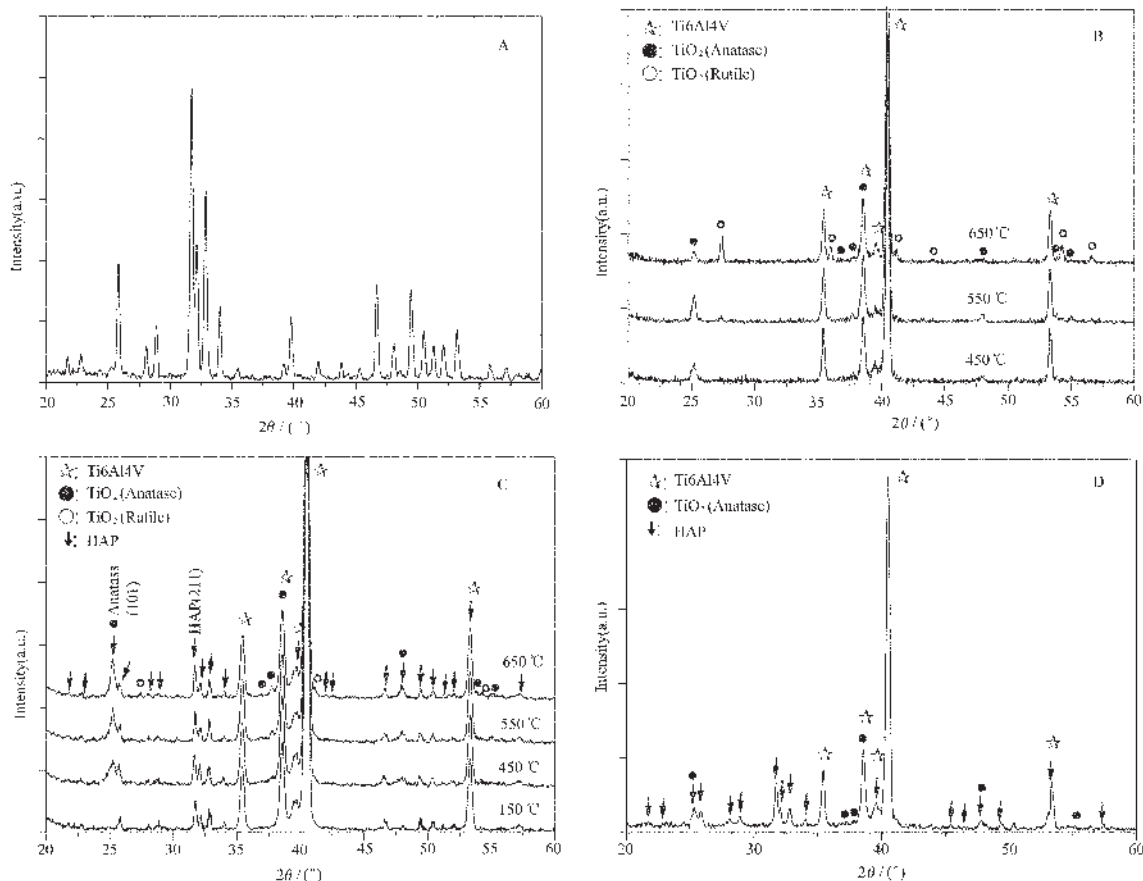


图2 900℃煅烧HAP粉体(A),不同温度下煅烧TiO₂涂层(B)和HAP/TiO₂涂层(C)

以及 550 °C 煅烧 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后(D)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of A:HAP powder calcined at 900 °C; B:TiO₂ films and C: HAP/TiO₂ films calcined at various temperatures; D: HAP/TiO₂ films calcined at 550 °C after immersion in SBF for 14 d

450 °C 生成的 TiO_2 晶体全部是锐钛矿, 550 °C 有一部分锐钛矿转变为金红石, 而在 650 °C 则多数转变为金红石。图 2(C) 为不同温度下煅烧 HAP/ TiO_2 复合涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 涂层中的 TiO_2 在 150 °C 时处于无定形态, 在 450 °C 和 550 °C 均生成了单一的锐钛矿, 而在 650 °C 锐钛矿发生部分相变, 转变为金红石 (测试凝胶粉体也得到相同的结果)。随着温度的升高, 锐钛矿衍射峰的宽度变窄, 强度增加, 说明晶体尺寸增加。比较图 2(B) 和 (C) 可以发现, HAP/ TiO_2 复合涂层中 TiO_2 的晶态转变受到了一定程度的抑制。显然, 这与溶胶-凝胶和热处理过程中 HAP 颗粒的介入有关。为了比较 TiO_2 和 HAP 之间的强度及其变化, 我们采用相对峰强度来进行表征, 定义相对峰强度为:

$$\alpha = I_{\text{Anatase (101)}} / I_{\text{HAP (211)}}$$

由此我们可以计算出 450 °C、550 °C 和 650 °C 温度下煅烧的复合涂层的相对峰强度 α 分别为 0.85、1.10 和 1.27。从 450 °C 到 550 °C, TiO_2 强度的增加, 主要应归功于 TiO_2 晶体的迅速生长。HAP 相对数量较少, 又经 900 °C 的预先热处理, 因此这一区间温度的变化对 HAP 晶体的结晶和生长没有影响, 对比图中 HAP 与金属基底衍射峰的强度也可以得到证明; 从 550 °C 到 650 °C, TiO_2 晶体继续生长, 并发生了部分晶体转变, 形成了少量金红石晶体。金红石在 TiO_2 中的质量分数可以由下式估算^[10]:

$$x = (1 + 0.8I_A/I_R)^{-1}$$

式中 I_A 、 I_R 分别为锐钛矿和金红石衍射特征峰的强度。考虑到 HAP 和基底的影响, 大致估算出金红石在 TiO_2 中的质量分数为 0.14。

图 3 (a)~(c) 分别给出了在 450 °C、550 °C 和 650 °C 温度下煅烧的 HAP/ TiO_2 涂层的 FTIR 图谱, (d) 为 900 °C 煅烧 HAP 粉体的 FTIR 图谱。分析该 4 个图谱可以看出, 568 cm^{-1} 、601 cm^{-1} 对应于 PO_4^{3-} 的 ν_4 振动吸收峰, 962 cm^{-1} 对应于 PO_4^{3-} 的 ν_1 振动吸收峰, 而 1041 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 对应于 PO_4^{3-} 的 ν_3 强振动吸收峰, 反映出磷灰石的结构; 而 630 cm^{-1} 和 3571 cm^{-1} 则对应于典型的 HAP 中羟基的扭转和伸缩振动吸收峰。1635 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 分别是水的弯曲和伸缩振动吸收峰, 分别对应于吸附水和缔合水。900 °C 煅烧温度下的 HAP 粉体对应的水的吸收峰较弱, 而羟基的吸收峰非常强。图 3(a)~(c) 中, 在 400~900 cm^{-1} 之间形成的宽而尖的峰带, 应是 Ti-O 的宽振动吸收与 HAP 中的羟基和 PO_4^{3-} 振动吸收共

同作用的结果, 在 472 cm^{-1} 附近可以看到 Ti-O 宽振动吸收中的峰尖, 随着温度的升高该吸收峰逐渐变得细小, 说明吸收有所减弱。而且, 随着温度的增加, 水的吸收也略有减弱的趋势, 这与煅烧温度以及 TiO_2 晶体的吸水性有关。

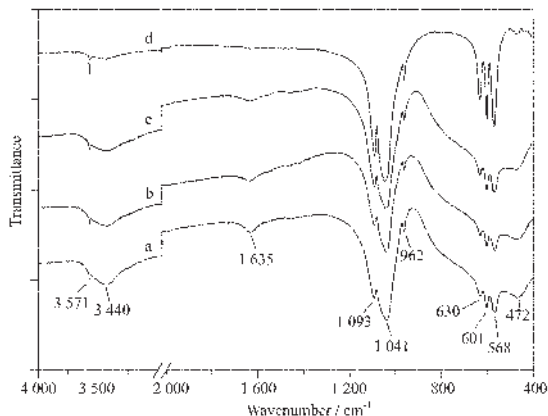


图 3 不同温度下煅烧 HAP/ TiO_2 涂层和 900 °C 煅烧 HAP 粉体的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR spectra of HAP/ TiO_2 films calcined at (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C and (d) HAP powder calcined at 900 °C

采用粘结拉伸的方法测试了不同温度煅烧的 HAP/ TiO_2 涂层的结合强度^[11], 结果如图 4 所示, 从图中可以看出平均结合强度均大于 33 MPa, 说明 HAP/ TiO_2 复合涂层有较好的结合强度。

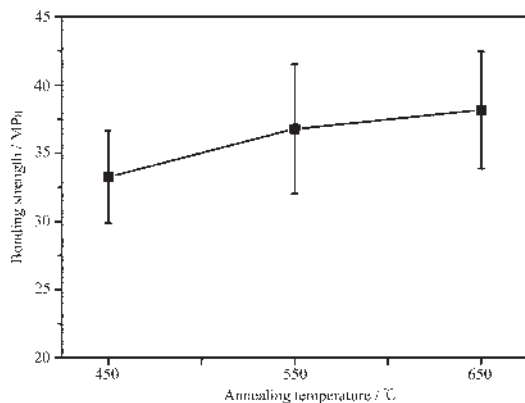


图 4 HAP/ TiO_2 涂层的结合强度

Fig.4 Bonding strength of HAP/ TiO_2 films calcined at various temperatures

2.3 在模拟生理体液中的行为

无机生物活性材料在模拟生理体液 SBF 中浸泡一定时间后, 其表面能生成磷酸钙的无机物层。随着时间的延长, 表面生成物由无定形磷酸钙逐渐结晶为碳磷灰石 CHA, 它能够与生物基体内的胶原蛋

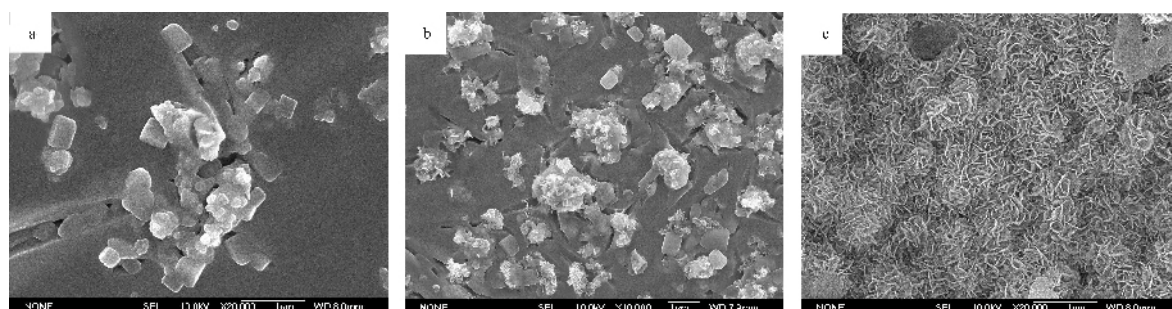


图 5 550 °C 煅烧的 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡 5 d, 7 d 和 14 d 后的 SEM 图谱

Fig.5 Surface morphologies of HAP/TiO₂ film annealed at 550 °C after immersion in SBF for (a) 5, (b) 7 and (c) 14 days

白纤维结合而形成紧密的结合层。因此,模拟体液浸泡初期 CHA 的形成能力常常被用来作为评定生物材料活性的主要依据之一,CHA 的形成也被认为是生物材料具有骨诱导性的重要原因。在模拟生理体液中生成的碳磷灰石,由于与人体骨骼中的磷酸钙的成分接近而常常被称为类骨磷灰石。其特点是: XRD 图谱接近于人体骨骼中的磷酸钙,晶粒较细; IR 图谱中出现碳酸基团,磷灰石晶格中官能团的结构发生了变化,例如,晶格中羟基的缺乏以及磷酸根偏移出理想的四面体结构等^[7]。

将 450 °C, 550 °C 和 650 °C 煅烧后的 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中做浸泡实验,结果发现它们表面形貌的变化非常相似。图 5 给出了 550 °C 煅烧的 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡不同时间后的表面形貌图。浸泡 3 d 后,表面几乎看不出变化,说明处于 Ca、P 沉积和磷灰石成核前期;浸泡 5 d 后,局部表面可以看到不同大小的晶核(图 5(a));浸泡 7 d 后,表面发生了显著的变化(图 5(b)),TiO₂ 胶质的裂纹处和多数 HAP 颗粒表面及周围均有大量的片状生成物形成,许多地方已经形成半球形的片状物聚集体;浸泡 14 d 后的表面形貌如图 5(c)所示。从图中可以看到,在涂层表面沉积了一层致密的球状生成物,直径大多在 1 μm 左右,紧密排列,这些球状颗粒表面又呈致密的片状结构。XRD 分析(图 2(D))发现,TiO₂ 衍射峰的强度大幅度减弱,而 HAP(211) 峰的强度明显增强,说明表面生成物为磷灰石。EDS 分析发现,3 种温度下煅烧的 HAP/TiO₂ 涂层浸泡后表面 Ca、P 的原子比均小于 1.60,说明在涂层表面生成的磷灰石均为缺钙的。将浸泡后涂层的表层轻轻刮下进行 FTIR 测试,图谱如图 6(a)所示,从图中可以看出 1360 cm⁻¹ 到 1560 cm⁻¹ 对应于 CO₃²⁻ 的 ν₃ 振动吸收峰,879 cm⁻¹ 则是 CO₃²⁻ 的 ν₂ 振动吸收,反映出典型的 CHA 中 CO₃²⁻ 的结构。其中,1460 cm⁻¹

和 1419 cm⁻¹ 为磷灰石结构中的 B 型取代,即 CO₃²⁻ 进入 HAP 晶格,取代了 PO₄³⁻ 的位置。1545 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ 为磷灰石结构中的 A 型取代,即 CO₃²⁻ 取代了 OH 的位置。而 879 cm⁻¹ 则是两种取代方式共同作用的结果^[9]。与图 3(a)~(c)相比,可以看到 PO₄³⁻ 的吸收有所减弱,而且 PO₄³⁻ 的 ν₃ 强振动吸收峰红移为 1048 cm⁻¹ 和 1089 cm⁻¹,表明 PO₄³⁻ 偏移出理想的四面体结构。图谱中 630 cm⁻¹ 和 3571 cm⁻¹ 附近羟基的吸收峰较弱,则说明碳磷灰石晶格中结构羟基的缺乏。这和结构羟基与水分子的键合、CO₃²⁻ 进入晶格中以及生成的碳磷灰石较弱的结晶度等因素有关。浸泡后的涂层在 750 °C 煅烧 1 h 后,同样将其表层轻轻刮下进行测试,测得的 FTIR 图谱如图 6(b)所示,从图中可以看出,CO₃²⁻ 的吸收峰显著减弱,说明 CHA 中的 CO₃²⁻ 大量脱除,同时,630 cm⁻¹ 和 3571 cm⁻¹ 处的羟基吸收增强,而 PO₄³⁻ 的 ν₃ 和 ν₁ 吸收峰发生分化,其中一部分恢复为 1041 cm⁻¹ 和 1093 cm⁻¹,说明 CHA 受热分解生成 HAP,反映出碳磷灰石较差的热稳定性;另外,在 1121 cm⁻¹, 984 cm⁻¹ 和 945 cm⁻¹ 处出现磷酸三钙 TCP 中 PO₄³⁻ 的吸收峰,这与 HAP/TiO₂ 涂层表面生成的缺钙 CHA 的热分解有部分关系。从图 7 中可以看出,3 种煅烧温度的 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡不同时间后溶液中的离子浓度变化比较一致。浸泡 3 d 后,Ca、P 离子浓度变化很小,在测试误差范围内;浸泡 7 d 后,Ca、P 离子浓度有所降低,说明处于 CHA 形核和生长期;浸泡 14 d 后,Ca、P 离子浓度显著降低,说明有大量 CHA 沉积在涂层表面,这与 FE-SEM 结果一致。此外,随着煅烧温度的升高,Ca 和 P 离子浓度的变化有减弱的趋势,即 HAP/TiO₂ 涂层表面对 CHA 的沉积能力有所降低。这可能归功于涂层中 TiO₂ 凝胶颗粒的差异以及由于煅烧温度不同而造成的涂层表面形貌(如微裂纹、孔隙和沟槽等)的差异。

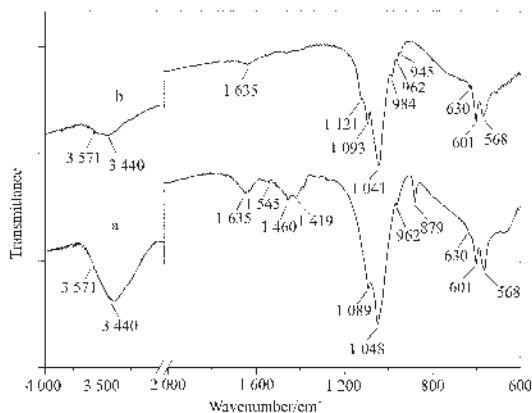


图 6 550 °C 煅烧 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后的 FTIR 图谱以及该浸泡后的涂层在 750 °C 煅烧 1 h 后的 FTIR 图谱

Fig.6 FTIR spectra of HAP/TiO₂ film calcined at 550 °C after immersion in SBF for 14 days (a) and then calcined at 750 °C for 1 h (b)

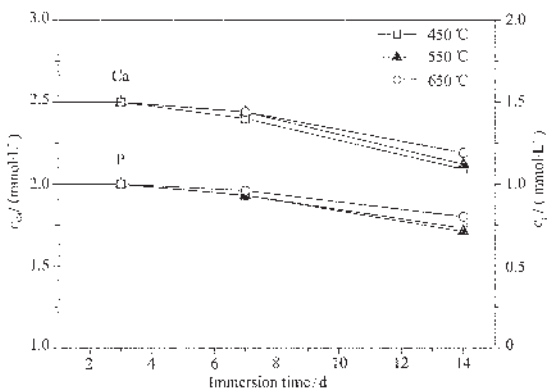


图 7 不同温度下煅烧 HAP/TiO₂ 涂层在 SBF 中浸泡不同时间后溶液中 Ca 和 P 离子浓度的变化

Fig.7 Variations of Ca and P concentrations in SBF against immersion time of the HAP/TiO₂ films calcined at various temperatures

溶胶-凝胶法制备的 HAP/TiO₂ 涂层与类骨磷灰石的沉积与晶相结构和表面形貌有关, 锐钛矿型 TiO₂ 涂层因表面富含 Ti-OH 基团而有利于提高涂层表面 Ca、P 离子的过饱和度和促进磷酸钙的异质形核^[12]。由于裂纹、孔隙及沟槽内的 TiO₂ 密度较大, 为磷灰石的异质形核提供了优先位置; HAP 颗粒被纳米 TiO₂ 包绕, 而且往往是部分 HAP 晶体小颗粒的团聚体, 因此表面多孔隙和沟槽, 且与 TiO₂ 胶质间存在较多裂纹, 这些形貌特征也便于磷灰石的异质形核。根据晶体生长理论, 一旦 CHA 晶核形成, 就

会消耗溶液中的离子生长。SEM 图和 ICP 的测试结果反映了这个过程。

3 结 论

本文采用化学沉淀法制备出 HAP 粉体, 经乙醇超声分散后与 TiO₂ 溶胶混合制备出 HAP/TiO₂ 复合涂层, 并引入 TiO₂ 作为缓冲层。实验结果表明, 经 450 °C、550 °C 和 650 °C 煅烧后的 HAP/TiO₂ 涂层均具有较好的结晶态, 涂层厚度均匀、致密, 与金属基底结合紧密。HAP 颗粒镶嵌在大小和分布均匀的纳米 TiO₂ 的胶质之中。分析测试结果表明该 3 种 HAP/TiO₂ 涂层均能在 SBF 中诱导类骨磷酸钙的生成。XRD、FTIR、ICP-AES 和 FE-SEM 等的测试表征了 HAP/TiO₂ 涂层在模拟生理体液 SBF 中的变化。

参考文献:

- [1] Kim H W, Koh Y H, Li L H, et al. *Biomaterials*, **2004**, **25**: 2533~2538
- [2] Manso M, Langlet M, Fenandez M, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2003**, **C23**:451~454
- [3] Li P, De Groot K, Kokubo T. *Sol-gel Sci. Technol.*, **1996**, **7**: 27~34
- [4] Milella E, Cosentino F, Licciulli A, et al. *Biomaterials*, **2001**, **22**:1425~1431
- [5] Piveteau L D, Gasser B, Schlappbach L. *Biomaterials*, **2000**, **21**(21):2193~2201
- [6] Lim Y M, Park Y J, Yun Y H, et al. *Ceram. Int.*, **2002**, **28**: 37~41
- [7] Weng J, Liu Q, Wolke J G G, et al. *Biomaterials*, **1997**, **18** (15):1027~1035
- [8] GUO Lian-Feng(郭连峰), ZHANG Wen-Guang(张文光), WANG Cheng-Tao(王成焘). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(3):291~295
- [9] Tkalec E, Sauer M, Nonninger R, et al. *J. Mater. Sci.*, **2001**, **36**:5253~5263
- [10] CHEN Qi-Li(陈琦丽), TANG Chao-Qun(唐超群), XIAO Xun(肖 循). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Chinese Mater. Sci. Eng.)*, **2002**, **20**(2):224~226
- [11] SU Bing(苏 冰), ZHANG Wen-Guang(张文光), YU Xu-Dong(于旭东), WANG Cheng-Tao(王成焘). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2004**, **14**(Sp2):193~198
- [12] Li P, De Groot K. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1993**, **27**(12): 1495~1500