

添加磷酸氢钙对硅酸三钙骨水泥性能的影响

李青林 杨帮成*

(四川大学生物材料工程研究中心, 成都 610064)

摘要: 本文将磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD)添加到硅酸三钙(Ca_3SiO_5 , C_3S)骨水泥中, 采用 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 万能力学测试机等手段对不同添加量的骨水泥进行表征, 考察添加 DCPD 对硅酸三钙骨水泥性能的影响。实验表明, C_3S 材料中添加 10% DCPD 有着优于单纯 C_3S 骨水泥的水化性能, 骨水泥的初凝时间从 92 min 缩短到 80 min; 添加 20%~30% DCPD 能提高材料的短期力学强度, 可以实现其短期抗压强度的优化; 添加 30%~40% DCPD 的材料有着优良的生物活性与适中的可降解性能。结果表明, 通过添加 DCPD 优化 C_3S 水泥的性能, 对各种不同性能具有 DCPD 添加量的依赖性。通过进一步优化 DCPD 添加量, 将可能获得优良的生物活性骨缺陷填充材料。

关键词: 磷酸氢钙; 硅酸三钙; 骨水泥

中图分类号: TB321; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0879-06

Effects of Dicalcium Phosphate Dehydrate Additive on the Properties of Tricalcium Silicate Bone Cement

LI Qing-Lin YANG Bang-Cheng*

(Engineering Research Center in Biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) was added into C_3S bone cements. The cements were characterized with XRD, SEM, and mechanical test to investigate the effect of DCPD. The experiment showed that Ca_3SiO_5 bone cements added with 10% DCPD had better hydraulic properties than pure C_3S bone cement and its initial setting time was reduced from 92 to 80 minutes. The short-term mechanical strengths of the materials were promoted by adding with 20%~30% DCPD, and the short-term mechanical strength could be optimized. The materials have better bioactivities and moderate degradability by adding with 30%~40% DCPD. The results demonstrated that the properties of C_3S cement could be improved by the addition of DCPD, and the different properties of C_3S cement could be regulated by the amount of DCPD addition. It is expected to obtain excellent bioactive bone defect filling materials by optimizing the ratio of DCPD in the cement.

Key words: dicalcium phosphate dihydrate; tricalcium silicate; bone cement

硅酸三钙(Ca_3SiO_5 , C_3S)有自固化性能^[1], 自 20 世纪 90 年代起, 被用于齿科修复, 表现出优良的抗菌、密封与生物相容性^[2]。但是, 硅酸三钙水化慢, 凝结时间长, 这妨碍了它的临床应用, 其短期强度也十分脆弱^[3]; 同时, 生物活性也有待进一步提高。

磷酸氢钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD)作为临床使用的磷酸钙骨水泥的主要成分, 与 CaO 结合获得的骨水泥已经获得广泛应用^[4]。DCPD 能与 CaO , CaCO_3 或 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (TTCP)以及 H_2O 反应生成羟基磷灰石(HA)^[5-10], 获得与人体骨主要成分相似的结构。

收稿日期: 2009-10-13。收修改稿日期: 2010-01-29。

国家自然科学基金(No.50672062, 30870615); 四川省科技支撑计划(No.2008SZ0104); 四川省杰出青年基金(No.09ZQ026-033)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangbcheng@126.com, Tel: 028-85416391

第一作者: 李青林, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 生物材料。

为改善磷酸氢钙骨水泥的生物学性能,将硅酸三钙添加到磷酸氢钙骨水泥最近见诸报道^[1]。添加了 C_3S 的磷酸氢钙骨水泥力学强度,生物活性均优于 DCPD/ CaO 体系骨水泥,有着显著的优点。但是 C_3S 的添加使 DCPD 水泥的凝结时间有所延长,同时这类骨水泥降解性能需进一步提高。为进一步提高骨水泥的性能,本文以 C_3S 骨水泥为基材,向其中添加 DCPD,使得 C_3S 骨水泥与 DCPD 相互反应,以期通过此新型添加方法,对硅酸三钙骨水泥的各项性能进行优化改性。本文研究了由添加 DCPD 所获得的骨水泥的短期强度、凝结性能、降解性能以及磷灰石形成能力。

1 实验部分

1.1 材料的制备

硅酸三钙(Ca_3SiO_5 , C_3S)粉末由溶胶-凝胶法制备^[3],磨细过 300 目分样筛(筛孔径 54 μm)备用。

二水磷酸氢钙($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, DCPD, 分析纯, 重庆北碚化学试剂厂)粉末,使用前通过国家生物医学材料工程技术研究中心气流粉碎机(Model-STJ 型)粉碎(注:经激光粒度仪分析:占总体积 97.1% 的气流粉碎 DCPD 材料粒径小于 30.53 μm)。

固相粉末使用快速混匀器(IKA Vortex Genius3)混合,时间不少于 1 h。磷酸氢钙添加的质量百分比依次为 0, 10%, 20%, 30%, 40%, 材料名依次记为 C_3S , DCP10, DCP20, DCP30, DCP40。

液相使用去离子水,液固比 0.6 $mL \cdot g^{-1}$ 。

表 1 给出了相关材料样品制备参数。

表 1 所制备的材料样品参数
Table 1 Contents of the specimens

	C_3S	DCP10	DCP20	DCP30	DCP40
$C_3S / \%$	100	90	80	70	60
DCPD / %	0	10	20	30	40

1.2 固化 1 d 相表征与表面形貌表征

将骨水泥固相与液相混合成浆料(在研钵中进行),迅速填注到成型模具中($\Phi 6 mm \times 2 mm$),并置于 37 $^{\circ}C$, 100% 相对空气湿度环境中养护。

养护 1 d 后脱模,使用 X 射线衍射仪(XRD, DX-1000, China)检测其表面相组成;用扫描电镜(SEM, JSM-5900LV-JEOL, Japan)观察其表面形貌。

1.3 体外生物活性测试

用模拟体液(SBF)浸泡法测试骨水泥的生物活性^[12]。SBF 的配制按 Kokubo 介绍的方法进行^[12]。

将固化 1 d 的试体 ($\Phi 6 mm \times 2 mm$) 浸泡于 37 $^{\circ}C$ 的 SBF 溶液中,每 2 d 换一次液。使试体表面积与浸泡液体积之比为 0.1 cm^{-1} ^[12]。浸泡 1, 3 和 7 d 后取出(在去离子水中轻轻浸提,除去表面杂质),再使用扫描电镜观察其表面形貌,并使用 XRD 检测其表面相组成,采用 MDI Jade5.0.0.37 分析软件对 XRD 数据进行分析并以其定量计算各相百分含量。

1.4 凝结时间测试

凝结时间采用吉尔摩双针法(即 ASTM C191 (cement standards and concrete standards))完成测试。即,浆料填入模具后,初、终凝时间由 2 根不同质量的针确定。初凝针为 113.4 g, $\Phi 2.13 mm$;终凝针为 453.6 g, $\Phi 1.06 mm$ 。每次测试在相同条件下重复 3 次。凝结时间定义为从固液混合开始,至吉尔摩针无法在凝固物上压出痕迹为止。(注:整个测试在 37 $^{\circ}C$, 100% 相对空气湿度环境中完成)。

1.5 力学性能测试

将养护(养护条件同 1.2)至 1, 3, 7 和 21 d 的试体($\Phi 6 mm \times 10 mm$)进行抗压力学性能测试。采用 WDW-50 型微机控制万能材料试验机测试其强度。控制试验机的加载速度为 1 $mm \cdot min^{-1}$ 。在每个实验点至少测试 6 个平行样(测试结果取其均值)。

1.6 体外降解测试

固化 7 d 的试体浸泡于 37 $^{\circ}C$ 的 PBS 缓冲溶液中(该溶液的浓度为 0.15 $mol \cdot L^{-1}$, pH 值范围 7.2~7.4),使试体表面积与浸泡液体积之比为 0.1 cm^{-1} 。浸泡 1, 2, 4, 8, 16 d 后将试体取出,洗净,干燥(60 $^{\circ}C$ 恒温干燥 48 h)并称重。降解率为质量损失与最初质量之比。

2 结果与讨论

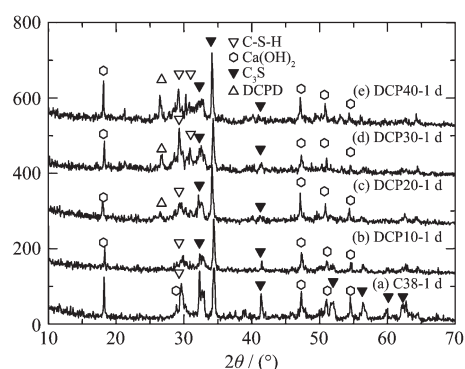
2.1 固化 1 d 相表征与表面形貌表征

图 1 为骨水泥固化 1 d 的 XRD 图。

由图可见, C_3S 固化 1 d 后,有 $Ca(OH)_2$, C-S-H(水化硅酸钙)产生,可见 C-S-H、 $Ca(OH)_2$ 以及尚未反应的 C_3S 特征峰;DCP10, DCP20, DCP30 和 DCP40 固化 1 d 后,也有 $Ca(OH)_2$, C-S-H(水化硅酸钙)产生,有 $Ca(OH)_2$, C-S-H 以及尚未反应的 DCPD、 C_3S 特征峰出现,并且随着 DCPD 含量的增加,未反应 DCPD 的特征峰强度增加,而 C_3S 的特征峰强度减小。

图 2 为骨水泥固化 1 d 的 SEM 图。

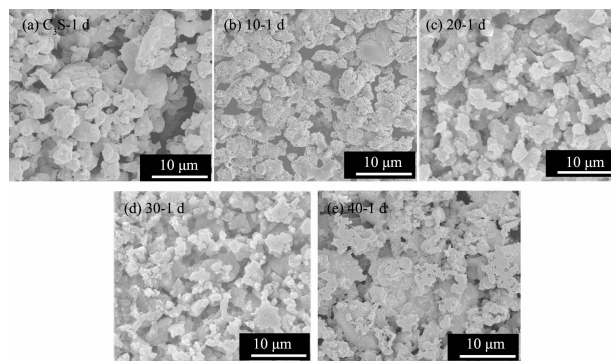
从图 2 的 a~e 可见,材料表面为微纳米级多孔结构,且孔均匀分布,添加 DCPD 后材料表面孔隙



(a) Ca_3SiO_5 ; (b) DCP10; (c) DCP20; (d) DCP30; (e) DCP40

图1 添加 DCPD 骨水泥固化 1 d 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of DCPD added bone cement after setting for one day



(a) Ca_3SiO_5 ; (b) DCP10; (c) DCP20; (d) DCP30; (e) DCP40

图2 骨水泥固化 1 d 的 SEM 图(2 000 倍)

Fig.2 SEM images of bone cement after setting for one day

细化。添加 DCPD 的材料相互之间表面孔隙结构无明显差异。

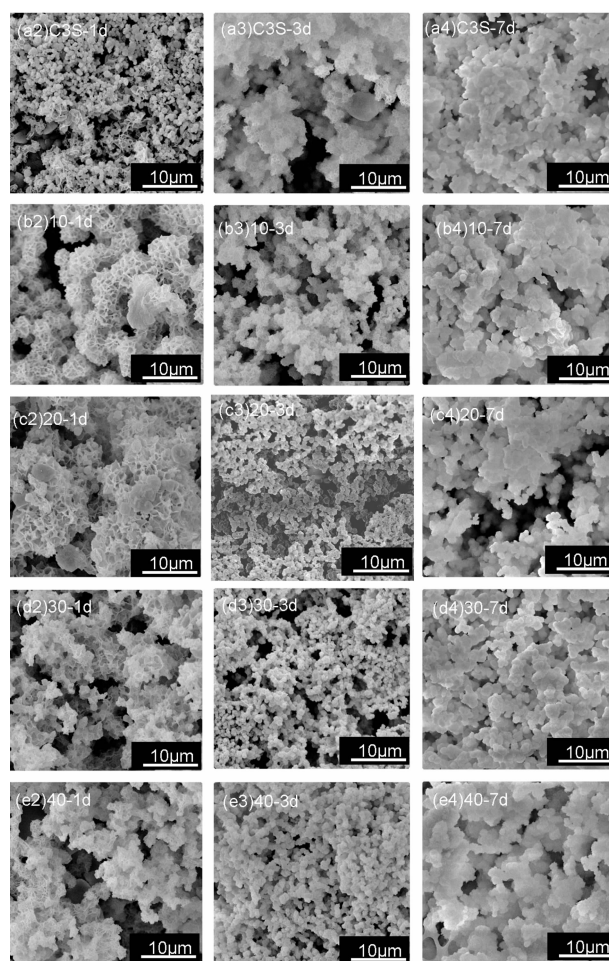
2.2 体外生物活性测试

图 3 给出了固化 1 d 的骨水泥在 SBF 中浸泡 1, 3 与 7 d 后的 SEM 图。

结合图 2 与图 3 可以看出, 浸泡 SBF 前后材料表面形貌差异大。浸泡 SBF 1 d 后, 材料表面形貌发生变化。一层花瓣状矿物质沉积在材料表面。添加 DCPD 材料沉积的数量和厚度较 C_3S 材料都更多。(图 a2 的左下角还可见到基材)。故知浸泡 SBF 1 d, 添加 DCPD 材料表面形成矿物质的能力更强。上述各种骨水泥在 SBF 中浸泡 3 d 和 7 d 后, 其表面均被新生矿物质完全覆盖。

图 4 给出了骨水泥在 SBF 中浸泡 7 d 后表面的 XRD 图。

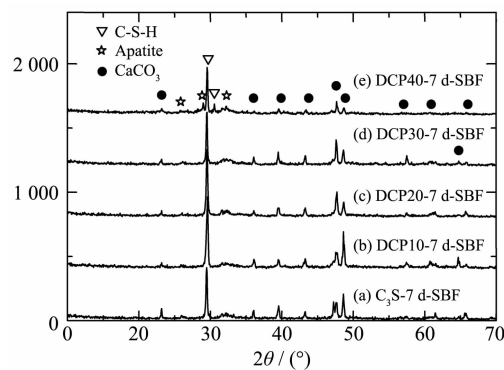
从图 4 可以看出, 浸泡后的材料衍射图谱均有 3 种相成分存在, 即在 $2\theta=23.17^\circ$ 、 36.23° 、 39.70° 、 43.49° 、 47.79° 、 48.82° 等位置有 CaCO_3 的衍射峰存



(a2) Ca_3SiO_5 ; (b2) DCP10; (c2) DCP20; (d2) DCP30; (e2) DCP40
(a3) Ca_3SiO_5 ; (b3) DCP10; (c3) DCP20; (d3) DCP30; (e3) DCP40
(a4) Ca_3SiO_5 ; (b4) DCP10; (c4) DCP20; (d4) DCP30; (e4) DCP40

图3 浸泡 SBF 1 d(a2~e2), 3 d(a3~e3), 7 d(a4~e4) 后的试体的 SEM 图(2 000 倍)

Fig.3 SEM images of bone cement after soaking in SBF for 1 (a2~e2), 3 (a3~e3) and 7 (a4~e4) days



(a) Ca_3SiO_5 ; (b) DCP10; (c) DCP20; (d) DCP30; (e) DCP40

图4 添加 DCPD 骨水泥浸泡 SBF 7 d 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of DCPD added bone cement after soaking in SBF for 7 days

在(PCPDF#70-0095),其峰强随添加 DCPD 量增加而下降;在 $2\theta=29.34^\circ$ 位置有 C-S-H(水化硅酸钙)的特征峰存在(PCPDF#84-0148),由 C_3S 水化反应得来;在 $2\theta=26.04^\circ$ 、 32.72° 有宽化的 HA(Apatite)的特征峰出现 (PCPDF#86-0740)。DCP40 浸泡 7 d 后在 $2\theta=28.88^\circ$ 和 30.57° 分别出现了 HA 和 C-S-H 的衍射峰。和图 1 比较, $Ca(OH)_2$, C_3S , DCPD 的特征峰都消失了。结合图 3 可知,沉积的矿物质有着类骨磷灰石的典型形貌(花瓣状与球状),又有宽化的类骨磷灰石的特征峰,故此矿物质为 HA(类骨磷灰石),同时含有部分 $CaCO_3$ 。

表 2 给出了添加 DCPD 骨水泥在 SBF 中浸泡 7 d 后各相百分含量分析。

表 2 添加 DCPD 骨水泥在 SBF 中浸泡 7 d 后各相百分含量分析表

Table 2 Phase contents of the DCPD added bone cement after soaking in SBF for 7 days

Phase contents / wt%	$CaCO_3$	HA	C-S-H
(e) DCP40-7 d-SBF	45.7	23.7	30.6
(d) DCP30-7 d-SBF	48.1	22.9	29.0
(c) DCP20-7 d-SBF	57.1	18.8	24.1
(b) DCP10-7 d-SBF	55.6	20.2	24.2
(a) C_3S -7 d-SBF	47.6	20.8	31.6

从表 2 对各相物质百分含量的分析可以看出,随添加 DCPD 量的增加,HA 的百分含量先减少后增加。DCP30,DCP 40 的 HA 含量高于 C_3S 。最高为 DCP40,其含量为 23.7%,是 C_3S 沉积 HA 含量的 113.94%,所以,浸泡 SBF 7 d 后 DCP30 与 DCP 40 的生物活性强于 C_3S 与 DCP10。表中可见,从 DCP20 开始,随 DCPD 添加量增加,C-S-H 的百分含量逐渐增加, $CaCO_3$ 的百分含量逐渐减少。

综上,与 C_3S 材料相比较,调控 DCPD 添加量至 30%~40%,材料的生物活性能得到明显提高。

2.3 凝结时间测试

图 5 显示了添加不同比例 DCPD 后,骨水泥的初、终凝时间。Itime, Ftime 分别为初、终凝时间,DCPD%为添加 DCPD 的百分含量。结果显示: C_3S 的初、终凝时间分别为 92、149 min,添加 DCPD10%,凝结时间最短,初、终凝时间分别为 80、141 min,初、终凝时间分别缩短了 13.04%,5.37%。但添加 DCPD 量达 20%及更多之后,初、终凝时间会延长。结果表明,通过控制 DCPD 的掺量,可以实现对骨水泥初、终凝时间有效的调控。

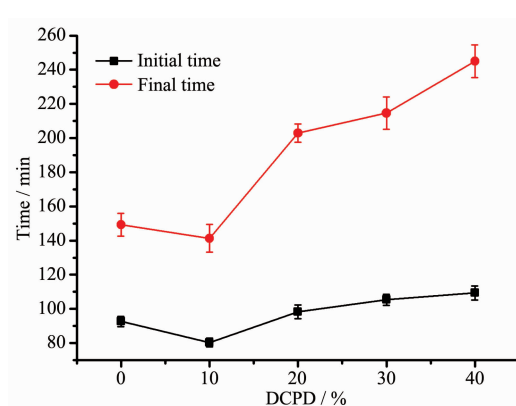


图 5 添加 DCPD 骨水泥的初终凝时间

Fig.5 Initial setting and final setting time of the DCPD added bone cement

2.4 抗压强度测试

图 6 给出了添加 DCPD 骨水泥在 1,3,7 和 21 d 的抗压强度图。

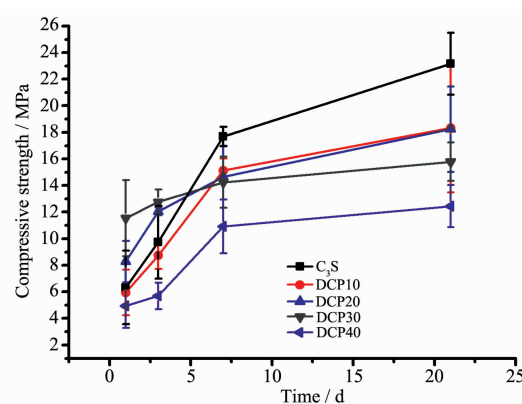


图 6 添加 DCPD 骨水泥在 1 d,3 d,7 d 和 21 d 的抗压强度

Fig.6 Compressive strength of DCPD added bone cement after setting for 1, 3, 7 and 21 d

从图 6 可以看出,随着时间延长,所有材料的抗压强度都得到增长。3 d 之前,在每一个实验点,DCPD30 与 DCPD20 的强度明显大于 C_3S 。1 d 时,DCP30 强度为 11.54 MPa,是 C_3S 的 182.31%;3 d 时,DCP30 强度为 12.77 MPa,是 C_3S 的 131.24%。大幅提高了 C_3S 短期强度。7 d 之后, C_3S 强度最高,随着 DCPD 添加量的增加,强度逐渐下降。但所有材料 21 d 的强度都大于 12 MPa。此强度远大于文献报道的人体松质骨强度^[13],适合于人体非承重骨修复。结果表明,通过调控 DCPD 的添加量,能够实现对骨水泥的初期强度的调控。

2.5 体外降解测试

从图 7 可以看出,随着时间的延长,材料的降

解率随着 DCPD 添加量的增加而降低。但所有的材料在 PBS 中浸泡 16 d 后,降解率都大于 13%,这说明添加 DCPD 材料仍有较好的降解性能。

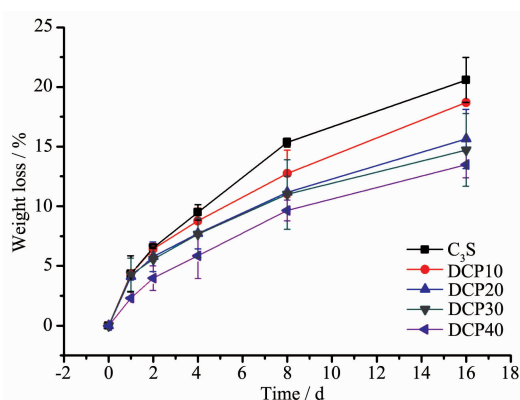


图7 添加 DCPD 骨水泥浸泡 PBS 溶液 1 d, 2 d, 4 d, 8 d, 16 d 后的降解率

Fig.7 Degradation of the DCPD added bone cement after soaking in PBS for 1, 2, 4, 8, 16 d

2.6 讨论

2.6.1 体外生物活性探讨

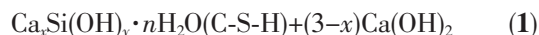
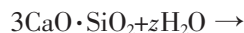
大量体内研究证实,浸泡 SBF 能形成类骨磷灰石层的材料,也能在生理环境中形成骨的化学键合^[12]。本实验研究结果表明,调控 DCPD 添加量至一定剂量,能提高 C₃S 生物活性,进而提高材料的体内骨化学键合能力。这可能首先与 C₃S 本身的生物活性相关。C₃S 骨水泥粉体在水化反应过程中形成 C-S-H 凝胶和氢氧化钙,C-S-H 凝胶具有大量的硅羟基(Si-OH),可以作为磷灰石异形相核的位点。将其浸泡在 SBF 中,在材料表面先形成富硅层,以富硅层的硅羟基作为形核位点,吸收周围体液中的 Ca²⁺, PO₄³⁻, 和 OH⁻离子形成磷灰石层,硅羟基(Si-OH)是 C₃S 具有生物活性的关键^[2,14-15]。同时由于 DCPD 是可以溶解的磷酸盐^[16],DCPD 水解时产生的 H₃PO₄ 作为副产物被释放到溶液中^[17],从而提高溶液或浆料中 PO₄³⁻离子的浓度。而离子的过饱和度则显著影响磷灰石的沉积能力。此外,5 种材料降解后在其微环境中都富含 Ca²⁺和 OH⁻离子,磷酸根离子的释量增加则提升磷灰石形成过程离子的过饱和度和。从而增大了材料表面沉积磷灰石的几率。

表 2 揭示 DCP10 与 DCP20 在 7 d 生物活性不如纯 C₃S,原因可能在于 DCP10 与 DCP20 中添加磷酸盐,降低了硅元素百分含量,可能导致其形核位点减少,而其离子溶度积的作用还不足以抵消上述消极因素。此外,DCPD 的少量(10%~20%)加入尽管

还具有促进硅酸三钙向 C-S-H 转化产生硅羟基的作用,但此时添加 DCPD 后材料中总的硅酸三钙含量减少,导致形核位点减少的效应可能还主导着其生物学性能。当 DCPD 添加量达到 30%之后,DCPD 的进一步添加,使得有利于硅羟基(C-S-H)生成的效果逐渐显著,同时在磷酸根离子释量的增加综合作用下,导致了材料生物活性的提高。

2.6.2 凝结时间

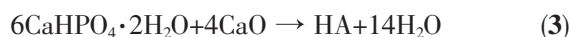
本工作指出尽管硅酸三钙有较好的生物活性与降解性能,但其初凝时间 92 min 过长,无法满足临床要求。图 5 可以看出,添加 DCPD 10%,初、终凝时间分别缩短了 13.04%, 5.37%, 可以更好地满足临床需要;添加 DCPD 超过 20%,初、终凝时间都有增加,这一现象表明:磷酸氢钙的促凝作用具有剂量依赖性,促凝作用在其添加至 10%达到最大。分析其原因,可能具有以下因素。首先, C₃S 水化反应如下^[18]:



或者是:



当 DCPD 加入 C₃S 后,有如下化学反应发生^[4-5]:



或者是:



DCPD 加入硅酸三钙之后,会与硅酸三钙的副产物发生化学反应产生 HA 等钙磷盐,产生这些钙磷盐是导致添加 10% DCPD 时初、终凝时间缩短的主要原因。另一方面,DCPD 加入硅酸三钙之后,会与硅酸三钙的水化副产物发生化学反应从而加速硅酸三钙水化反应的进行,这是导致 DCPD 添加 10%时,初、终凝时间缩短的又一个原因。

同时,DCPD 水解化学反应的副产物是 H₃PO₄^[17],添加 DCPD 后降低了浆料 pH 值,而 pH 值降低可能导致 C-S-H 凝胶聚合缓慢^[19]。当 DCPD 添加量超过 10%,由 DCPD 引起的促凝作用赶不上 pH 值降低导致的缓凝效果,凝结时间就被延长。

2.6.3 抗压强度

如图 6 所示,C₃S 中添加 DCPD 能提高材料早期强度。其原因可能有以下几个方面。首先,DCPD 与 C₃S 副产物 Ca(OH)₂ 发生反应,形成强度比 Ca(OH)₂ 高的钙磷盐^[4-5,20],这在一定程度上提高了材料的强度;C-S-H 凝胶填充在这些生成的钙磷盐中,

构成一种原位互锁的结构^[20],从而提高了骨水泥强度。同时,图 2 显示未添加 DCPD 材料表面孔大小不如添加后材料表面孔大小均匀,添加 DCPD 后材料表面相对更致密,这可能导致添加 DCPD 材料强度增加。

本工作中 DCP10 材料的短期力学强度相对 C_3S 材料下降,原因在于,从图 2 可见,DCP10 材料固化 1 d,其材料颗粒之间的连接较其余 4 种材料更为疏松,这是其力学强度下降的主要原因。根本原因在于:从图 1 可见,DCP10 材料中硅羟基(C-S-H)和 DCPD 的强度都很弱,而这两种物质主要起填充作用,即,DCP10 强度下降的根本原因在于填充的物质少,导致材料微结构的颗粒连接更为稀疏,从而最终导致了其短期力学强度的下降。

图 6 还可见,添加 DCPD 对复合材料短期力学强度的作用还具有剂量依赖性,当 DCPD 添加超过一定剂量(本研究中为 30%),力学强度开始下降。力学强度剂量依赖性现象也见于 C_3S - $CaCO_3$ 水泥体系^[21-22]。

3 d 后,所有添加 DCPD 材料强度都低于 C_3S ,DCPD 添加越多,强度下降越明显。这可能源于添加的 DCPD 在材料中分布达不到绝对均匀,导致材料在后期强度增长时由于应力产生微裂纹,降低了材料强度。

2.6.4 体外降解测试

添加 DCPD 导致材料降解性能逐渐降低。其原因可能主要在于添加 DCPD 材料有钙磷盐生成,钙磷盐溶解性比 C_3S 反应产物 C-S-H 凝胶差,这个为主要原因;同时不同材料其微结构不同,孔隙的细化可能导致 DCP20,DCP30,DCP40 降解性能降低。但是图 7 表明添加 DCPD 后材料仍有较好的降解性能。

3 结 论

C_3S 材料中添加 10%DCPD 明显降低了骨水泥的凝结时间。添加 20%~30% DCPD 显著提高了材料的短期力学强度。添加 DCPD 至 30%~40%能提高 C_3S 材料的生物活性。加之适中而可调控的降解速度,实现了对硅酸三钙骨水泥的改性优化。有 DCPD 添加的 C_3S 骨水泥将成为一种有前景的骨组织修复材料。

参考文献:

[1] Taylor H F W. *Cement Chemistry*. London: Thomas Telford

Publishing, 1997.5

- [2] Roberts H W, Toth J M, Berzins D W, et al. *Dent. Mater.*, **2008**,**24**(2):149-164
- [3] Zhao W Y, Wang J Y, Zhai W Y, et al. *Biomaterials*, **2005**,**26**(31):6113-6121
- [4] Briak H E, Durand D, Boudeville P, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2008**,**19**(2):737-744
- [5] Boudeville P, Serraj S, Leloup J M, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **1999**,**10**(2): 99-109
- [6] SUN Hao-Liang(孙浩亮), GUO Da-Gang(郭大刚), XU Ke-Wei(徐可为), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**,**33**(1):115-119
- [7] TANG Pei-Fu(唐佩福), HAO Li-Bo(郝立波), MAO Ke-Ya(毛克亚), et al. *Biomed. Eng. Clin. Med. (Shengwu Yixue Gongcheng Yu Linchuang)*, **2005**,**9**(5):267-270
- [8] DAI Hong-Lian(戴红莲), CHEN Xiao-Ming(陈晓明), HUANG Fu-Long(黄福龙), et al. *J. Wuhan Univ. Technol. (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2006**,**28**(1):30-34
- [9] HAN Bing(韩冰), YIN Yu-Ji(尹玉姬), LI Zong-Yan(李宗燕), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huangong Jinzhan)*, **2006**,**25**(5):495-501
- [10] MA Li-Xin(马立新), YANG Nan-Ru(杨南如), CHEN Jian-Hua(陈建华). *J. Ceram. (Taoci Xuebao)*, **2003**,**24**(2):98-102
- [11] Huan Z G, Chang J. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2009**,**20**(4): 833-841
- [12] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*, **2006**,**27** (15):2907-2915
- [13] Charriere E, Terrazzoni S, Pittet C, et al. *Biomaterials*, **2001**,**22**(21):2937-2945
- [14] LIN Qing(林青), LI Yan-Bao(李延报), LU Chun-Hua(陆春华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):1937-1942
- [15] Lin Q, Li Y B, Lu C H. *Biomed. Mater.*, **2009**,**4**(4):1-6
- [16] DAI Hong-Lian(戴红莲), CHEN Fang(陈芳), YAN Yu-Hua(闫玉华). *J. Wuhan Univ. Technol. (Wuhan Gongye Daxue Xuebao)*, **1996**,**18**(1):43-46
- [17] MA Li-Xin(马立新), YANG Nan-Ru(杨南如), WANG Tian(王恬). *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2004**,**23**(6):3-5
- [18] Schweitzer J S, Livingston R A, Rolfs C, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **2003**,**207**(1):80-84
- [19] Ramachandran A R, Grutzeck M W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**,**76**(1):72-80
- [20] Lu D H, Zhou S X. *US Patent*, 20070098811. 2007-5-3.
- [21] Pera J, Husson S, Guilhot B. *Cem. Concr. Compos.*, **1999**,**21** (2):99-105
- [22] Tsivilis S, Voglis N, Photou J. *Miner. Eng.*, **1999**,**12**(7):837-840