

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

电化学方法在钛表面制备 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层

王周成^{1*} 黄龙门¹ 唐毅¹ 倪永金¹ 林昌健²(厦门大学化学化工学院¹材料科学与工程系;²化学系, 厦门 361005)

摘要 采用复合电沉积和电泳沉积两步法在钛基体上制备了 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层, 与只采用电泳沉积法在钛基体上制备纳米 HAp 单一涂层进行了比较研究. 采用场发射扫描电镜、X 射线衍射和能量散射谱对复合涂层的微观形貌, 纳米 HAp 外层表面形貌, 晶相, 复合涂层的断面形貌及元素组成分布进行分析研究. 通过粘结-拉伸实验测定了涂层与基体的结合强度, 结果表明, Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层与钛基体的结合强度明显高于纳米 HAp 单一涂层与钛基体的结合强度, 说明复合涂层具有更好的力学性能.

关键词: 电泳沉积, 复合电沉积, 纳米复合涂层, 羟基磷灰石(HAp), 氧化钇稳定二氧化锆(YSZ), 钴
中图分类号: O646

Preparation of Co-YSZ/HAp Nano-composite Coating on Ti Substrate by Electrochemical Method

WANG, Zhou-Cheng^{1*} HUANG, Long-Men¹ TANG, Yi¹ NI, Yong-Jin¹ LIN, Chang-Jian²(¹Department of Materials Science and Engineering, ²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract Co-YSZ/HAp nano-composite coating and nano-HAp single coating were deposited on Ti substrate using the combination of electrocodeposition and electrophoretic deposition, and electrophoretic depositions, respectively. Surface and cross section morphologies of the coatings were observed by scanning electron microscope. Element distribution and crystal phase of the coatings were analyzed by energy dispersive spectrum and X-ray diffraction. The adhesive strength of the coating and Ti substrate was determined by shear strength testing. The results indicate that the adhesive strength of Co-YSZ/HAp nano-composite coating and Ti substrate is higher than that of nano-HAp single coating and Ti substrate. It shows that Co-YSZ as an interlayer reduces the mismatch of the thermal expansion coefficients between HAp and titanium and Co-YSZ/HAp nano-composite coating has better mechanical properties.

Keywords: Electrophoretic deposition, Combination of electrocodeposition, Nano-composite coating, Hydroxyapatite(HAp), Yttria stabilized zirconia(YSZ), Cobalt

羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HAp)的化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是人体和动物的骨骼及牙齿的主要无机成分, 具有良好的生物相容性和生物活性, 并能和周围的骨组织形成骨性键合^[1]. 但纯 HAp 为脆性材料, 限制了它在人体负载部位的使用. 钛及钛合金等金属材料由于重量轻、强度高、韧性好和优良的加工性能, 又有一定的生物相容性, 长期

以来一直被人们用作骨骼植入和修复的主要材料之一. 但金属材料植入人体后, 长期在体液环境中服役会导致金属的表面腐蚀, 甚至使金属离子进入肌体组织而游离出来, 产生肌体组织变质、生物相容性差等问题^[2]. 为了改进生物材料的性能, 结合金属材料的强度和韧性等力学性能和 HAp 的生物活性和生物相容性, 采用有效方法在钛及钛合金等金

Received: November 7, 2005; Revised: January 9, 2006. * Correspondent, E-mail: zcwang@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2183904.

国家自然科学基金(20573086, 200273055)和福建省自然科学基金(E0210004)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

属表面涂覆生物活性 HAp 涂层, 已成为目前研究的热点. 制备 HAp 涂层的方法有等离子喷涂法^[3]、离子束沉积法^[4]、激光熔覆法^[5]、爆炸喷涂法^[6]、电化学法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、仿生溶液生长法^[9]等. 按照工艺条件, 这些方法主要可分为条件苛刻和条件温和两类. 前者由于工艺中涉及到高温溅射、喷涂等条件, 所得涂层的机械性能、结合强度一般也相对较高, 但高温溅射、喷涂等工艺条件会造成涂层化学成分的改变、分解及相变等, 导致涂层生物性能的恶化. 条件温和的涂层制备方法因其成本低、操作简单、形貌成分可控等优势日益受到重视. 条件温和的方法中, 溶胶-凝胶法、仿生法和电化学法(电化学沉积和电泳沉积)应用比较多.

采用电化学方法在金属表面沉积 HAp 生物活性涂层, 具有简单易行、控制方便、条件温和、环境友好等优点. 然而, 电化学方法制备的生物活性涂层与基体金属间的结合力不够强, 成为阻碍电化学方法制备生物活性涂层材料实用化关键的技术问题之一^[10]. 如何提高电化学方法制备的生物活性涂层与基体金属间的结合力, 进一步改善复合涂层材料的生物活性, 是当前生物医学材料研究领域面临的一个重要任务和研究热点^[11-12]. Wang 等^[13]提出了一种可以在金属和陶瓷衬底原位沉积金属/陶瓷和陶瓷/陶瓷多层纳米复合涂层材料的电化学新方法, 该方法综合了复合电沉积(ECD)和电泳沉积(EPD)这两种电化学沉积技术的特点, 可在形状复杂和表面多孔的基体上制备均匀的多层复合涂层^[14-15]. 本研究针对电化学方法制备的 HAp 涂层材料面临的涂层-基体界面结合问题, 在基体与涂层间引入过渡层, 以提高涂层与基体间的结合强度. 在前期工作中我们曾用电泳沉积法在钛基体与 HAp 涂层之间引入氧化钇稳定二氧化锆(yttria stabilized zirconia, 简称 YSZ), 结果表明, 选用 YSZ 作为中间层, 其热膨胀系数($10.7 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$)介于钛基体($8.2 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$)和 HAp 涂层($13.6 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$)之间, 充当了桥梁的作用, 从而在热处理过程中改善了钛基体与 HAp 涂层的结合强度, 但由于 YSZ 为非金属陶瓷材料, 与金属基体的物理化学性能仍不够匹配. 因此本研究先在钛基体上复合电沉积 Co-YSZ 中间层, 在钛基体与 HAp 外层之间引入金属与非金属固体微粒复合的过渡镀层, 使中间过渡更为合理, 以缓和钛基体与 HAp 外层之间界面物理化学性能的差异, 减缓应力集中, 提高钛基体与 HAp 外层的结合强度; 然后在此过渡镀

层上电泳沉积纳米 HAp 外层, 经过适当的热处理制得 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层.

1 实验部分

1.1 复合电镀前钛表面的预处理

工业纯钛板加工成 10 mm × 10 mm × 2 mm 大小的样品, 用水磨砂纸由粗到细(320# → 500# → 800# → 1200#)打磨到钛板表面无划痕, 用去离子水和丙酮超声清洗.

为了提高复合电镀层与钛基体的结合力, 钛表面的预处理是关键工艺, 否则由于钛表面氧化膜的影响, 复合镀层容易脱落. 因此, 对打磨好的钛板进行除油脱脂、刻蚀、活化等预处理. 先用化学除油法除油, 除油液为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 、 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 和少量 OP(聚乙二醇辛基苯基醚)乳化剂的混合物, 处理温度为 80 ~ 90 °C, 时间 20 min. 然后用化学侵蚀法($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氟酸、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化钠混合液)室温下处理 1 min. 最后在活化液($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiCl_3 混合液)中室温下浸泡 30 min. 以上预处理每一步骤之后均须在室温下用去离子水清洗.

1.2 涂层的制备

涂层的制备在室温下进行. 将预处理后的钛板先复合电镀上一层过渡镀层, 本实验选用适量的 YSZ(平均粒径为 0.1 μm)作为不溶性微粒, 通过机械搅拌分散于钴的电镀液中. 复合电镀液的配方为 $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3BO_3 、 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ YSZ, 用氨水调节 pH 值为 4. 以钛板为阴极, 铂片为阳极, 在上述复合镀液中控制不同的电流密度进行复合电沉积(此过程中始终以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率机械搅拌). 复合电镀完成后立即用去离子水冲洗样品, 晾干后于 120 °C 烘 2 h. 然后在过渡镀层上电泳沉积纳米 HAp 涂层, 以钛板为阴极, 圆筒形不锈钢(直径为 4 cm)为阳极, 纳米 HAp 粉末^[16](颗粒形状呈棒形, 长度为 50 ~ 60 nm, 宽度为 20 ~ 30 nm)超声分散于无水乙醇中($4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ HAp), 以稀硝酸调节 pH 值为 5, 用直流电进行沉积, 电压为 30 V, 时间为 1 ~ 2 min, 钛板的面积为 1 cm^2 .

为了进行涂层结合强度的对比实验, 本实验在上述同样预处理过的钛板上电泳沉积纳米 HAp 单一涂层. 以钛板为阴极, 圆筒形不锈钢(直径为 4 cm)为阳极, 在上述电泳液中进行电泳沉积, 电压为 30 V, 时间为 1 ~ 2 min, 钛板的面积为 1 cm^2 .

上述两种涂层晾干后, 氩气气氛保护下, 分别加热至 800、850、900 °C 热处理使涂层致密化. 升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 在上述温度下保温 1 h, 再以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温速率降至室温.

1.3 仪器

样品的表面和截面形貌表征采用 LEO 1530 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 德国 LEO 公司); 涂层的元素组成表征采用扫描电镜附带的能量散射光谱仪 (EDS, 英国 Oxford 公司) 表征; 涂层的晶体结构测试采用 Panalytical X'pert X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰 Philips 公司).

1.4 涂层结合强度测试

结合强度实验依据 ASTM-F1044 进行 (如图 1 所示), 在剪切力的作用下, 利用强度很高的粘结剂将涂层剥离下来^[17]. 具体方法: 用粘结剂 (FM 1000 Adhesive Film, 美国 Cytec Fiberite 公司) 夹在涂层和无涂层的钛板之间, 受力面积为 1 cm^2 . 同时做空白钛板的测试以得到粘结剂的结合强度. 将试样夹住, 在烘箱中于 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 2 h, 使粘结剂熔融固化, 每组做三个平行样品. 粘结-拉伸测试实验在 WDS-5 型电子万能试验机 (天水红山实验机厂) 上进行, 施加最大拉力为 5 kN, 拉伸速率为 $1.0\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 电流密度对复合镀层形貌的影响

在复合电沉积过程中, 复合电镀液的组成、搅拌速率、pH 值、温度、电流密度等对复合镀层的性能都有一定的影响. 复合镀液中 YSZ 的含量越高, 所得复合镀层中 YSZ 的复合量也越高. 合适的搅拌速率是制备均匀复合镀层的前提条件之一, 实验中始终以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率机械搅拌复合电镀液, 使 YSZ 微粒达到悬浮平衡, 以克服沉降和团聚, 并使微粒持续不断地靠近阴极, 在阴极维持一定的时间以便被

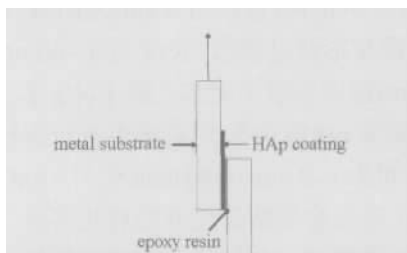


图 1 涂层与金属基体界面结合强度测试示意图
Fig.1 A schematic diagram of shear strength testing of the coating on metal substrate
HAp: hydroxyapatite

沉积金属 Co 埋没而嵌入在镀层中, 形成 Co-YSZ 复合镀层. 复合镀液中加入了硼酸作为缓冲剂, 使复合镀液在复合电沉积过程中维持比较恒定的 pH 值. 温度主要影响复合电沉积过程的沉积速率, 本实验中复合镀层制备在室温下进行.

电流密度大小对复合镀层的形貌有很大影响. 图 2 为不同电流密度下复合电沉积 30 min 所得 Co-YSZ 复合镀层的 SEM 图. 当电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 复合镀层中的 Co 呈叶片结构, YSZ 微粒团聚分布在 Co 镀层中; 当电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 复合镀层中的 Co 呈柱锥状结构, YSZ 微粒弥散在 Co 镀层中, 团聚现象减少, 分布趋于均匀. 在不同电流密度下, 复合镀层中的 Co 呈不同结构, 是因为在电沉积的过程中, 电流密度不同, Co 的电结晶生长取向不同. 在电流密度相对较低时, Co 的电结晶生长主要采取侧向生长模式, 故表面颗粒大都呈现叶片状结构; 而在较高电流密度下, Co 的电结晶生长主要采取向上生长模式, 表面颗粒形状逐渐变为柱锥状结构. 由图 2 可见, 在电流密度较大的情况下, 复合镀层中 Co 和 YSZ 微粒的分布较为均匀, 因此采用电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时制备的 Co-YSZ 复合镀层作为电泳沉积纳米 HAp 外层的过渡层.

2.2 热处理温度对纳米 HAp 涂层的影响

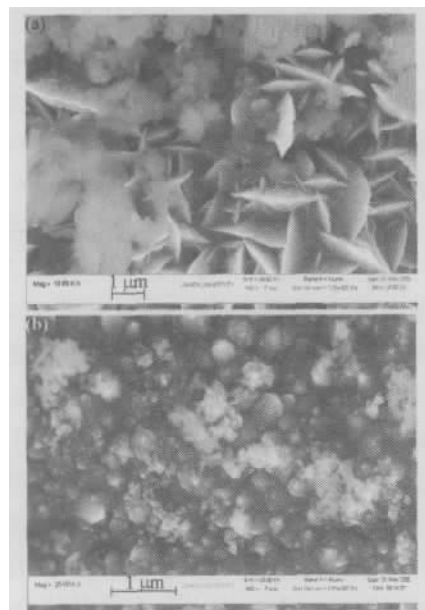


图 2 不同电流密度下 Co-YSZ 复合镀层的表面形貌图
Fig.2 SEM images of the surface morphology of Co-YSZ codeposition coatings at different current densities
(a) $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

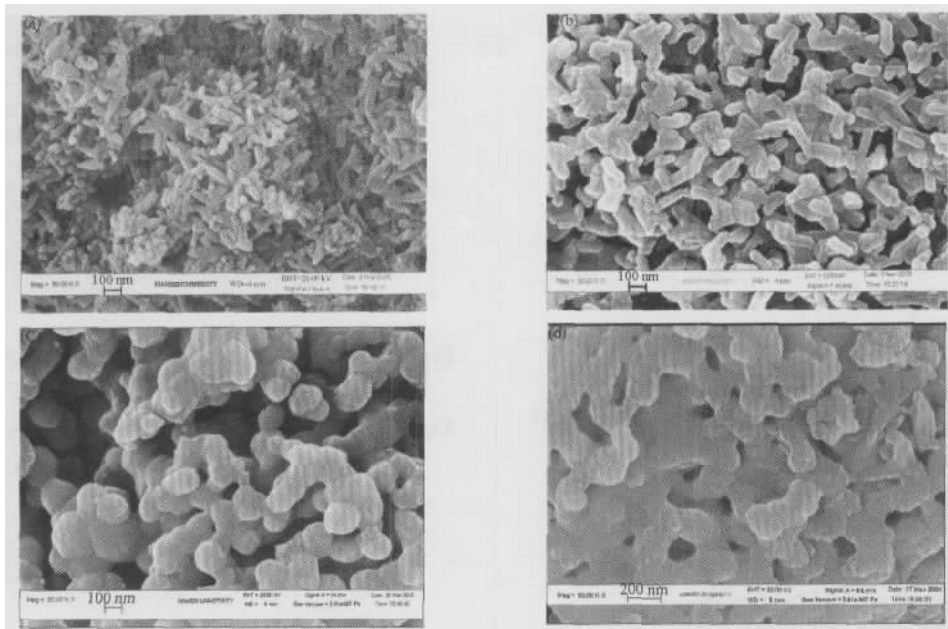


图3 未热处理和不同温度热处理后 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层的表面形貌图

Fig.3 SEM images of the surface morphology of Co-YSZ/HAp nano-composite coatings before and after sintered at different temperatures

(a) unsintered; (b) 800 ; (c) 850 ; (d) 900

在热处理的过程中,微粒之间由于表面熔化而相互连接,使得陶瓷本身致密化以及与钛基体相互扩散,从而获得具有一定结合强度的涂层.为了得到满意的结合强度,需要较高的热处理温度,但这会导致基底金属的性能劣化(相变和晶粒长大)以及HAp的相变和分解.钛有密排六方和体心立方两种不同的结晶形态,低于882 K是稳定的密排六方结构,高于882 K转变为亚稳定的体心立方.纯HAp一般在1250~1450 K温度范围内发生分解^[18],如果HAp中存在其它纤维或颗粒会使其分解温度降为950~1150 K^[19].因此,为了最大限度地减少HAp的分解和基体金属性能的劣化,热处理温度不应超过1000 K.

在上述制备的Co-YSZ复合镀层上电泳沉积纳米HAp外层,电压为30 V,时间为1 min.图3为未经热处理和分别在Ar气氛保护下经800、850、900 K热处理的Co-YSZ/HAp纳米复合涂层的表面形貌图.从图3可以看出,复合涂层经过不同的温度热处理,形成的表面微观形貌差别很大.由未热处理涂层表面的SEM(图3a)可以看到,坯体中HAp颗粒尺寸与原HAp粉体一样,颗粒有一定程度团聚,但颗粒间彼此没有相互粘接.当热处理温度为800 K时(图3b),烧结程度较低,晶粒发育不完整,晶粒之间有一定程度粘接,小气孔较多,涂层尚未致密化.当热处

理温度为850 K时(图3c),烧结程度明显提高,晶粒之间相互粘接,小气孔减少,晶粒发育较为完整,具有纳米结构,涂层开始致密化.当热处理温度为900 K时(图3d),涂层致密度进一步提高,晶粒之间粘接紧密,气孔很少,晶粒发育完整,但仍具有纳米结构.纳米HAp单一涂层的热处理条件和结果与此相同.

本实验中,在850 K即可实现纳米HAp涂层的致密化,同目前有关文献中一般使用的温度(1000 K)相比^[20],烧结温度大为降低,这得益于纳米HAp粉末巨大的表面效应.Co-YSZ/HAp纳米复合涂层中由于纳米HAp颗粒所具有的巨大比表面积、高活性等特异性能,使得在较低烧结温度下(900 K)热处理就能保证涂层的完整结合,且可最大限度地减少表面HAp涂层的分解.因此,通过低温烧结工艺的优化,使外层HAp保持纳米结晶特征,可以有效地保证涂层的生物活性和生物稳定性.

图4为850 K热处理前后Co-YSZ/HAp纳米复合涂层表面XRD衍射谱.由图4可见,热处理前纳米HAp的XRD衍射峰存在宽化现象(图4a),而热处理后HAp的XRD衍射峰仍然存在一定的宽化现象(图4b),说明热处理并没有改变HAp的晶体结构和化学成分,热处理后的HAp涂层也具有纳米结构,这与SEM观测结果是一致的.

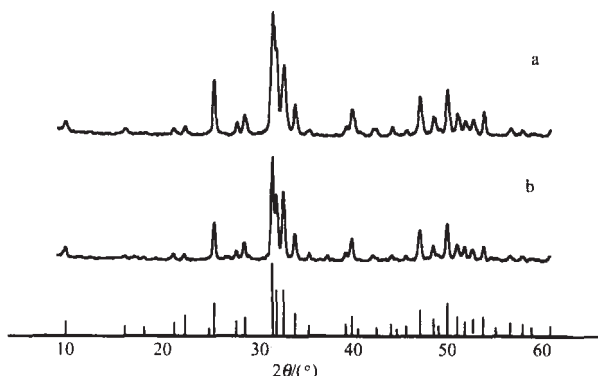


图4 热处理前后 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the surface of Co-YSZ/HAp nano-composite coatings

(a) unsintered; (b) sintered at 850

2.3 复合涂层断面形貌和元素组成分析

图5为850 °C热处理后Co-YSZ/HAp纳米复合涂层的断面SEM图。由图可见,复合涂层界面间没有裂纹,内层与钛基体结合紧密,且存在一个明显的过渡区,由致密内层过渡到多孔外层。复合电镀层缓和了HAp外层与钛基体间的膨胀系数失配现象,明

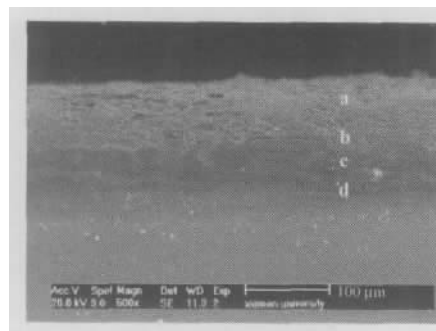


图5 850 °C热处理后 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层的断面形貌图

Fig.5 SEM image of the cross section morphology of Co-YSZ/HAp nano-composite coating after sintered at 850

a) HAp; b) interface between HAp layer and Co-YSZ layer; c) Co-YSZ layer; d) interface between Co-YSZ layer and Ti substrate

显改善了涂层与基体之间的结合。

图6为850 °C热处理后Co-YSZ/HAp纳米复合涂层的断面EDS测试结果,图6a~图6d分别对应图5中a~d的相应位置。由图6可见,复合涂层的外层

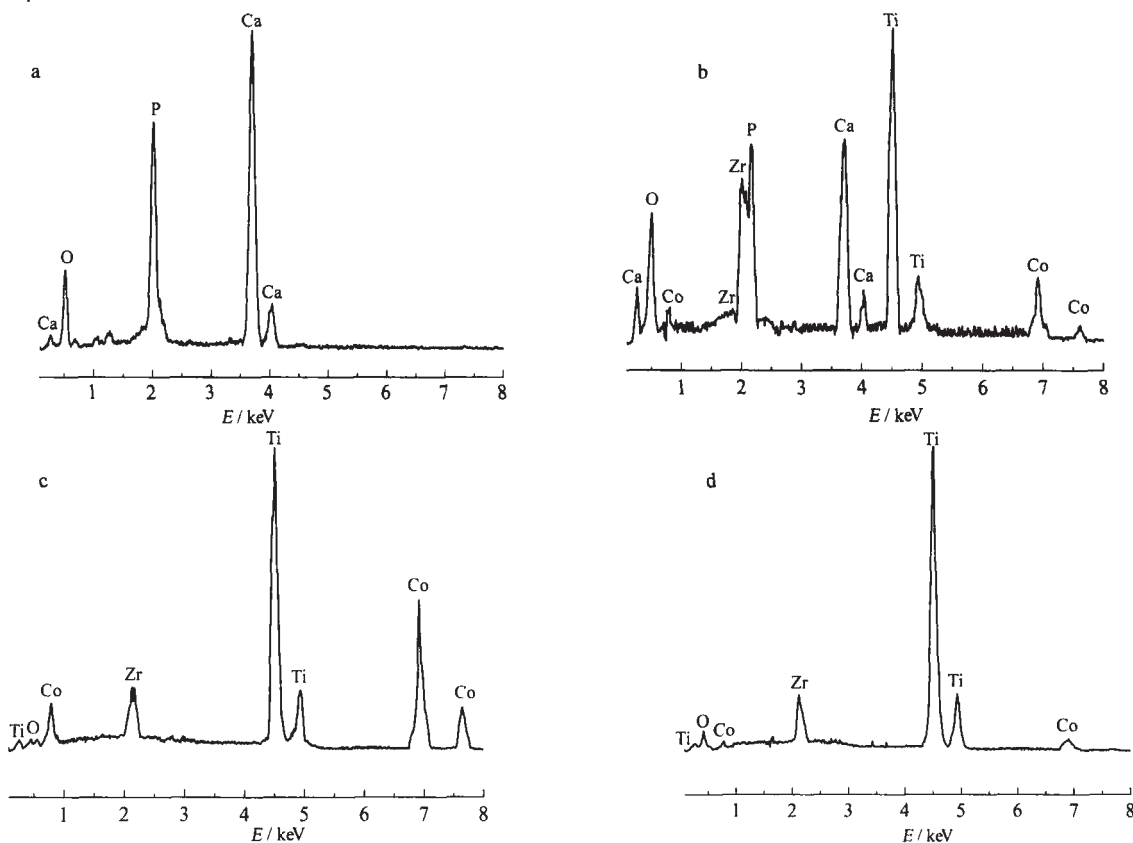


图6 850 °C热处理后 Co-YSZ/HAp 纳米复合涂层的断面 EDS 谱

Fig.6 EDS patterns of the cross section of Co-YSZ/HAp nano-composite coating after sintering at 850

a) HAp; b) interface between HAp layer and Co-YSZ layer; c) Co-YSZ layer; d) interface between Co-YSZ layer and Ti substrate(as shown in Fig.5)

成分为Ca、P、O峰(图6a),并无其它元素峰,说明是纯HAp层;两层交界处则有Ca、P、O、Zr、Co、Ti峰(图6b),是中间过渡区;中间过渡区向内Co和Zr峰逐渐增强,而Ca、P、O峰均有不同程度的减弱或消失(图6c),说明是Co-YSZ复合电镀层;内层与钛基体界面处则有Ti、Zr、Co、O峰,以Ti峰为主(图6d),从而实现了由Co-ZrO₂内层向纳米HAp外层的成分过渡.这种纳米复合涂层的致密内层提高了涂层与基体间的结合强度,而多孔纳米HAp外层可提高涂层的生物活性.有关纳米HAp复合涂层材料的生物活性研究正在进行中.

2.4 复合涂层和HAp单一涂层结合强度比较

850 热处理后Co-YSZ/HAp纳米复合涂层和纳米HAp单一涂层(涂层厚度均约为100 μm)的粘结-拉伸实验结果表明,纳米HAp单一涂层的结合强度为(11.05 ± 1.89) MPa; Co-YSZ/HAp纳米复合涂层的结合强度为(19.45 ± 1.36) MPa; 纯粘结剂的结合强度为(45.32 ± 3.57) MPa; 涂层的脱落位置均在涂层与钛基体的界面处发生.实验结果表明,将Co-YSZ作为钛基体与纳米HAp涂层的过渡层,可以缓和钛基底与纳米HAp涂层之间界面物理化学性能的差异,特别是热膨胀系数的差值,减缓涂层内部的热应力,从而提高了钛基底与HAp涂层间的结合强度.

3 结 论

采用复合电沉积和电泳沉积两步法在钛表面沉积了Co-YSZ复合过渡层和纳米HAp外层.在复合电沉积过程中,当电流密度为10 mA·cm⁻²时,复合镀层中的Co呈叶片结构,YSZ微粒团聚分布于Co镀层中;当电流密度为30 mA·cm⁻²时,复合镀层中的Co呈柱锥状结构,YSZ微粒均匀弥散在Co镀层中,团聚现象减少.以无水乙醇为分散剂,电泳沉积电压为30 V,沉积时间为1~2 min,在Co-YSZ复合过渡层上得到均匀的纳米HAp外层.在Ar气氛保护下经过850 热处理,得到由Co-YSZ复合而成的致密内层和有一定气孔的纳米HAp外层组成的Co-YSZ/HAp纳米复合涂层.与纳米HAp单一涂层相比,Co-YSZ/HAp纳米复合涂层与钛基体的结合强度由(11.05 ± 1.89) MPa提高到(19.45 ± 1.36) MPa,表明将Co-YSZ作为过渡层,缓和了钛基底与HAp

涂层之间界面物理化学性能的差异,减缓应力集中,提高了钛基底与HAp涂层的结合强度.

References

- 1 Kokubo, T.; Kim, H. M.; Kawashita, M. *Biomaterials*, 2003, 24 (13): 2161
- 2 Ramakrishna, S.; Mayer, J.; Wintermantel, E.; Loeng, K. W. *J. Composites Science and Technology*, 2001, 61(9): 1189
- 3 Ding, S. J.; Ju, C. P.; Lin, J. H. C. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2000, 11(3): 183
- 4 Cui, F. Z.; Luo, Z. S.; Feng, Q. L. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1997, 8(7): 403
- 5 Antonov, E. N.; Bagratashvili, V. N.; Ball, M.; Downes, S.; Grant, D. M.; Howdle, S. M.; Krotova, L. I.; Lo, W. J.; Popov, V. K. *Key Engineering Materials*, 2001, 192-195(22-26): 107
- 6 Ziya, E. E. *J. Biomedical Materials Research*, 1999, 48(6): 861
- 7 Wang, Z. C.; Chen, F.; Huang, L. M.; Lin, C. J. *J. Materials Science*, 2005, 40(18): 4955
- 8 Milella, E.; Cosentino, F.; Licciulli, A.; Massaro, C. *Biomaterials*, 2001, 22(11): 1425
- 9 Layrolle, P.; van der Valk, C.; Dalmeijer, R.; van Blitterswijk, C. A.; de Groot, K. *Key Engineering Materials*, 2001, 192-195 (22-26): 391
- 10 Wei, M.; Ruys, A. J.; Milthorpe, B. K.; Sorrell, C. C.; Evans, J. H. *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 21(1-2): 39
- 11 Cheng, X. L.; Filiaggi, M.; Roscoe, S. G. *Biomaterials*, 2004, 25 (23): 3595
- 12 Xiao, S. F.; Liu, R. F.; Zheng, Y. Z. *Materials Letters*, 2005, 59 (13): 1660
- 13 Wang, Z. C.; Shemilt, J. E.; Xiao, P. *Scripta Materialia*, 2000, 42 (7): 653
- 14 Wang, Z. C.; Xiao, P.; Shemilt, J. E. *J. European Ceramic Society*, 2000, 20(10): 1469
- 15 Wang, Z. C.; Shemilt, J. E.; Xiao, P. *J. European Ceramic Society*, 2002, 22(2): 183
- 16 Chen, F.; Wang, Z. C.; Lin, C. J. *Materials Letters*, 2002, 57(4): 858
- 17 Liu, J. Q.; Luo, Z. S.; Cui, F. Z. *J. Biomedical Materials Research*, 2000, 52(1): 115
- 18 Gao, B.; Yue, G. Z.; Qiu, Q.; Cheng, Y.; Shimoda, H.; Fleing, L.; Zhou, O. *Adv. Mater.*, 2001, 13(23): 1770
- 19 Ruys, A. J.; Brandwood, A.; Milthorpe, B. K.; Dickson, M. R.; Zeigler, K. A.; Sorrell, C. C. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1995, 6 (5): 297
- 20 Ma, J.; Wang, C.; Peng, K. W. *Biomaterials*, 2003, 24(20): 3505