

Fabricating of Polyphosphates Porous Bioceramics with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ Addition

Bin Liu¹, Yin-sheng Dong², Yi-jun Yao¹, Ping-hua Lin^{2,3}

¹Nanjing University of Information & Technology, Nanjing 210044, China;

²School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211196, China;

³Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074, China

E-mail: liubinnuist@nuist.edu.cn

Abstract: the calcium phosphate porous ceramics were fabricated by the foam impregnation technology with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ addition. It found that $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ phosphate not only promoted sintering of ceramics, but also improved performance of ceramic slurry. The SEM results indicated that the obtained ceramics have connective, uniform macro-porous structures with 100~500 μm diameter, micro-porous structures with approximately 3 μm diameter, and the average porosity of $85.9\% \pm 1.6\%$. These characteristics are in favor of tissues growing and materials degenerating. The mechanical testing results indicated that the average compressive strength of porous ceramics was $1.04\text{MPa} \pm 0.15\text{MPa}$, allowing one to easily handle these systems with no damage. The XRD results indicated that under the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ phosphate reacted with HA at high temperature, in fact, the sintered porous ceramics composed of HA, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, few $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. However, these polyphosphates may still have favorable biological performance.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$; porous ceramics; polyphosphates; porous structure, compressive strength;

以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 为粘结剂制备复合磷酸盐多孔生物陶瓷

刘斌¹, 董寅生², 姚义俊¹, 林萍华^{2,3}

¹南京信息工程大学, 南京, 中国, 210044

²东南大学材料科学与工程学院, 南京, 中国, 211189

³华中科技大学, 武汉, 中国, 430074

E-mail: liubinnuist@nuist.edu.cn

摘要: 以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐为粘结剂, 采用有机泡沫浸渍成形工艺制备了磷酸钙多孔陶瓷。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐的加入不仅改善了浆料的涂覆性能, 也促进了陶瓷的烧结。SEM 分析结果表明, 得到的多孔陶瓷具有相互连通、分布均匀的大孔结构, 大孔孔径在 100~500 μm , 同时还有约为 3 μm 微孔, 平均孔隙率为 $85.9\% \pm 1.6\%$ 。这种结构有利于组织的长入和材料本身的降解。力学性能分析结果表明, 多孔陶瓷平均压缩强度为 $1.04\text{MPa} \pm 0.15\text{MPa}$, 满足骨修复材料的可操作强度。XRD 结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐高温条件下与 HA 发生了一系列的化学反应, 得到由 HA, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 组成的复合磷酸盐陶瓷, 这种复合磷酸盐体系仍可能具有良好的生物学性能。

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$; 多孔陶瓷; 复合磷酸盐; 孔隙结构; 压缩强度

1 引言

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称 HA) 生物陶瓷与自然骨有相似的无机成分和晶体结构, 具有良好的生物相容性, 能与骨形成牢固的化学结合, 是理想的硬组织替代材料^[1-3]。近年来, 随着组织工程的研究和发展, 多

基金项目: 江苏省高新技术研究资助项目 (BG2001033); 南京信息工程大学科研基金 (20080291)

孔状的磷酸钙生物陶瓷作为一种骨组织工程细胞支架, 广泛应用于骨缺损修复和替代的研究。目前也已经开发出多种多孔生物陶瓷制备的工艺方法, 如有机泡沫浸渍法, 发泡法, 添加致孔剂法, 溶胶-凝胶法等^[4-6], 以上工艺各有优缺点。其中有机泡沫浸渍法制备的多孔生物陶瓷虽然力学性能偏低, 但具有较高的孔隙率 (70-90%) 和孔隙连通度, 这些优良的孔隙性能有利于陶瓷植入体

内后骨组织的生长以及新生组织内血管的形成, 在生物医用材料, 骨组织工程支架的制备研究中引起了极大的关注^[7,8]。

有机泡沫浸渍工艺中, 为了提高浆料的流变性和烧结过程中多孔生物陶瓷坯体的强度, 需要在浆料中加入粘结剂, 如聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)、硅酸盐、复合磷酸盐等^[9]。其中有机粘结剂如CMC, 常用来改善浆料的性能及维持坯体的强度, 但高温时易发生一系列物理化学变化, 在烧结还没有开始时其作用已消失。为此可选用既有常温粘性, 又可帮助高温烧结的无机粘结剂。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系磷酸盐是陶瓷烧结过程中常用的烧结助剂, 尤其是水溶性的磷酸二氢铝, 其 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体形成O-P-O链状的键结合, 这种结构使得磷酸二氢铝具有很好的常温粘合性, 有利于维持烧结前陶瓷坯体的强度。不过以磷酸二氢铝为粘结剂配置的浆料常温下硬化过快, 不利于浆料在泡沫上的涂覆, 一般可在浆料中加入适量的 Mg^{2+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , 以降低浆料的硬化速度^[10]。

本研究拟在磷酸二氢铝中加入适量的磷酸二氢镁, 并以这种 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐为粘结剂, 以羟基磷灰石(HA)为主要原料, 采用有机泡沫浸渍法制备多孔生物陶瓷, 研究其基本性能。

2 实验方法

2.1 粘结剂的制备

按表1中的配方将 Al_2O_3 、 MgO 、 P_2O_5 和蒸馏水充分混合反应, 得到 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的混合溶液。

2.2 磷酸钙多孔陶瓷的制备

将得到的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的混合溶液与自制的HA粉末按3:7混合, 加入适量的蒸馏水(固含量为66%), 400r/min球磨2h, 制得HA陶瓷浆料。将经过预处理的开孔网状聚氨酯软泡沫在浆料中浸渍, 充分吸附后取出, 去除多余浆料后得到多孔陶瓷坯体。坯体经80℃干燥后1100℃高温烧结2h, 制得磷酸钙多孔陶瓷。

2.3 性能表征

采用TASDTQ600热重分析仪(Simultaneous DSC-TGA Instrument, 美国)分析多孔陶瓷坯体的热处理过程。SHIMADZU XD-3A型X-射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, 日本)样品的物相组成。FEI SIRION场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的孔隙结构

Table 1 Composites of phosphate binder

表1 磷酸盐粘结剂的配方

成分	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	H_2O
含量 (%)	8	9	66	16

和微观形貌。以水为介质, 用阿基米德法测量样品的孔隙率, 详细操作见文献^[11]。采用深圳新三思的CMT4503型电子万能材料试验机(Electronic Universal Testing Machine, 中国)测试样品的抗压强度, 用来表征样品的力学性能, 试验时加载速率0.5mm/min。待测样品加工成直径8.5mm, 长度为15mm的圆柱^[12], 每组样品测试5个试样。

3 实验结果分析

3.1 热分析

图1是多孔陶瓷坯体热处理过程的失重(TG)与差热(DSC)分析曲线。对其中的TG曲线进行微分, 得到DTG曲线, 如图1中的虚线所示。由TG曲线可知, 多孔陶瓷坯体在室温到1200℃的热处理过程中, 主要经历了131.6℃、192.2℃、304.2℃和877.2℃四次明显的失重, 其中130℃和190℃左右的失重主要是由于陶瓷坯体中吸附水和机构水的蒸发导致。300℃左右坯体的失重比较明显, 大约为15%, 这是有机泡沫被去除的结果。877.2℃处的失重持续在800℃~1100℃之间, 可能是由于有机泡沫燃烧后残留气体的排出以及陶瓷相变共同导致。而由DSC曲线可知, 由于水的蒸发在100℃附近出现了一些小的吸热峰, 有机泡沫的燃烧导致了200℃-400℃附近的放热峰, 而在800℃-1000℃之间的放热峰则可能是陶瓷相变的结果。

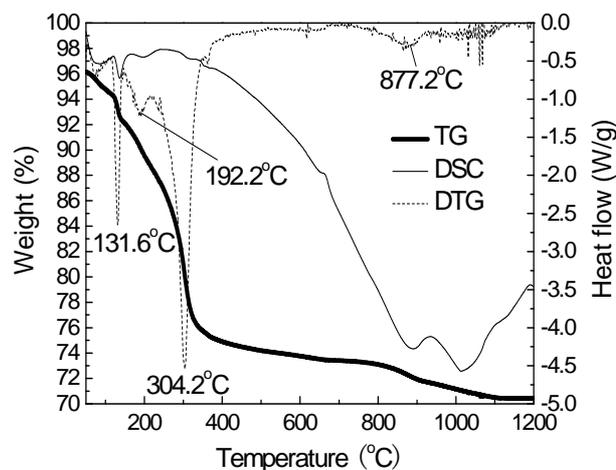


Figure 1. TG/DSC curves of porous ceramic frame during sintering

图1. 多孔陶瓷坯体热处理过程的TG/DSC曲线

3.2 相组成分析

TG/DSC 曲线上的失重以及吸放热峰还可能预示着烧结过程中陶瓷相组成的变化。根据 TG/DSC 曲线, 将制备的陶瓷浆料烘干, 然后分别在 400°C、600°C、800°C、1000°C 和 1100°C 下烧结 2h, 图 2 是不同温度烧结得到陶瓷的 XRD 图谱。根据 PDF 卡片可知, 80°C 干燥的陶瓷浆料主要由 HA、磷酸铝 (AlPO₄)、磷酸镁 (Mg₃(PO₄)₂) 和磷酸氢钙 (CaHPO₄) 组成, 而并没有发现作为粘结剂的 Mg(H₂PO₄)₂ 和 Al(H₂PO₄)₃ 的物相峰 (图 2(a))。这可能是由于这些水溶性的粘结剂在干燥过程中与 HA 发生如下反应的结果:

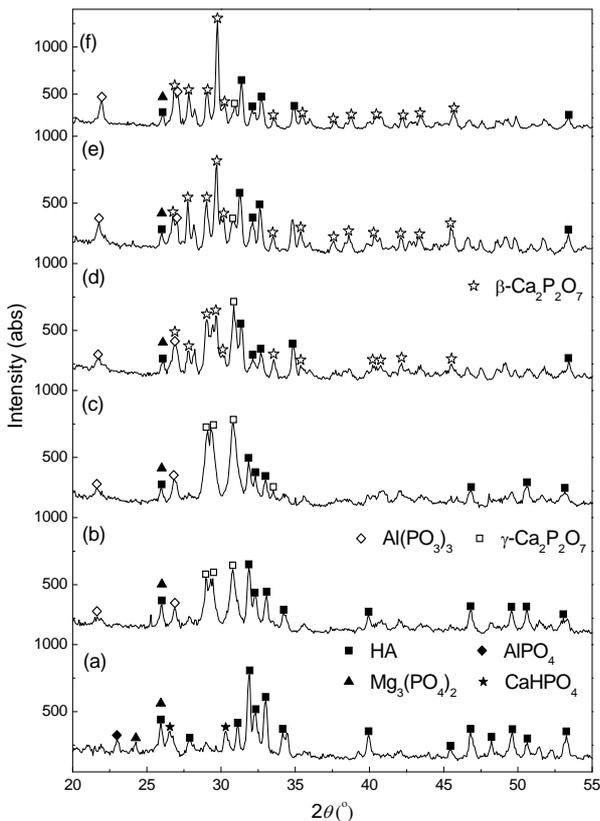
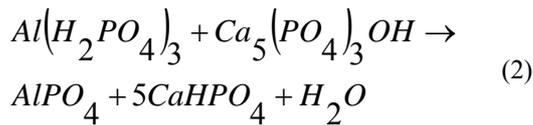
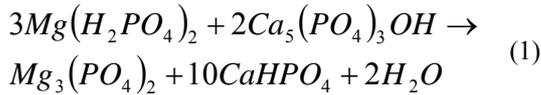
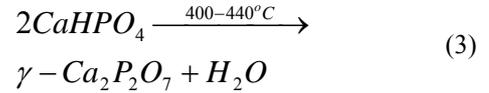


Figure 2. XRD patterns of ceramics sintered at different temperature:
(a) 80°C; (b) 400°C; (c) 600°C; (d) 800°C; (e) 1000°C; (f) 1100°C
图 2. 不同温度烧结陶瓷的 XRD 图谱

当温度继续增加(大于 400°C), 生成的 CaHPO₄ 发生分解^[13]:



因此在 400°C 烧结的陶瓷 XRD 图谱中, 没有发现 CaHPO₄ 的峰, 而出现了较多的新相 (γ-Ca₂P₂O₇), 这可能也是 TG 曲线上 400°C-600°C 之间存在轻微失重的原因。同时由于高温性质的不稳定^[10], 400°C 时 AlPO₄ 开始转化为 Al(PO₃)₃, 如图 2(b) 所示。提高烧结温度 (600°C), 图谱中没有发现新物相, 只是 HA 峰的逐渐削弱以及 γ-Ca₂P₂O₇ 峰的逐渐增强 (图 2(b) 和 (c)), 这也进一步证实了上述反应 (3.1~3.3) 的可能。800°C 时, 陶瓷的 XRD 图谱上除了 HA、Mg₃(PO₄)₂、Al(PO₃)₃ 和 γ-Ca₂P₂O₇ 等外, 还出现了 β-Ca₂P₂O₇ 的衍射峰 (图 2(d)), 这是由于当温度高于 750°C 时 γ-Ca₂P₂O₇ 开始向 β-Ca₂P₂O₇ 转变的结果。β-Ca₂P₂O₇ 存在的温度范围为 750°C~1171°C^[14], 因而在 800°C~1100°C 烧结陶瓷的 XRD 图谱中, γ-Ca₂P₂O₇ 峰强度逐渐减弱, 而 β-Ca₂P₂O₇ 峰增强 (图 2(d)、(e) 和 (f))。这也是 DSC 曲线在 800°C~1000°C 之间出现了较大的放热峰的主要原因。经过 1100°C 烧结的陶瓷其物相组成主要为 HA、β-Ca₂P₂O₇、Mg₃(PO₄)₂、Al(PO₃)₃ (图 2(f))。

3.3 孔隙特征分析

图 3 是烧结后多孔陶瓷的 SEM 照片。由有机泡沫浸渍工艺制备的多孔陶瓷具有相互连通、分布均匀的大孔结构, 其形状多为圆形, 孔径大于 100μm, 大多数分布在 100-500μm 范围内 (图 3(a))。高倍观察其微观结构, 多孔陶瓷的孔壁是由大量的 2-5μm 的陶瓷颗粒排列而成, 颗粒与颗粒之间还有一些孔径小于 3μm 的微孔结构 (图 2(b))。采用阿基米德方法, 计算多孔陶瓷的平均孔隙率为 85.9%±1.6%。

3.4 力学性能分析

对于多孔陶瓷材料而言, 类似于实体陶瓷的孔壁是受力的主体^[125]。常温下陶瓷材料的弯曲强度为压缩强度的 1/3 到 1/2, 拉伸强度为压缩强度的 3~7 倍^[10]。因此本研究采用压缩强度来表达多孔陶瓷的力学性能。图 4 是多孔陶瓷压缩实验得到的典型的应力-应变曲线。多孔陶瓷在压缩实验中的破坏形式表现为脆性断裂, 曲线上表现为应力随应变的增加呈线性增加,

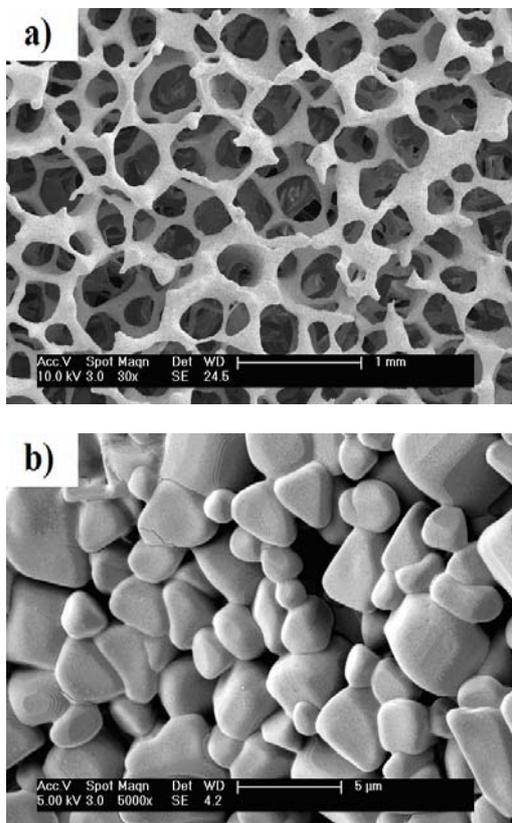


Figure 3. SEM photographs of porous ceramic
图 3. 多孔陶瓷的 SEM 照片

在达到一个至高点后又迅速降低，这与传统的实体陶瓷是相似的。但压缩曲线并未因此而结束，由于孔隙结构的存在，随应变的增加，应力重复先上升后下降的过程。根据应力-应变曲线的第一个峰值我们可以计算陶瓷的压缩强度，实验中得到五个样品的平均压缩强度为 $1.04\text{MPa} \pm 0.15\text{MPa}$ 。

4 讨论

本研究的目的是尝试以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐为粘结剂，采用有机泡沫浸渍成形工艺制备磷酸钙多孔生物陶瓷。有机泡沫浸渍工艺要求浆料具有一定的流动性和触变性。可溶性的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐由于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体结构中 O-P-O 链状的键结合而具有较好的低温粘性。实验发现，当加入粘结剂含量为 30wt% 时，浆料不仅具有很好的流动性，而且在泡沫浸渍过程中还表现出了明显的触变性。浆料能够顺利地进入和挤出泡沫体，并均匀地涂覆在泡沫体上。由 XRD 分析结果可知，这种 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体结构一直可以保持到较高的温度（400℃）以上，足以保证在有机泡沫被排除之后多孔坯体的强度，这些结果可以从样品的

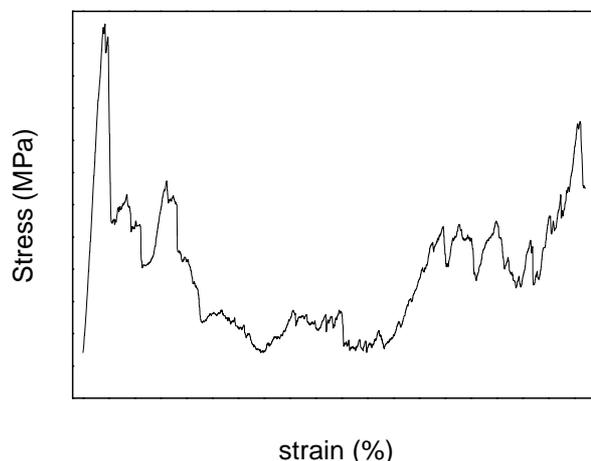


Figure 4. A schematic of stress strain curve obtained from compression testing of porous ceramics
图 4. 多孔陶瓷典型的压缩实验应力-应变曲线

SEM照片（图3(a)）得到证实。得到的多孔陶瓷完全复制了泡沫的孔结构，具有高孔隙率、三维连通、大孔和微孔相结合的特点。这种结构有利于发挥材料的骨传导性，也有利于细胞粘附生长，细胞外机质沉积，营养和氧气进入以及代谢产物排出，血管和神经长入和无生命的多孔陶瓷向生命物质转化。而其中丰富的微孔结构，则有利于组织液渗入，使材料的晶粒发生溶解，大大增加材料与组织和生理环境的接触面积，从而进一步提高材料的生物降解性能^[15,16]。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐不仅有助于浆料的涂敷和多孔结构的成形，而且还促进了多孔陶瓷的高温烧结。加入 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ 磷酸盐后，一方面HA高温下与之发生反应烧结，生成了 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 。另一方面降低了整个体系的 Ca/P，根据CaO-P₂O₅相图^[17]（图5），Ca/P越低，其熔点越低。低Ca/P的 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 出现以及多物相的共存可促使陶瓷在较低的温度下发生液相烧结，完成致密化，在一定程度上降低了多孔陶瓷的烧结温度。事实上，TG/DSC和XRD分析结果都表明，1100℃后陶瓷的失重及陶瓷中的物相变化基本完成（图1、2），此温度低于常见磷酸钙陶瓷（HA、 $\beta\text{-TCP}$ ）的烧结温度^[1,17]。因此，本研究选择在1100℃条件下对多孔陶瓷坯体进行烧结。

在磷酸钙多孔陶瓷的制备研究中，也常采用其它一些烧结助剂使陶瓷中产生Ca/P低，熔点低的陶瓷相，从而提高陶瓷的烧结活性。如Zhang等^[18]在磷酸钙陶瓷中加入一定量的 Na_2O ， MgO 、 TiO_2 和 ZrO_2 促进了磷酸钙陶瓷的烧结，得到了主相为 $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ ，

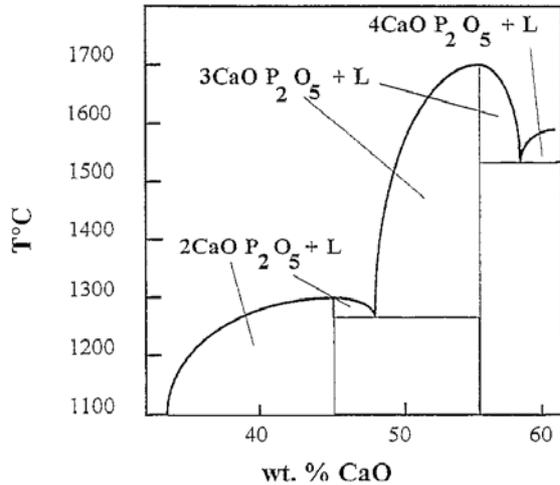


Figure 5. Phase diagram of the system CaO-P₂O₅
图 5. CaO-P₂O₅ 系相图

Na₂Mg(PO₃)₄和β-Ca₂P₂O₇的多相磷酸钙陶瓷, 并发现这些Ca/P较低的磷酸钙陶瓷(如β-Ca₂P₂O₇等)同样具有良好的生物学特性。Melba等的研究发现, 在磷酸钙盐中加入CaCO₃, NH₄H₂PO₄, Na₂CO₃和TiO₂玻璃不仅可以促进了陶瓷的烧结, 而且形成的多相磷酸钙陶瓷(β-Ca₂P₂O₇, 偏磷酸钙等)具有良好的生物相容性^[19]。因此本研究得到的主相为HA, β-Ca₂P₂O₇的复合磷酸盐多孔陶瓷仍可能具有良好的生物学性能, 但由于其中还含有少量的Mg₃(PO₄)₂与Al(PO₃)₃, 这种复合磷酸盐体系的生物学性能还有待进一步的生物实验进行研究。

在Al₂O₃-MgO-P₂O₅磷酸盐的作用下, 多孔陶瓷坯体经烧结致密化(图3(b)), 并具有一定的力学性能。研究表明, 实验中得到的多孔陶瓷平均压缩强度为1.04MPa±0.15MPa。目前, 对于用于骨修复的多孔材料并没有既定的力学性能标准。有人认为多孔材料具有可操作的强度就能满足要求^[20]。也有人认为多孔材料应尽可能达到被修复或替代部位的松质骨的强度(压缩强度和压缩模量分别为2-12MPa和0.3GPa)^[21,22]。而且许多研究者已经就磷酸钙多孔陶瓷的力学性能开展了相关研究, 如Colombo等^[23]采用聚合物微球作为造孔剂制备多孔生物陶瓷, 在孔隙率从73%降低到45%时, 其压缩强度从1.3MPa增加到了6.7MPa, 而Fidancevska等^[24]以HA和TiO₂为原料, 采用H₂O₂发泡法制备了孔隙率为65±4%, 孔径为100~1000μm的复合多孔陶瓷, 其压缩强度仅为2.1±0.3MPa。相比之下, 本研究烧结得到的多孔陶瓷其压缩性能数据是可以接受的, 虽然与人体松质骨的强度值相比还存在一定的

差距, 但基本可以满足骨修复材料的可操作强度^[20]。

5 结论

以Al₂O₃-MgO-P₂O₅磷酸盐为粘结剂, 采用有机泡沫浸渍成形工艺成功制备磷酸钙多孔陶瓷。得到以下结论:

(1) Al₂O₃-MgO-P₂O₅磷酸盐的加入改善了浆料的涂覆性能, 得到的多孔陶瓷具有相互连通、分布均匀的大孔结构, 大孔孔径在100~500μm, 同时还有约为3μm微孔, 且小孔非常丰富, 这种结构有利于组织的长入和材料本身的降解。

(2) Al₂O₃-MgO-P₂O₅磷酸盐的加入同时也促进了陶瓷的烧结, 使多孔陶瓷在一个相对较低的温度下(1100°C)烧结成形。得到的多孔陶瓷平均压缩强度为1.04MPa±0.15MPa, 满足骨修复材料的可操作强度。

(3) Al₂O₃-MgO-P₂O₅磷酸盐加入也改变了多孔陶瓷的物相组成, 高温下它与HA发生了一系列的化学反应, 得到由HA, β-Ca₂P₂O₇和少量的Mg₃(PO₄)₂与Al(PO₃)₃组成的复合磷酸盐陶瓷, 但仍可能具有良好的生物学性能。

References (参考文献)

- [1] Zhijun Chen, Xin Jiang, Jinghong Song. Prepared porous TCP Bioceramic by amyllum pore-forming method [J]. Functional materials, 2008, 39(7): 1189-1192.
陈志军, 江昕, 宋京红. 淀粉造孔法制备多孔β-TCP/生物玻璃生物陶瓷[J]. 功能材料, 2008, 39(7): 1189-1192.
- [2] Maria Vallet-Regi. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials [J]. C. R. Chimie, 2010, 13: 174-185.
- [3] Shimko DA, Shimko VF, Sander EA, et al. Effect of porosity on the fluid flow characteristics and mechanical properties of tantalum scaffolds [J]. Journal of Biomedical Materials Research-Part B, Applied Biomaterials 2005, 73B (2): 315-324.
- [4] Kim Sangsoo, Parke Minsun, Jeonc Oju, et al. Poly (lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering [J]. Biomaterials, 2006, 27(8): 1399-1409.
- [5] Kong Lijun, Gao Yuan, Cao Wenling. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite / chitosan composite scaffolds [J]. J Biomed Mater Res, 2005, 75A(2): 275-282.
- [6] Li S.H, De Wijn JR, Layrolle P, et al. Accurate geometric characterization of macroporous scaffold of tissue engineering [J]. Key Engineering Materials, 2003, 147: 240-242.
- [7] Barralet JE, Grover L, Gaunt T, et al. Preparation of macroporous calcium phosphate cement tissue engineering scaffold [J]. Biomaterials, 2002, 23 (15): 3063-3072.
- [8] Miao X, Hu Y, Liu J, et al. Porous calcium phosphate ceramics prepared by coating polyurethane foams with calcium phosphate cements [J]. Materials Letters, 2004, 58:397- 402.
- [9] Hui Wang, Xinlong Wang, Xiaodong Yang, et al. Preparation of Porous bioceramics by the method of polymeric sponge [J]. Chinese Journal of Oral Implantology, 2004, 9(3): 136-149.
王辉, 王辛龙, 杨小东, 等. 有机泡沫浸渍法制备多孔生物陶瓷的研究[J]. 中国口腔种植学杂志, 2004, 9(3): 136-149.
- [10] Pingkun Xu, Guozhao Wei. New process technology of refractory materials [M]. Beijing: Metallurgical industry publishing house, 2005.

- 徐平坤, 魏国钊编著. 耐火材料新工艺技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [11] Ozgur Engin N, Cuneit Tas A. Manufacture of macroporous calcium hydroxyapatite bioceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13-14): 2569-2572.
- [12] Jinawath S, Sujaridworakun P. Fabrication of porous calcium phosphates [J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 22(1): 41-46.
- [13] Kasuga T, Abe Y. Novel calcium phosphate ceramics prepared by powder-sintering and crystallization of glasses in the pyrophosphate region [J]. Journal of Material Research, 1998, 13(3): 3357-3360.
- [14] Yuanyuan Li, Dean Yang. Development and Study on β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ biomaterials [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society. 2006, 25(3): 128-131.
- 李媛媛, 杨德安. β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 生物材料的研究及应用[J]. 硅酸盐通报. 2006, 25(3): 128-131.
- [15] Iis Sopyan, Jasminde Kaur, et al. Preparation and characterization of porous hydroxyapatite through polymeric sponge method [J]. Ceramics International, 2009, 35(8): 3161-3168
- [16] Marek Potoczek, Aneta Zima, Zofia Paszkiewicz, et al. Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose Ceramics[J]. International, 2009, 35: 2249-2254.
- [17] Shi Donglu, Jiang Gengwei. Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al_2O_3 substrate for hard tissue prosthetics [J]. Materials Science and Engineering C, 1998, 6(2-3): 175-182.
- [18] Zhang Yong, Santos J D. Crystallization and microstructure analysis of calcium phosphate-based glass ceramics for biomedical applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 272(1): 14-21.
- [19] Melba Navarro, Sergio del Valle, Salvador Martinez, et al. New macroporous calcium phosphate glass ceramic for guided bone regeneration[J]. Biomaterials, 2004, 25(18): 4233-4241.
- [20] Devis Bellucci, Valeria Cannillo, Antonella Sola. Shell Scaffolds: A new approach towards high strength bioceramic scaffolds for bone regeneration [J]. Materials Letters, 2010, 64: 203-206.
- [21] Rodriguez-Lorenzo L M, Vallet-Regi M, Ferreira J M, et al. Hydroxyapatite ceramic bodies with tailored mechanical properties for different applications [J]. J Biomed Mater Res, 2002, 60(1):159-166.
- [22] Zhu Xinwen, Jiang Dongliang, Tan Shouhong. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 323(1-2): 232-238.
- [23] Colombo Paolo, Bernardo Enrico, et al. Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(16): 2353-2359.
- [24] Fidancevska Emilija, Ruseska Gordana, Bossert Joerg, et al. Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxyapatite and titania [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(1): 95-100.