

文章编号: 1000-324X(2007)05-1001-06

316L 纤维尺寸和含量对 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维 复合生物材料性能的影响

邹俭鹏¹, 阮建明¹, 周忠诚¹, 黄伯云¹, 陈启元²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 研究了 316L 纤维的长度、直径与含量对 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料的力学性能的影响规律. 结果表明: 纤维直径为 40 μ m 的复合材料力学性能优于纤维直径为 50 μ m 的复合材料; 纤维长度为 0.8~1.2mm 的复合材料力学性能优于纤维长度为 2~3mm 的复合材料; 随着纤维体积分数增大, 纤维之间相互接触而导致在复合材料中形成的微孔增多, 并成为微裂纹源, 导致材料力学性能下降. 含 20vol% 直径为 40 μ m、长度为 0.8~1.2mm 的 316L 纤维的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料的综合力学性能最佳, 其抗弯强度、杨氏模量、断裂韧性和相对密度分别为 140.1MPa、117.8GPa、5.81MPa·m^{1/2} 和 87.1%. 复合材料微观组织随 HA 粉末和 316L 纤维成分的变化呈规律性变化, 没有出现明显的裂纹或孔隙, 316L 纤维与 HA-ZrO₂(CaO) 基体紧紧地咬合在一起, 其结合主要靠基体对 316L 纤维的物理附着力所致. 基体中发生微量 Fe 元素扩散, 但在 316L 纤维中不发生基体 Ca、P 元素的扩散. 含 5%316L 纤维复合材料表现为脆性断裂, 而含 10%、20%、40%316L 纤维复合材料均表现为韧性断裂, 且韧性程度随 316L 纤维含量的增加而增大.

关键词: 316L 不锈钢纤维 (316L 纤维); 复合生物材料; 微观结构; 力学性能; 断裂性能

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A

Influence of 316L Fibre's Dimension and Content on the Properties of HA-ZrO₂(CaO)/316L Fibre Biocomposite

ZOU Jian-Peng¹, RUAN Jian-Ming¹, ZHOU Zhong-Cheng¹, HUANG Bai-Yun¹, CHEN Qi-Yuan²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of 316L fibre's dimension and content on the properties of HA-ZrO₂(CaO)/316L biocomposites was studied. The results show that mechanical properties of the composites with fibre diameter of 40 μ m is better than that of 50 μ m, and with fibre length of 0.8–1.2mm is better than that of 2–3mm. Micropores increase with volume fraction of 316L fibre because of mutual contact among fibres, which becomes microflaws and leads to descending of mechanical properties. Therefore, it is concluded that HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposite reinforced by 20vol% fibre with dimension of ϕ 40 μ m \times (0.8–1.2)mm has optimal mechanical properties, *i.e.* bending strength, Young's modulus, fracture toughness and relative density are 140.1MPa, 117.8GPa, 5.81 MPa·m^{1/2} and 87.1%, respectively. No obvious flaws or pores appear in the composites and 316L fibre is enwrapped in the HA-ZrO₂(CaO) matrix and both integrate each other tightly. The combining mechanism of matrix to 316L fibre is physical adhering force. Small amount of Fe element of the toughening phase diffuses in the HA(ZrO₂) matrix, but no Ca, P element of the matrix diffuses in 316L fibre toughening phase. Both matrix and toughening phase are relatively independent and no chemical reaction is observed in the composites. Brittle fracture and tough fracture are illustrated in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biomaterials with 5vol% fibres and 10vol%, 20vol%, 40vol% 316L fibres, respectively, and the toughness increases with the increasing

收稿日期: 2006-10-05, 收到修改稿日期: 2006-11-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50604017)

作者简介: 邹俭鹏 (1976-), 男, 博士, 讲师. E-mail: zoujp@mail.csu.edu.cn

of 316L fibre contents in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biomaterials with 10vol%, 20vol%, 40vol% 316L fibres.

Key words: 316L stainless steel fibre (316L fibre); biomaterials; microstructure; mechanical properties; fracture properties

1 引言

羟基磷灰石 (HA) 作为构成骨和牙齿的主要组成物质, 具有优良的生物相容性和生物活性, 近年来被广泛的予以重视和大量的加以研究^[1,2]. 然而, 羟基磷灰石作为生物陶瓷, 也存在韧性不足、易发生脆断的缺点, 不能用于承重骨的修复.

金属生物材料以其优越的力学性能和生物相容性而被广泛的应用于临床, 制作骨钉、骨板、骨盘等连接件或支撑件, 但其生物活性相对较差. 目前主要的金属生物材料有不锈钢^[3-5]、钛合金^[6-8]、钴合金^[9,10]等. 故结合金属材料 and 生物陶瓷的优点, 设计和制造一类既生物相容性和生物活性优良, 又具有改善力学性能的生物复合材料的研究成为研究的热点, 该类材料的研究, 将为制造承力大、尺寸大、力学性能优良、生物相容性好的新一代骨质生物材料奠定基础. 316L 不锈钢是一种临床常用的金属生物材料, 价格远比钛合金等便宜, 且 316L 不锈钢与 HA 的热膨胀系数相近, 可使复合材料中产生的热错配残余应力较小, 而 ZrO₂(CaO) 纳米粒子在 HA 基体中具有强韧化作用^[11]. 故本文在已制备 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合生物材料的基础上^[11], 探讨 316L 纤维尺寸和含量对 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合生物材料性能的影响.

2 实验方法

按表 1 分别配置不同成分点的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料, 并添加 0.5mass% 硬脂酸作为成形剂, 同时加入氧化锆球以无水乙醇为湿磨介质球磨 8h, 转速为 250r/min, 干燥后再经 200MPa 模

表 1 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料成分配比
Table 1 Components in HA-ZrO₂(CaO)/316L composites

Composite	Fibre/vol%	HA/vol%	ZrO ₂ (CaO)/vol%
HSZ1	5.0	80.7	14.3
HSZ2	10.0	76.5	13.5
HSZ3	15.0	72.2	12.8
HSZ4	20.0	68.0	12.0
HSZ5	40.0	51.0	9.0
HSZ6	60.0	34.0	6.0

压成形即可. 采用真空烧结, 以 3°C/min 升温至 800°C, 保温 2h; 再以 4°C/min 升温至 1200°C, 保温 2h. 实际烧结真空度为 6.67×10^{-3} Pa.

除特殊说明, 后面所提复合材料均采用纤维直径 $\phi=40\mu\text{m}$, 长度 $l=(0.8\sim 1.2)\text{mm}$ 的纤维. 且系列复合材料中, ZrO₂(CaO) 在 HA-ZrO₂(CaO) 混合物中所占体积百分比均为 15%.

在 KYKY-2800 型扫描电镜下观察材料的微观结构, 采用 MOPM-27 型金相显微镜观察材料的物相分布, 采用 PHI769 型电子能谱仪进行元素测定和微区元素含量分析. 在 Instron 4505 型万能材料试验机上进行抗弯强度、断裂韧性和弹性模量的测量. 抗弯强度的测定采用三点弯曲测量法, 试样尺寸为 $36\text{mm} \times 6\text{mm} \times 5.5\text{mm}$, 跨距为 25mm, 压头移动速率为 $0.5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 断裂韧性通过单边切口梁法 (SENB) 测定. 试样尺寸为 $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 30\text{mm}$, 跨距为 16mm, 切口深度 2mm, 切口宽度 0.2mm, 压头移动速率 $0.05\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 弹性模量根据应力-应变曲线计算得到. 采用阿基米德排水法测定试样的密度. 每组实验做五个样品, 实验结果取其平均值.

3 实验结果与讨论

3.1 纤维直径与长度对材料抗弯力学性能的影响

纤维直径与长度对材料抗弯性能的影响如图 1 所示. 结果表明 $\sigma_{b(a)} < \sigma_{b(b)} < \sigma_{b(c)} < \sigma_{b(d)}$, 即 HA-ZrO₂(CaO)/316L 不锈钢纤维复合材料抗弯强度随 316L 不锈钢纤维直径和长度减小而增大. 根据 Cottrell 对纤维拔出应力分析的理论^[12], 纤维拔出功是材料冲击断裂过程中影响能量消耗的一个重要因素, 纤维与基体之间的界面解离能对材料的冲击性能也有重要影响, 在相同纤维体积分数下, 较细纤维和较短纤维可以增大总的界面, 纤维与基体之间的界面解离能增大, 即细纤维和短纤维比粗纤维和长纤维具有更大的界面解离能, 从而使复合材料强度增大. 同时, 在本研究中, 纤维长度对抗弯强度的影响略大于纤维直径的影响. 举曲线拐点 20vol%316L 不锈钢纤维复合材料为例, (a)、(b)、(c)、(d) 的抗弯强度依次为 127.7、132.1、137.8、140.1MPa, 直径同为 $50\mu\text{m}$ 或 $40\mu\text{m}$ 时, 长度为 $0.8\sim 1.2\text{mm}$ 的复合材料抗弯强度比长度为 $2\sim 3\text{mm}$ 的复合材料大 10.1MPa 或 8.0MPa; 而长

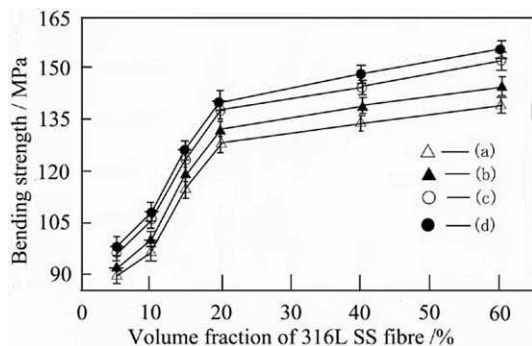


图 1 316L 纤维尺寸对复合材料抗弯强度的影响

Fig. 1 Influence of dimension of 316L fibre on bending strength of HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites

(a) $\phi=50\mu\text{m}$, $l=2\text{--}3\text{mm}$; (b) $\phi=40\mu\text{m}$, $l=2\text{--}3\text{mm}$; (c) $\phi=50\mu\text{m}$, $l=0.8\text{--}1.2\text{mm}$; (d) $\phi=40\mu\text{m}$, $l=0.8\text{--}1.2\text{mm}$

度同为 0.8~1.2mm 或 2~3mm 时, 直径为 40 μm 的复合材料抗弯强度比 50 μm 的复合材料大 2.3MPa 或 4.4MPa。

此外, 图 1 还表明, 对 HA-ZrO₂(CaO)/316L 不锈钢纤维复合材料而言, 其抗弯强度在 316L 不锈钢纤维含量 20vol% 处均出现拐点, 在此之后, 抗弯强度增加均趋于平缓。复合材料的性能高低与基体性能、增强相的强度及其之间的界面结构与特性密切相关。ZrO₂ 和 316L 不锈钢纤维的断裂韧性 (分别为 10 和 80~150MPa·m^{1/2}) 都高于基体 HA(0.6~1.0MPa·m^{1/2}), 可以认为纤维起到了一定的强韧化作用。但纤维之间的相互接触必然导致复合材料中形成微孔, 当纤维体积分数较少时, 纤维之间的接触点较少, 纤维的强化作用处于主导地位, 随着纤维体积分数的增加, 纤维之间的接触点增多, 微小孔洞也就越多, 并成为裂纹源导致复合材料的性能下降, 因此出现拐点现象^[13]。同时由于 40vol% 和 60vol% 复合材料其纤维含量过多而可能出现混合均匀困难, 综合考虑可以认为, 20vol% 316L 不锈钢纤维 HA-ZrO₂(CaO)/316L 不锈钢纤维复合材料的抗弯力学性能最优。

3.2 纤维含量对复合材料密度的影响

由 3.1 可知, 纤维直径为 40 μm 的复合材料较直径为 50 μm 的要好, 纤维长度为 0.8~1.2mm 的复合材料较长度为 2~3mm 要好。因此, 后续的研究均选择直径为 40 μm 、长度为 0.8~1.2mm 的 316L 纤维增韧增强 HA-ZrO₂(CaO)/316L 不锈钢纤维生物复合材料为研究对象。

图 2 显示 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料的密度和相对密度随 316L 纤维含量的变化规律。由图可知, 烧结试样的密度随 316L 纤维含量的增加由 3.53g·cm⁻³ 增至 4.94g·cm⁻³, 而相对密度则随 316L 纤维含量的增加由 93.3% 迅速降至 80.2%。

值得注意的是, HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料密度的提高不是因为相对密度提高所致, 而是因为密度大的 316L 含量增加所致, 从而导致密度与相对密度随 316L 纤维含量增加变化趋势相反。在 20% 以后的复合材料中, 其真实密度不到理论密度的 88%, 明显偏低的相对密度表明其具有高孔隙率, 原因与纤维含量过多导致纤维间微孔增多有关。当材料用于承重部位植入体时, 在首先满足生物力学性能的前提下, 一定的孔隙率有助于骨组织沿孔隙长入, 从而形成材料与骨组织之间的骨性结合并因而改善材料的生物活性。因此, 20% 以后的复合材料中的较高孔隙率有可能会有效改善植入体的生物医学性能。

3.3 纤维含量对复合材料力学性能的影响

图 3 为 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料的杨氏模量随 316L 含量的变化规律。可以看出, 随着 316L 含量的增加, HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料的杨氏模量逐渐增大。

就烧结态的 HA 陶瓷而言, 其杨氏模量与孔隙率 V_P 之间的经验关系式可表达如下^[14]:

$$E_{\text{HA}} = 117(1 - 2.01V_P) \quad (1)$$

式中, 117 为 HA 的杨氏模量理论值 117GPa。

316L 纤维的理论杨氏模量为 196GPa, 因此, HA/316L 纤维复合材料的杨氏模量即可根据混合法则计算其理论值, 计算式如下:

$$E_{\text{HA}/316\text{L}} = E_{316\text{L}}V_{316\text{L}} + E_{\text{HA}}V_{\text{HA}} \quad (2)$$

即

$$E_{\text{HA}/316\text{L}} = 196V_{316\text{L}} + [117(1 - 2.01V_P)](1 - V_{316\text{L}}) \quad (3)$$

计算结果与实验测得结果的对比如表 2 所示。

从表 2 可知, 复合材料弹性模量的实验值与理论值相比, 呈非规律变化。尽管如此, 复合材料的杨氏模量为 104.1~128.5GPa, 这个值比人体骨的杨氏模

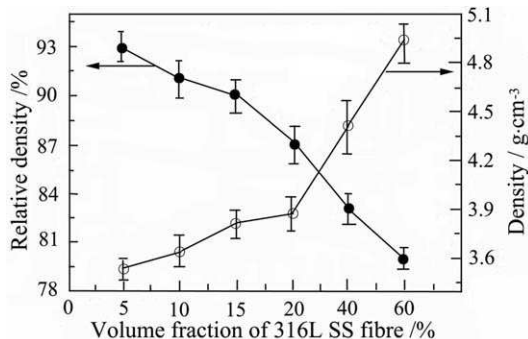


图 2 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料中相对密度和密度与 316L 含量的关系曲线

Fig. 2 Relationship of density and relative density with volume fraction of 316L fibre in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites

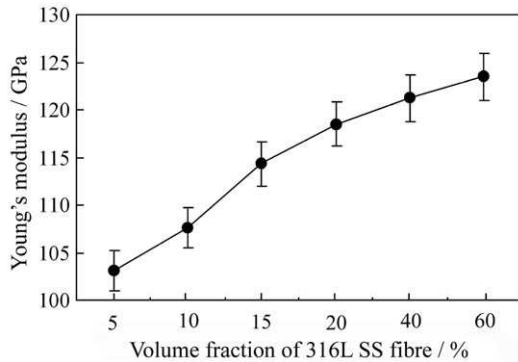


图3 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料中杨氏模量与 316L 含量的关系曲线

Fig. 3 Relationship of Young's modulus with volume fraction of 316L fibre in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites

表2 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料中杨氏模量实验值与理论值的对比

Table 2 Young's modulus comparison between experimental and theoretical value in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites

Biocomposite	Experimental value/GPa	Theoretical value/GPa
HSZ1	104.3	103.12
HSZ2	107.4	105.87
HSZ3	114.7	108.96
HSZ4	117.8	104.72
HSZ5	122.7	123.33
HSZ6	128.5	145.68

量(7~25GPa)大得多,但比 ZrO₂(210GPa)或 Al₂O₃(380GPa)惰性生物陶瓷要小得多,因此,由高弹性模量导致的“应力遮蔽”问题能得到改善,从而使植入物/骨界面的恶化问题得以缓和。

HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料的断裂韧性为 4.68~6.11 MPa·m^{1/2}(如图4所示),较纯 HA 的断裂韧性(0.6~1 MPa·m^{1/2})大得多,同时又与人体骨的断裂韧性(2~12 MPa·m^{1/2})相近,因此,复合材料作为植入物植入人体后的力学性能就可以得到保证。此外,含 20vol% 316L 纤维的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料较含 40vol%、60vol% 纤维的复合材料含有更多的 HA,因此更能满足复合材料生物活性的要求。而含 20vol% 316L 纤维的复合材料的相对密度为 87.1%,其较高的孔隙率有助于骨组织沿孔隙长入,从而可改善材料与骨组织之间的界面结合状况。即含 20vol% 316L 纤维的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料的综合力学性能最佳,其抗弯强度、杨氏模量、断裂韧性和相对密度

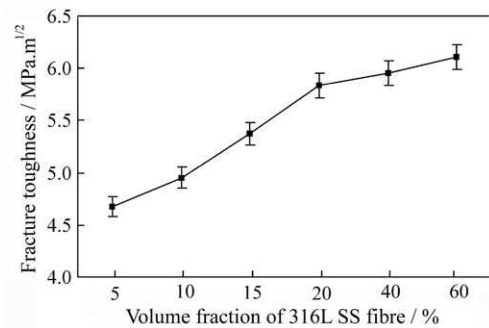


图4 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料中断裂韧性与 316L 含量关系图

Fig. 4 Relationship of fracture toughness with volume fraction of 316L fibre in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites

分别为 140.1MPa、117.8GPa、5.81 MPa·m^{1/2} 和 87.1%。

3.4 纤维含量对复合材料微观结构的影响

HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物材料的金相微观结构如图5所示。由图可知,复合材料中的不同体积分数导致不同的金相组织,并且金相组织随体积分数有规律地变化。作为增韧相的 316L 纤维在复合材料中呈无序、均匀分布状态,且与基体接触良好,交叉分布的纤维网络对裂纹扩展起到抑制作用。从总体上而言,两相融合程度较高,没有出现明显的裂纹或孔隙,因此推断基体和纤维之间存在很强的物理粘附力。

图6为某根纤维与基体结合界面不同放大倍数的扫描电镜照片,由此可更清晰地看到,316L 纤维包裹于 HA(ZrO₂) 基体中,两者结合紧密,界面平整,316L 纤维与 HA(ZrO₂) 基体紧紧地咬合在一起。

对图6(b)中 a、b 点进行微区成分分析,结果如图7(a)、7(b)所示。结果表明,a 点的主要成分为 Ca、P、Zr,但出现相当微量的 Fe,表明在烧结中基体部位发生了微量的 Fe 原子扩散;b 点的主要成分为 Fe、Cr、Ni,表明此处为 316L 纤维,但未出现 Ca、P 的元素峰,表明在 316L 中不发生基体 Ca、P 元素的扩散。此研究结果与 HA/316L 粉末复合材料的研究结果不同^[15,16],在 HA/316L 粉末复合材料中同时发生 316L 粉末与基体 HA 的相互扩散,且扩散的量较大。

3.5 纤维含量对复合材料断裂性能的影响

HA-ZrO₂(CaO)/316L 生物复合材料抗弯试样断口形貌如图8所示,复合材料的 316L 纤维分布均匀,并且纤维束中的基体渗透性好。

断口形貌特征的不同意味着材料在断裂过程中消耗能量方式的不同。(a)断口断裂面较整齐,

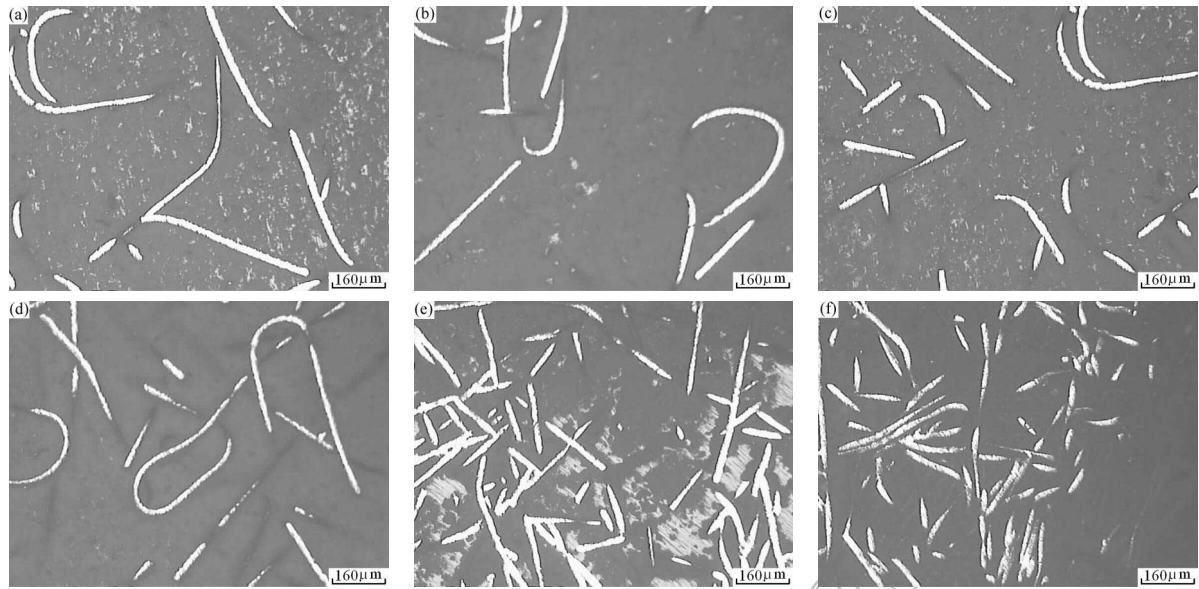


图 5 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料中的金相组织

Fig. 5 Metallurgical tissue in HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre biocomposites with different volume fraction of 316L fiber

(a) 5vol%; (b) 10vol%; (c) 15vol%; (d) 20vol%; (e) 40vol%; (f) 60vol%

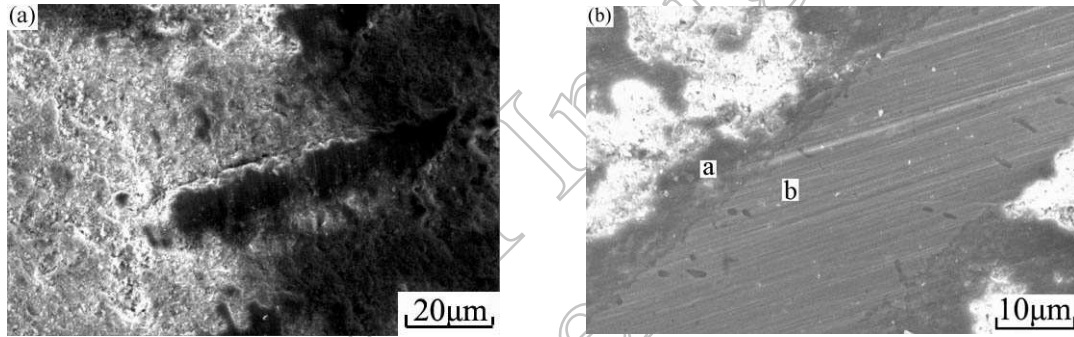


图 6 生物复合材料中 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维界面结合状况图像

Fig. 6 SEM images of HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre composite with 20vol% 316L fibre

(a) Low magnification; (b) High magnification

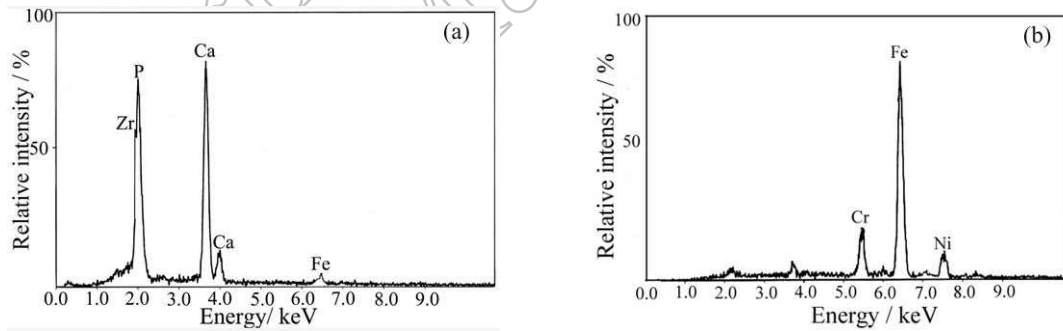


图 7 含 20vol% 316L 纤维的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料微区成分分析

Fig. 7 EDXA spectra of HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre composite with 20vol% 316L fibre

受载破坏时纤维不易拔出基体, 而与基体一起断裂, 能量消耗方式主要是基体和纤维的断裂能, 脆性断裂的特征比较明显, 断裂形式可以认为是脆性断裂. (b)、(c)、(d) 是阶梯型断口, 基体与纤维之间界面解离, 基体发生多处断裂, 纤维亦发生断裂, 能量消耗区域不再局限于断裂面断口周围, 而是扩展到整个样品, 纤维与基体之间存在大

量不连续的裂缝, 断口中有大量纤维拔出及拔出后留下的孔洞, 表明纤维与界面粘结适当, 经历了脱粘、桥联等摩擦作用而消耗能量, 复合材料被强化, 因此, 断裂强度要比图 8(a) 类大得多, 断裂形式表现为韧性断裂, 且韧性程度随图 (b)、(c)、(d) 依次增强^[13]. 复合材料断口处普遍的纤维拔出亦表明 316L 纤维的增韧特性.

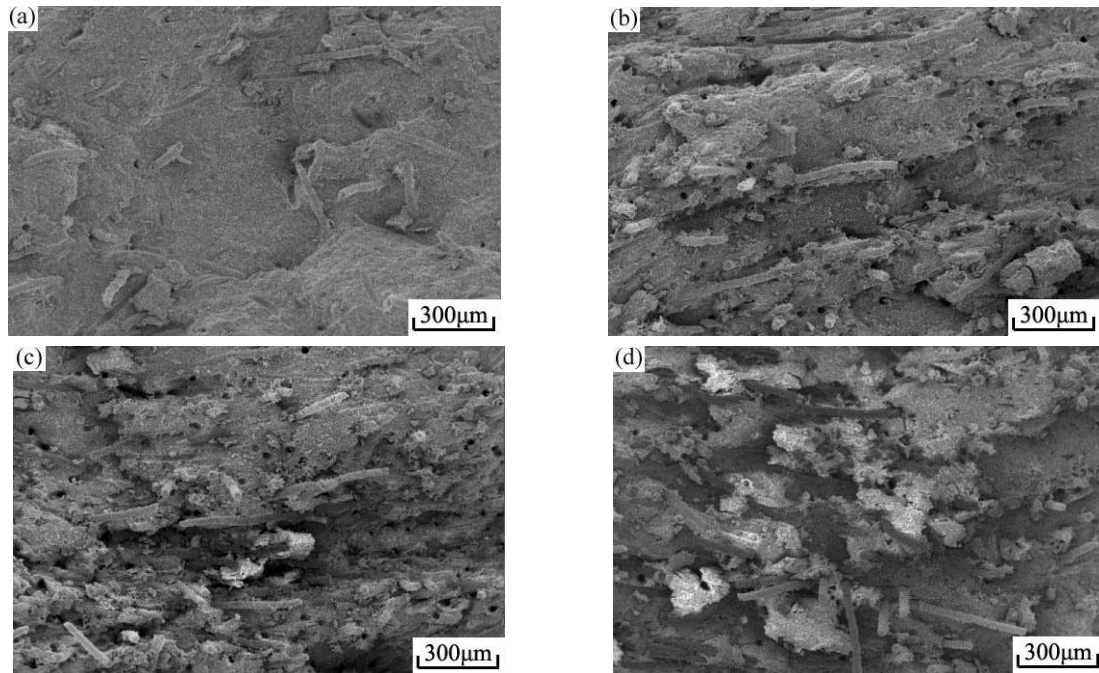


图 8 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维生物复合材料断口形貌扫描电镜照片
 Fig. 8 SEM images of fracture surface for HA-ZrO₂(CaO)/316L fibre composites
 with different volume fraction of 316L fibre
 (a) 5vol%; (b) 10vol%; (c) 20vol%; (d) 40vol%

4 结论

1. HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合生物材料抗弯强度随 316L 纤维直径和长度减小而增大, 且纤维长度对抗弯强度的影响略大于纤维直径的影响. 含 20vol%316L 纤维的 HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料的综合力学性能最佳, 其抗弯强度、杨氏模量、断裂韧性和相对密度分别为 140.1MPa、117.8GPa、5.81 MPa·m^{1/2} 和 87.1%.

2. 复合材料微观组织随 HA 粉末和 316L 纤维成分的变化呈规律性变化, 没有出现明显的裂纹或孔隙, HA 和 316L 纤维结合紧密, 产生较强的物理附着力.

3. HA-ZrO₂(CaO)/316L 纤维复合材料基体中发生微量的 Fe 元素扩散, 但在 316L 纤维中不发生基体 Ca、P 元素的扩散.

4. 含 5%316L 纤维复合材料表现为脆性断裂, 而含 10%、20%、40%316L 纤维复合材料均表现为韧性断裂, 且韧性程度随 316L 纤维含量的增加依次增强.

参考文献

- [1] 吴凡, 杨维东, 雷德林, 等. 解放军医学杂志, 2001, **26** (4): 246–248.
- [2] Okada S, Kashino T, Kin Y, *et al.* *Journal of Materials Science Letters*, 2002, **21** (12): 971–973.
- [3] Reclaru L, Lerb R, Eschler P Y, *et al.* *Biomaterials*, 2001, **22** (3): 269–279.
- [4] 邹俭鹏, 阮建明, 黄伯云, 等 (ZOU Jian-Peng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1181–1188.
- [5] Sumita M, Hanawa T, Teoh S H. *Materials Science and Engineering C*, 2004, **24** (6): 753–760.
- [6] Asaoka K, Kon M. *Materials Science Forum*, 2003, **432** (4): 3079–3084.
- [7] Henriques V A R, da Silva C R M. *Key Engineering Materials*, 2001, **189**: 443–448.
- [8] Niinomi M. *Biomaterials*, 2003, **24** (16): 2673–2683.
- [9] Prabhu A, Shelburne C E, Gibbons D F. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, **42** (4): 655–663.
- [10] Escobedo J, Mendez J, Cortes D, *et al.* *Materials & Design*, 1996, **17** (2): 79–83.
- [11] 邹俭鹏, 阮建明, 黄伯云, 等. 复合材料学报, 2005, **22** (5): 39–46.
- [12] Cottrell A H. *Proc Roy Soc.*, 1964, **A282**: 2–9.
- [13] 邹俭鹏. HA/316L 不锈钢生物功能梯度材料研究. 中南大学博士学位论文, 2005.
- [14] Zhang X, Gubbels G H A, Terpstra R, *et al.* *Journal of Materials Science*, 1997, **32**: 235–243.
- [15] Zou J P, Ruan J M, Huang B Y, *et al.* *Journal of Central South University of Technology*, 2004, **11** (2): 113–118.
- [16] Knepper M, Milthorpe B K. *Journal of materials Science: Materials in Medicine*, 1998, **9**: 589–596.