

碳纳米管对羟基磷灰石基复合材料力学性能的影响

肖镇昆 吴 磊 米 饶 方 晴 宋小兰 卢晓英* 翁 杰
(西南交通大学材料学院材料先进技术教育部重点实验室,成都 610031)

摘要: 将力学性能优良的碳纳米管(CNTs)与羟基磷灰石(HA)生物陶瓷相复合,发展 CNTs/HA 复合材料来应用于骨组织修复领域,有望解决 HA 生物陶瓷力学性能的不足。通过 3 种不同的制备方法,即通过表面活性剂将 CNTs 分散在 HA 基体中、通过酸碱中和反应将 CNTs 与 HA 共沉淀以及通过体外浸泡在 CNTs 上矿化生长 HA 等方法来获得 CNTs/HA 复合材料。深入研究 CNTs 的表面结构和分散状态对 CNTs/HA 复合材料力学性能的影响。结果表明,CNTs 的添加改变了 HA 的脆性,导致复合材料抗压力学性能得到提高。但是,由于复合材料制备方法的不同,导致 CNTs 在 HA 基体中的分散状态、表面结构的完整性以及与 HA 的界面结合情况不同,导致其抗压力学性能不同。其中,通过表面活性剂将 CNTs 分散在 HA 基体中而获得复合材料的抗压力学性能表现最好,而 CNTs 与 HA 通过共沉淀法所获得复合材料的抗压力学性能表现最差。

关键词: 羟基磷灰石; 碳纳米管; 复合材料; 力学性能

中图分类号: O613.71; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0114-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.036

Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes/Hydroxyapatite Composites

XIAO Zhen-Kun WU Lei MI Rao FANG Qing SONG Xiao-Lan LU Xiao-Ying* WENG Jie

(Key Lab of Advanced Materials Technology of Ministry of Education,

School of Material Science & Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In order to overcome the brittleness of hydroxyapatite (HA) bioceramics, it is suggested to be an efficient approach to fabricate carbon nanotubes (CNTs)/HA composites by compounding CNTs with HA for the clinic applications in bone tissue engineering. CNTs/HA composites had been fabricated by three different methods, that was CNTs dispersing into HA with the addition of surfactant, CNTs coprecipitating with HA via an acid-base reaction, and HA growing on CNTs by a mineralization approach. The results showed that CNTs/HA composites exhibited a certain plastic deformation under the compress load condition and the compressive mechanical properties had been increased owing to the existence of CNTs in these composites. For the uniform distribution and network array of CNTs with slightly damaged structure in HA matrix and good interfacial bonding between CNTs and HA, CNTs/HA composites prepared by CNTs dispersing into HA with the addition of surfactant have the best compressive mechanical properties. However, CNTs/HA composites prepared by CNTs coprecipitating with HA via an acid-base reaction have the worst compressive mechanical properties for the uneven distribution and aggregating array of CNTs with greatly damaged structure in HA matrix.

Key words: hydroxyapatite; carbon nanotubes; composite; mechanical property

收稿日期: 2014-07-23。收修改稿日期: 2014-10-30。

973 项目(No.2012CB933602)、国家自然科学基金(No.51172188)、西南交通大学国创项目(No.201410613005)、工程实践项目(No.ZD201314014)资助。

*通讯联系人。E-mail: luxy2005@swjtu.cn

0 引言

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)与自然骨的无机成分相似,具有良好生物相容性、骨引导性和骨诱导性^[1-3],是公认的最有希望的骨组织修复材料,被广泛用于骨缺损修复^[4]。然而由于其脆性较大、易断裂等不足,极大限制其在骨组织工程中的临床应用^[5]。控制 HA 晶粒尺寸^[6]或添加增强相^[7]可改善其力学性能不足。碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)自 1991 年发现以后^[8],由于其独特的物理化学性质,如优良的导电性能^[9]、良好的吸附能力^[10]和较强的微波吸收能力^[11]等,引起极大关注,并在众多领域得到广泛应用^[12-15]。同时, CNTs 具有相当高的弹性模量和抗压强度且密度较小^[16],被视为一种理想的增强材料^[17]。因此,将 CNTs 与 HA 相复合,发展 CNTs/HA 复合材料,已成为骨生物材料的研究热点。

目前, CNTs/HA 复合材料的不同制备方法已有报道^[18-21],但均侧重于对该复合材料的制备及结构的表征,而对其力学性能的研究报道较少。对于 CNTs/HA 复合材料力学性能影响因素的研究,文献中大多只考虑 CNTs 含量对 CNTs/HA 复合材料的影响^[20-21],而忽视 CNTs 在基体中的状态对复合材料性能的影响。因此,本文采用 3 种不同的制备方式,即通过表面活性剂将 CNTs 均匀分散进 HA、通过酸

碱中和反应让 CNTs 与 HA 共沉淀以及通过体外浸泡在 CNTs 上矿化生长 HA, 分别制备 CNTs/HA 复合材料。深入探讨了不同制备方法下复合材料的微观结构与力学性能之间的关系, 重点研究 CNTs 在 HA 基体中的分散性、结构完整性以及 CNTs 与 HA 二者之间的界面作用对复合材料力学性能的影响。目前尚未见相关文献对此工作进行报道。

1 实验部分

1.1 试剂

CNTs(纯度>95%, 平均管径 50 nm, 管长 10~20 μm)购自中国科学院成都有机化学有限公司; HA(平均粒度 200 nm) 购自南京海泰纳米材料有限公司; 硅烷偶联剂 KH-792、浓硝酸、无水乙醇、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、氨水均为分析纯, 购自四川成都市科龙化工试剂厂。

1.2 CNTs/HA 复合粉体的制备

CNTs/HA 复合粉体分别采用 3 种不同方法来制备。方法一为通过表面活性剂 KH-792 将 CNTs 分散进 HA 而获得 CNTs/HA 复合材料(简称 K 法), 方法二为通过酸碱中和反应将 CNTs 与 HA 共沉淀而获得 CNTs/HA 复合材料(简称 C 法), 方法三为通过体外浸泡在 CNTs 上矿化生长 HA 而获得 CNTs/HA 复合材料(简称 J 法)。具体制备流程如图 1 所

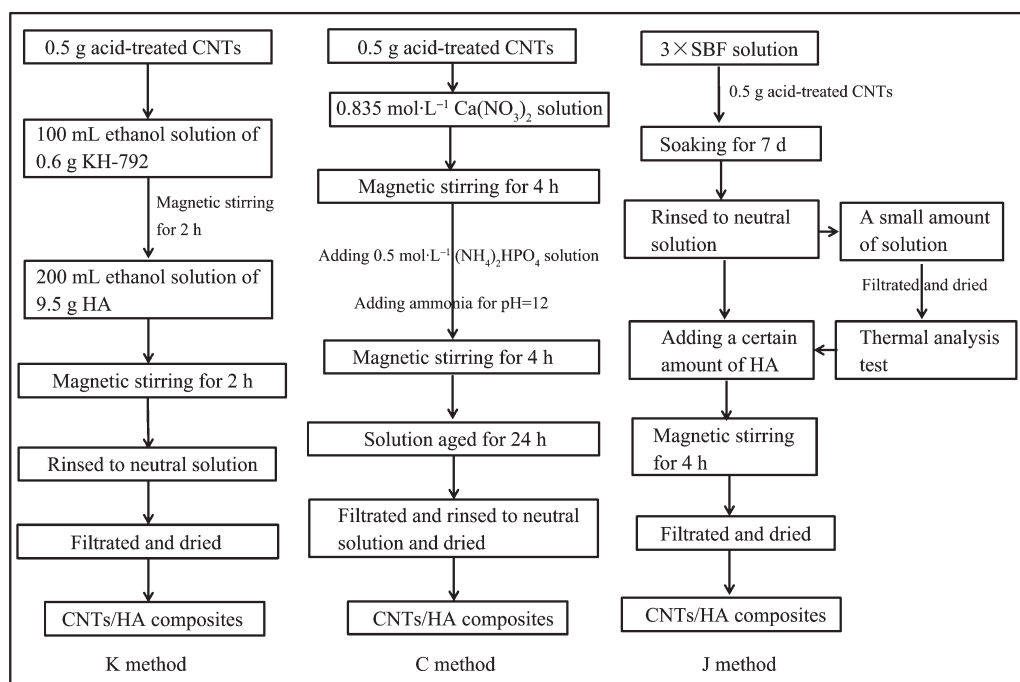


图 1 CNTs/HA 复合材料的制备流程图

Fig.1 Flowchart of preparation of CNTs / HA composites

示。对于复合材料制备中 CNTs 的添加量,文献报道大多集中在 2wt%~10wt% 的添加量^[20-23],因此本文采用在复合材料中添加 CNTs 含量为 5wt%。为保证 CNTs 在复合材料中的良好分散性,实验均采用强酸氧化处理^[24-25]来改变 CNTs 表面 π 电子,引入功能性含氧官能团,进而保证其在基体中的良好分散性。

其中,实验中 CNTs 的酸化处理均按照文献^[25]的方法进行。大致过程为:将 1 g CNTs 加入到 100 mL 浓硝酸中,在 120 °C 的油浴锅中搅拌处理 4 h,过滤,用蒸馏水反复漂洗至中性,干燥备用。在制备 K 法中,整个反应过程控制温度为 80 °C;KH-792 用量为 $m_{\text{KH-792}}/(m_{\text{HA}}+m_{\text{CNTs}})$ 为 6%。制备 C 法中, $n_{\text{C}}/n_{\text{P}}=1.67$ 。制备 J 法中,SBF 的配方参见文献^[26]且隔天换液;HA 粉末用量则是根据矿化粉末的热分析结果来确定,目的为保证 CNTs 在复合粉末中的含量为 5wt%。在 3 种制备方法中,样品均用蒸馏水和无水乙醇反复漂洗至中性,最后在 60 °C 下干燥备用。

1.3 CNTs/HA 多孔复合支架的制备

将所得的 3 种 CNTs/HA 复合粉末,按照文献^[26]采用添加致孔剂的方法来制备多孔支架 (ϕ 6 mm $\times$ 13 mm)。将支架样品置于真空烧结炉 (德国 VMK-1800-special) 中,以 2 °C $\cdot$ min⁻¹ 的升温速度从室温开始,升至 1 000 °C 时,保温 2 h,随炉冷却,待冷却后将样品取出备用。同时,以纯 HA 粉末为原料,按照相同工艺制备多孔 HA 为对照样品。实验中通过添加致孔剂的用量来保证所有支架的孔隙率为 50%~55%。

1.4 复合材料的检测与表征

采用傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Nicolet-5700)、X 射线衍射分析仪 (XRD, 荷兰 X'Pert Pro MPD) 对所得复合材料的结构进行分析。其中,FT-IR 采用 KBr 压片法,XRD 工作条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,管压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$;并用扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI Quanta 200)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, 日本 JEOL 4000EX) 对复合材料的显微结构进行检测。同时用万能试验机 (英国 Instron-5567) 对 CNTs/HA 多孔支架进行力学性能的检测,压头速度 5 mm $\cdot$ min⁻¹。

2 结果与讨论

用 K 法制备 CNTs/HA 复合材料时,为检测表

面活性剂 KH-792 是否同时桥连上 CNTs 和 HA,实验中进行 FT-IR 的检测,其结果如图 2 所示。

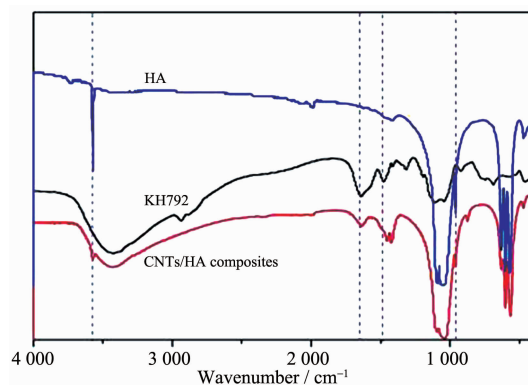


图 2 K 法制备 CNTs/HA 复合材料的 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR spectra of CNTs/HA composites prepared by K method

由图可知,除去 565~570 cm⁻¹、1 090~1 106 cm⁻¹ 处为 PO₄³⁻ 的吸收峰外,复合材料的 FT-IR 图谱在 3 450~3 560 cm⁻¹ 处还出现更宽吸收峰带。这除了硅烷水解后生成硅醇所带的 O-H 伸缩振动峰外,还包含 KH-792 所引入的 -NH₂ 的伸缩振动峰 (3 385~3 125 cm⁻¹ 处)。同时,还在 952 cm⁻¹ 处出现 -Si-O-P 基团的吸收峰。复合材料中 -Si-O-P 基团的存在,证明 KH-792 与 HA 发生化学键合作用。主要是由于 KH-792 溶于乙醇溶液后发生水解生成 Si-OH,可与 HA 的 PO₄³⁻ 作用,形成稳定的 -Si-O-P 键。并且通过内标法发现位于 1 640 cm⁻¹ 处 -NH₂ 吸收峰的吸收强度减弱,以及吸收峰的位置发生红移,说明 KH-792 上的部分 -NH₂ 与 CNTs 上的 -COOH 发生化学作用,从而将 HA 与 CNTs 连接在一起,起到桥梁剂的效果。同时,在 3 578 cm⁻¹ 处,HA 上的 -OH 吸收峰减小变弱,并出现蓝移现象,说明 HA 上的 -OH 参与反应,可能与酸化 CNTs 上的 -COOH 基团发生反应,形成较强的化学键合作用,进而使得 CNTs 与 HA 的界面结合更为紧密。通过以上分析可以证明 KH-792 的使用,可与 CNTs 和 HA 分别结合,起到桥梁剂的效果。

3 种 CNTs/HA 多孔支架的应力-应变曲线如图 3 所示。由图可知,对于对照样品 HA 支架的应力-应变曲线来说 (图 3a),当施加压缩应力载荷时,支架受压产生形变,多孔孔隙结构变形吸收能量,当进一步压缩达到极限压缩应力时,表面较脆的 HA 支架将产生微裂纹,使 HA 结构完全破坏,表现出较大的脆性。而对其它 3 种 CNTs/HA 多孔复合支架

来说,则表现出不同于对照样品 HA 支架的应力-应变行为,整体呈现出一定的塑性变形行为。当施加压缩应力达到极限时,支架中产生的微裂纹将被 CNTs 阻止,它能以银纹和剪切带的方式吸收复合材料中微裂纹的扩展功,阻止裂纹的产生和材料破坏,使得该复合材料表现出较大的韧性来。尤其是用 J 法制备的 CNTs/HA 复合支架,在极限压缩应力条件下,出现典型的压缩应力平台,其应变达到 11% 左右(图 3d)。由于 3 种 CNTs/HA 复合支架材料的制备方法不同,CNTs 在 HA 基体中的存在状态以及与 HA 的界面结合均不同,因此在 3 种复合支架中 CNTs 表现出不同的增韧效果。

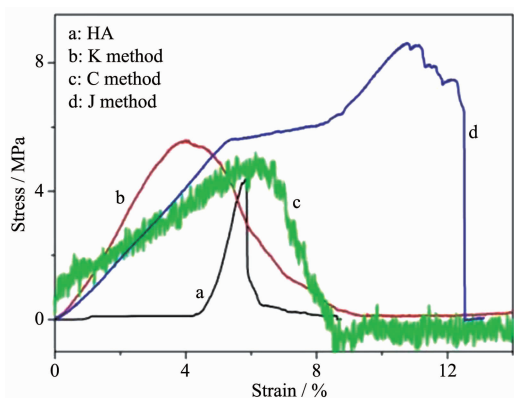


图 3 CNTs/HA 多孔复合支架的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of porous CNTs/HA composites scaffolds

图 4 为 3 种不同制备方法下获得 CNTs/HA 多孔支架的抗压强度和杨氏模量。由图可知,由于复合支架中 CNTs 的存在,其表现出明显的“增强”效应,使得 3 种 CNTs/HA 复合支架的抗压强度均高于对照样品多孔 HA 的抗压强度,能与人体松质骨的抗压强度相当(2~12 MPa)^[27]。其中,抗压强度最高的是 J 法所制备的 CNTs/HA 多孔材料,其抗压强度为纯 HA 支架抗压强度的 1.3 倍。而抗压强度最差的是以 C 法所制备的 CNTs/HA 多孔材料,其抗压强度仅为纯 HA 支架抗压强度的 1.1 倍。从压缩弹性模量来看,虽然 HA 在压缩载荷条件下,其多孔结构能在一定程度上吸收压缩能量,但是无法彻底改变 HA 材料的脆性本质,因此认为对照样品纯 HA 材料没有韧性,其杨氏模量为零。而对于 CNTs/HA 多孔材料来说,由于中空纳米管状 CNTs 的存在,其高的强度和模量使得在裂纹发生时,为裂纹进一步的扩展设置较高的势垒,减少应力在一些区域高度集中,使裂纹方向发生部分偏转,阻止裂纹

进一步扩展,进而提高复合材料的韧性和强度。由于 CNTs 在 HA 中的存在状态及与 HA 的界面结合状态不同,导致 3 种 CNTs/HA 多孔材料的抗压强度和杨氏模量不同。其中以 K 法所获得的复合材料的力学性能表现最好,其平均抗压强度为(5.6±0.21) MPa,平均杨氏模量为(148.6±3.84) MPa。以 C 法获得的复合材料的抗压强度和杨氏模量表现最差。这可能是由于制备方法中 CNTs 的酸处理和长时间搅拌导致复合材料中 CNTs 的管状结构及管长受到较大损害,CNTs 在 HA 中的团聚以及与 HA 的界面结合不牢固所致。

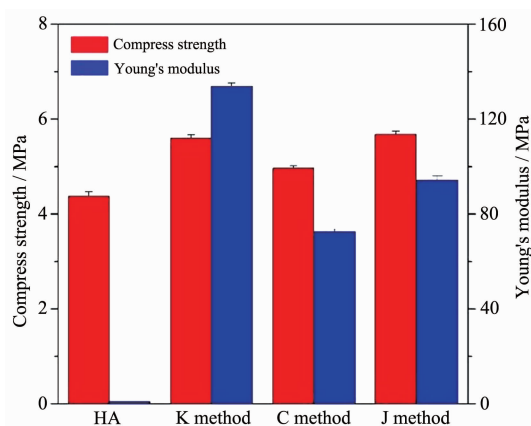


图 4 CNTs/HA 多孔复合支架的抗压强度和杨氏模量

Fig.4 Compress strength and Young's modulus of porous CNTs/HA composites scaffolds

为分析 3 种 CNTs/HA 复合材料力学性能差异性的影响因素,实验中对 3 种复合材料进行物相分析,结果如图 5 所示。由图可知,在不同制备方法下所得复合材料的物相组成大致相同,主要由 CNTs

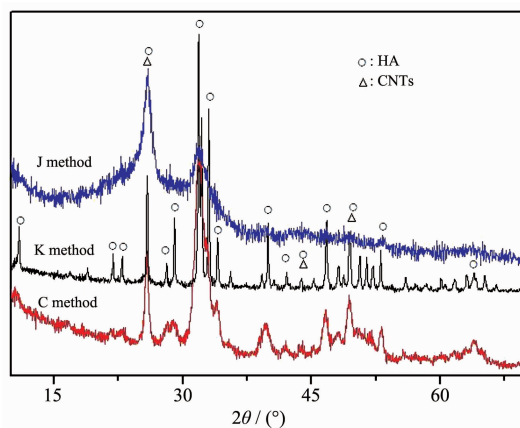


图 5 3 种制备方法所获得的 CNTs/HA 复合材料的 XRD 图

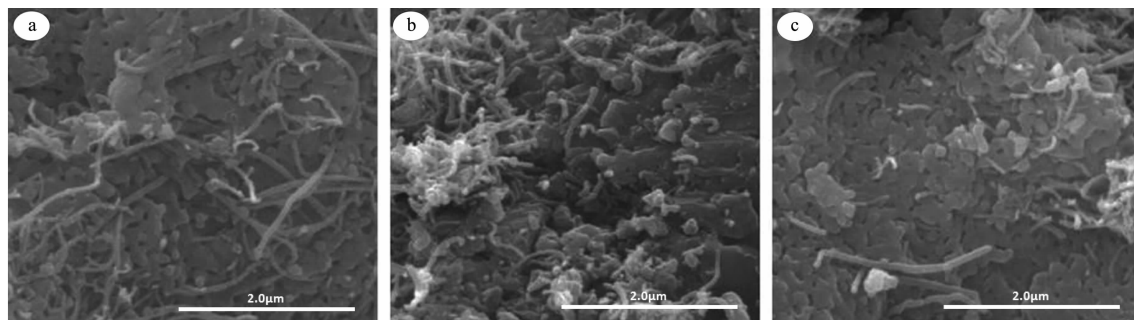
Fig.5 XRD patterns of CNTs/HA composites prepared by three different methods

和 HA 晶体组成,说明制备方法的的不同并不影响复合材料的物相组成。并且还可看出,在 C 法和 J 法所制备的 CNTs/HA 复合材料中,HA 晶体在 2θ 为 32° 处的三大主基衍射峰已络合成为一个大的衍射吸收峰,说明复合材料中 HA 的结晶度较低,晶体尺寸较小。而 K 法所制备的 CNTs/HA 复合材料中,HA 的特征衍射峰较尖锐,说明复合材料中 HA 的结晶度较高,晶体尺寸较大。通过谢乐公式^[28]的计算,发现 3 种复合材料中 HA 晶体尺寸均在纳米级。结合图 4 复合材料的抗压力学性能来看,由于 K 法所得复合材料中 HA 的结晶度要高于其它 2 种方法,因此其抗压力学性能优于 C 法和 J 法所得复合材料。

为深入分析 3 种 CNTs/HA 复合材料力学性能的差异,实验中对复合支架的断面进行 SEM 观察,其结果如图 6 所示。由图 6a 可知,在 K 法所制的 CNTs/HA 多孔支架中,由于 KH-792 表面活性剂的使用,CNTs 与 HA 基体之间的界面相容性好。CNTs 管长的损坏程度较小,长为 $6\sim 15\ \mu\text{m}$ 的 CNTs 呈舒展态,均匀地嵌在 HA 基体中。并且 CNTs 在 HA 基体中呈现出网状排列,即有垂直于应力方向的 CNTs,也有与应力方向一致的 CNTs。因此,当有压缩载荷出现时,它能承担大部分的外加应力,而且在断裂过程中以“拔出功”的形式来消耗能量,起到有效提高断裂能的效果^[29]。因此,对整个复合材料来说,CNTs 表现出既增强又增韧的效果,使得其抗压强度和抗压弹性模量均较高。而用 C 法制备的 CNTs/HA 多孔支架中,如图 6b 所示,CNTs 与 HA 基体之间的界面相容性较差。CNTs 在 HA 基体中团聚分布,且 CNTs 的管长多数已被破坏,形成长约 $1\ \mu\text{m}$ 的短 CNTs。并且这些短 CNTs 在 HA 基体中主要与外应力方向垂直排列,即与复合支架中产生

裂纹的扩展方向一致,因此 CNTs 对该复合材料力学性能的提高有限^[27]。而用 J 法所制备的 CNTs/HA 多孔支架(图 6c)中,CNTs 与 HA 基体之间的界面相容性较好,CNTs 被 HA 陶瓷包裹,露出断头,HA 颗粒间连接紧密。CNTs 管长受到一定的破坏,形成长约 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的短 CNTs。当复合支架受到压缩载荷时,由于短 CNTs 的存在,使得 HA 基体抗压缩能力得到提高。当压力进一步增加,达到 HA 基体的断裂强度值时,全部载荷将转移到短 CNTs 上。由于 CNTs 与 HA 间主要以离子键的方式作用,界面结合作用力不强,使得 CNTs 转移应力的能力有限,以及在断裂过程中以“拔出功”的形式来消耗能量较高,因此对整个复合多孔支架韧性的增加有限。

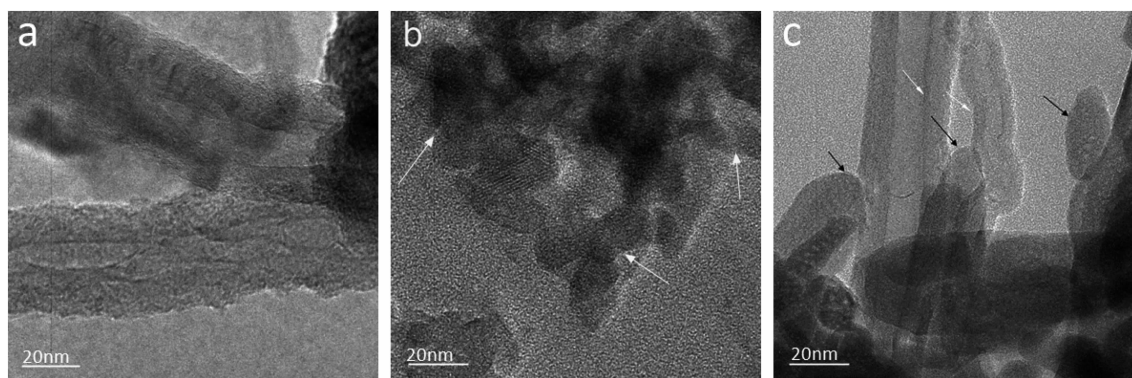
图 7 为 3 种复合方式制备的 CNTs/HA 复合材料的 HRTEM 图。从图 7a 中可看出,K 法所制备的 CNTs/HA 材料中,CNTs 的管壁不够光滑,管壁上的石墨层显示出一定的破坏,这主要与 CNTs 的酸化处理有关^[30]。同时 HA 晶体镶嵌沉积在 CNTs 的管壁上,二者的晶格界限不明显,说明 HA 和 CNTs 之间的化学作用很紧密。在 C 法制备的 CNTs/HA 材料中,因为长时间的搅拌以及强酸处理,使得 CNTs 的管长被严重削短,且 CNTs 管壁受到严重破坏,管壁极不光滑,管壁表面出现较多凹陷的地方(如图 7b 中白色箭头所示)。并且 HA 晶体在 CNTs 管壁的局部区域沉积生长,沉积生长界面处的二者晶格界限不太明显,说明 CNTs 和 HA 二者之间存在较强的化学作用,与 Meng 等的研究结果一致^[31]。用 J 法所制备的 CNTs/HA 材料中,CNTs 的管壁不光滑,管壁局部区域出现一定程度的损害(如图 7c 中白色箭头所示)。同时还观察到沉积在 CNTs 管壁上的 HA 晶体,总是出现在 CNTs 管壁的受损区域(如图 7c 中黑色箭头所示)。在该区域处,CNTs 和 HA 二者之



K method (a), C method (b) and J method (c)

图 6 3 种 CNTs/HA 多孔复合支架的断面 SEM 图

Fig.6 Cross-section SEM images of CNTs/HA composites scaffolds



K method (a), C method (b) and J method (c)

图 7 3 种 CNTs/HA 复合材料的 HRTEM 图

Fig.7 HRTEM photos of CNTs / HA composites

间的晶格界限较为明显,说明 HA 和 CNTs 之间的作用力较弱,二者主要以离子键的方式发生化学作用^[32]。结合以上分析,3 种制备方法对复合材料中 CNTs 结构的完整性都具有一定的破坏,主要表现在对 CNTs 的管壁和管长上的破坏。结合 SEM 观察结果可知,K 法对复合材料中 CNTs 完整结构的破坏性最小,而 C 法对复合材料中 CNTs 完整结构的破坏性最大。正是由于 K 法所得复合材料中 CNTs 完整结构的破坏最小,且有着 KH-792 良好的桥连作用,使得 CNTs 在 HA 中分散均匀,二者的界面相容性在三者中最好,才导致其抗压力学性能表现最好。

3 结 论

(1) 通过3 种不同的制备方法,成功的制备出 CNTs/HA 复合材料;

(2) 3 种不同制备方法下的 CNTs/HA 多孔支架,由于 CNTs 的存在,在压缩应力下表现出一定的塑性性能,其抗压力学性能均优于纯 HA 多孔支架的抗压力学性能;

(3) 不同的制备方法对 CNTs/HA 多孔支架的抗压力学性能的影响不同。其中 K 法所制备的复合支架的抗压力学性能最佳,而 C 法所制备的复合支架的抗压力学性能最差;

(4) 不同的制备方法并不影响 CNTs/HA 复合材料的主要物相组成,但是对其显微结构尤其是对 CNTs 的分散性、结构完整性以及与 HA 的界面相容性影响较大。其中采用 K 法所制备的 CNTs/HA 复合材料中,CNTs 能在 HA 中均匀分散,CNTs 完整结构的破损较小,且与 HA 的界面相容性较好。

参考文献:

- [1] Yuan H, Li Y, De Bruijn J D, et al. *Biomaterials*, **2000**,**21** (12):1283-1290
- [2] Chang B S, Hong K S, Youn H J, et al. *Biomaterials*, **2000**, **21**(12):1291-1298
- [3] Sous M, Bareille R, Rouais F, et al. *Biomaterials*, **1998**,**19** (23):2147-2153
- [4] LIU Cui-Lian(刘翠莲), TANG Rui-Kang(唐睿康). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(1):1-9
- [5] Ruys A J, Wei M, Sorrell C C, et al. *Biomaterials*, **1995**,**16** (5):409-415
- [6] Wang J, Shaw L L. *Biomaterials*, **2009**,**30**(34):6565-6572
- [7] Silva V V, Domingues R Z, Lameiras F S. *Compos. Sci. Technol.*, **2001**,**61**(2):301-310
- [8] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**(6348):56-58
- [9] Odom T W, Huang J L, Kim P, et al. *Nature*, **1998**,**391**(6662):62-64
- [10] Inoue S, Ichikuni N, Suzuki T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(24):4689-4692
- [11] Che R, Peng L M, Duan X F, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(5):401-405
- [12] XU Hua-Ming(徐化明), LI Dan(李聘), LIANG Ji(梁吉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(9):1353-1356
- [13] Jiang Q, Qu M Z, Zhou G M, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**57**(4):988-991
- [14] Chiu H Y, Hung P, Postma H W C, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(12):4342-4346
- [15] LI Hao-Peng(李浩鹏), ZHANG Xiao-Yan(张晓艳), CUI Xiao-Li(崔晓莉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(11):1935-1938
- [16] Yakobson B, Avouris P. *Mechanical Properties of Carbon*

- Nanotubes*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, **2001**:287-327
- [17]Curtin W A, Sheldon B W. *Mater. Today*, **2004**,**7**(11):44-49
- [18]SUN Kang-Ning(孙康宁), LI Ai-Min(李爱民), YIN Yan-Sheng(尹衍升), et al. *Chinese J. Biomed. Eng.*(中国生物医学工程学报), **2004**,**23**(6):573-578
- [19]LU Zhi-Hua(卢志华), SUN Kang-Ning(孙康宁), ZHAO Zhong-Fan(赵中帆). *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2007**,**35**(2):212-217
- [20]PU Hui(蒲辉), LI Jun(李钧), LI Xiao-Li(李晓莉), et al. *J. Clin. Rehabil. Tissue Eng. Research*(中国组织工程研究与临床康复), **2011**,**15**(38):7109-7112
- [21]Osorio A G, dos Santos L A, Bergmann C P. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2011**,**27**:58-63
- [22]Wang J, Kou H, Liu X J. *Ceram. Int.*, **2007**,**33**(5):719-722
- [23]An J W, You D H, Lim D S. *Wear*, **2003**,**255**(1):677-681
- [24]Hamon M A, Hu H, Bhowmik P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**347**(1):8-12
- [25]Rosca I D, Watari F, Uo M, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(15):3124-3131
- [26]LU Xiao-Ying(卢晓英). *Thesis for the Masterate of Sichuan University*(四川大学硕士论文). **2003**.
- [27]ZHAO Bao-Lin(赵宝林), LUO Min(罗民), MA Hong-Shun(马洪顺). *Beijing Biomed. Eng.*(北京生物医学工程), **2004**,**23**(2):143-146
- [28]Jenkins R, Snyder R L. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*. New York: John Wiley & Sons, **1996**:47-94
- [29]MU Bai-Chun(穆白春). *Strength of Ceramic Materials*(陶瓷材料的强韧化). Beijing: Metallurgical Industry Press, **2002**:35-48
- [30]Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, et al. *Carbon*, **2008**,**46**(6):833-840
- [31]Meng Y H, Tang C Y, Tsui C P. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2008**,**19**(1):75-81
- [32]QIU Tian(邱添), HUANG Jing-Jing(黄静静), ZHANG Miao(张苗), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2012**,**28**(1):91-96