

铌酸锂增韧碳纳米管/羟基磷灰石生物复合材料的低温烧结和力学性能研究

赵 琰^{1,2}, 孙康宁^{1,2}, 刘 鹏^{1,2}

(1. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室; 2. 山东省工程陶瓷重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 以铌酸锂(LiNbO_3)作为压电增韧相, 碳纳米管(CNTs)/羟基磷灰石(HAp)复合粉料作为基体, 通过热压烧结在较低的温度下制得一种力学性能优良的骨组织替代材料. 主要研究了不同烧结温度下 LiNbO_3 的加入对复合材料的物相组成、微观结构和力学性能的影响. 结果表明: 在热压烧结过程中, LiNbO_3 部分与 HAp 发生反应生成新相 CaNb_2O_6 . 当烧结温度为 900°C 时, 加入 48.5wt% LiNbO_3 的复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别达到 135MPa 和 $1.71 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 相比基体材料分别提高了 55%和 109%.

关 键 词: 铌酸锂; 羟基磷灰石; 增韧; 力学性能
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Low-temperature Sintering and Mechanical Properties of Lithium Nibate Toughening Carbon Nano-tubes/Hydroxyapatite Biocomposites

ZHAO Yan^{1,2}, SUN Kang-Ning^{1,2}, LIU Peng^{1,2}

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structure Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Engineering Ceramics Key Laboratory of Shandong Province, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Carbon nano-tubes (CNTs)/hydroxyapatite (HAP) biocomposites reinforced by lithium nirate (LiNbO_3) were successfully prepared by hot pressing at low temperature. The phase composition and micro-structure of the composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Based on in-depth analysis of mechanical properties, the toughening mechanism was discussed in detail. The results indicate that LiNbO_3 addition has a great influence on mechanical properties and microstructure of the CNTs/HAP composites. The composites can be prepared at low temperature by the incorporation of LiNbO_3 , and LiNbO_3 partially reacts with HAP to form CaNb_2O_6 . With the rise of sintering temperature, the strength and density are improved obviously. Especially, the composite with addition of 48.5wt% LiNbO_3 hot pressed at 900°C shows excellent flexural strength and fracture toughness, of about 135 MPa and $1.71 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. In comparison with CNTs/HAP composite, the flexural strength and fracture toughness are increased 55% and 109%, respectively. Piezoelectric energy dissipation toughening and the improvement of density are the main contributions to the increase in the mechanical properties. These new composites may be promising bone substitute materials.

Key words: lithium nirate; hydroxyapatite; toughening; mechanical properties

陶瓷材料的强韧化是人们长期关注的核心问题, 传统的增韧方法包括: ZrO_2 相变增韧、纤维增韧、晶

收稿日期: 2010-10-08; 收到修改稿日期: 2010-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(30870610) National Natural Science of China(30870610)

作者简介: 赵 琰(1984-), 女, 博士研究生. E-mail: zhaoyan3020@126.com

通讯作者: 孙康宁, 教授. E-mail: sunkangning@sdu.edu.cn

须增韧、颗粒增韧等,其韧化机制都是基于能量耗散/能量平衡提出的^[1-2]。1997年Chen等^[3]基于压电材料中的压电效应和铁电材料中的畴转,提出压电能量耗散增韧机制,为陶瓷材料开辟了新的韧化机制。把压电颗粒作为增强相掺入陶瓷基体,当裂纹扩展至压电相颗粒时,引起裂纹扩展的一部分机械能可转化为电能,或通过应力诱导铁电相变以及电畴运动,使机械能转化和耗散,从而达到增韧的目的,这种独特的增韧方法称为压电能量耗散增韧机制^[3-4]。该增韧机制已在不同材料体系中得到验证,复合材料的力学性能相比于基体材料均有不同程度的提高。目前两相稳定的复合材料体系有: $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[4]、 $\text{BaTiO}_3/3\text{Y-TZP}$ ^[5]、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/3\text{Y-TZP}$ ^[6]、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/8\text{Y-FSZ}$ ^[7]、 $\text{LiTaO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[8]、 $\text{BaTiO}_3/\text{MgO}$ ^[9]、 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[10]、 PZT/glass ^[11]。相比传统的增韧方法,通过此种增韧机制不仅可以增强陶瓷材料的力学性能,同时可引入其本身不具备的电学性能。

羟基磷灰石生物陶瓷具有优良的生物相容性,是最具生物活性的硬组织植入材料,但其缺点在于力学性能较差,难以满足人体某些受力较大部位的承载要求,目前仅用于非承重骨及承重骨少量骨缺损的修复等方面^[12-13]。研究资料表明^[14-16]:人体骨的矿物相为羟基磷灰石,主要有机相为胶原纤维,人体骨本身具有压电性质,骨的压电性主要来源于骨胶原蛋白,并且微电刺激能促进骨折愈合。利用压电陶瓷与人体骨压电效应相类似的特性,制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{HAp}$ ^[14-15,17]、 $(\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y})\text{NbO}_3/\text{HAp}$ ^[18]、 $(\text{Li}_x\text{Na}_y\text{K}_{1-x-y})\text{NbO}_3/\beta\text{-TCP}$ ^[18]生物压电陶瓷,研究显示此类材料具有良好的生物活性和电活性。

本工作将压电材料加入羟基磷灰石生物陶瓷,拟利用压电效应及电畴的翻转运动耗散能量提高其力学性能,同时从电学相容性的角度对骨的生物电学活性进行仿生,制备一种用于骨组织替代的结构功能一体化材料。碳纳米管(CNTs)增强的羟基磷灰石(HAp)复合材料可以大幅提高材料力学性能,但较高的烧结温度易造成CNTs烧损,为提高复合材料的力学性能、降低烧结温度,本工作去掉选用CNTs增强的HAp复合粉料作为基体,主要研究了不同烧结温度下铌酸锂(LiNbO_3)的加入对复合材料的物相组成、微观结构及力学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

实验选用高居里温度的无铅压电材料 LiNbO_3

晶体, LiNbO_3 晶体由山东大学晶体材料国家重点实验室提供,粉末由晶体经破碎研磨过 $74\mu\text{m}$ 筛制得。实验用纳米 HAp 以硝酸钙($\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)和磷酸氢二铵($\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)为原料采用化学沉淀法制备,经抽滤、水洗、干燥后,粉体在箱式电阻炉中 900°C 煅烧 30 min。实验用多壁碳纳米管购自深圳市纳米港有限公司,直径 $40\sim 60\text{nm}$,长度 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。为提高 CNTs 的纯度和分散性,对其进行硝酸氧化处理^[19],在浓硝酸中 120°C 回流处理 4h,抽滤并用去离子水洗至 pH 值为 7,真空干燥后过筛($\sim 250\mu\text{m}$)。

1.2 样品制备

将 3wt% 的 CNTs 置于乙醇中超声分散 2h 后倒入树脂磨罐,分别加入 0, 48.5wt% 的 LiNbO_3 (相应的复合材料分别编号为 CH 和 CLH) 与 HAp 以 300r/min 的转速湿磨混合 5h,料浆真空干燥后过筛 ($\sim 150\mu\text{m}$) 复合粉体在 HIGH-MULTI-5000 型多功能超硬材料烧结炉中热压烧结,氩气气氛,烧结温度 $800\sim 900^\circ\text{C}$,烧结压力 50MPa,保温保压 1h,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 样品表征

采用 Rigaku D/MAX- γA 型 X 射线衍射仪进行物相分析,同时利用 MDI Jade 软件采用绝热法对复合材料进行物相定量分析。根据绝热法,如果系统中存在 N 个相,其中 X 相的质量分数为:

$$W_x = \frac{I_x}{K_A^x \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{K_A^i}}$$

根据样品中每相的 K 值(即 RIR 值)和衍射强度 I ,可计算样品中物相的质量分数^[20-21]。实验计算用 RIR 值由相应 PDF 卡片查得,衍射强度取自物相最强峰,为寻峰峰高、寻峰面积、拟合峰高和拟合面积,分别计算 4 种质量分数,取其平均值即为最后结果。采用 H-800 型 TEM 观察 HAp 粉体的微观形貌。采用阿基米德排水法测定复合材料的体积密度、开气孔率和吸水率。烧结后的复合材料加工成尺寸为 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 30\text{mm}$ 和 $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的试样条,研磨抛光后在 CMT5105 型微机控制电子万能实验机上分别采用三点弯曲法和单边切口梁法测定其弯曲强度和断裂韧性。采用 SU-70 日立热场发射扫描电镜及附带的能谱仪对复合材料的断口进行微观形貌观察及微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 HAp 粉体的物相和形貌分析

对采用化学沉淀法制备的 HAp 粉体进行 XRD

和 TEM 分析. 图 1 为 HAp 粉体 900℃煅烧前后的 XRD 图谱, 图 1(b)所有衍射峰均对应于 HAp 的特征峰, 无其它物相存在, 说明采用化学沉淀法成功制备了 HAp 粉体. 但是峰形宽而弱, 说明粉体的结晶程度不高, 晶型不完整. 图 1(a)衍射峰较为尖锐, 说明经 900℃煅烧后, 粉体达到较完整的结晶状态. 图中还出现了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰, 说明在煅烧过程中部分 HAp 发生脱羟基反应, 生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. 图 2 为煅烧后 HAp 粉体的 TEM 照片, 从图中可以看到 HAp 多为针状、棒状结构, 直径 20~30nm, 长度 150~200nm, 为一维纳米材料.

2.2 复合材料物相分析

对烧结后的复合材料进行物相分析, 结果如图 3 所示, (a)、(b)、(c)分别为 800℃、850℃、900℃烧结制备的 CLH 复合材料, 可以看到复合材料除含有 HAp (PDF#74-0566)、 LiNbO_3 (PDF#74-2239), 还出现了新相 CaNb_2O_6 (PDF#71-2406), 且峰强而尖锐, 说明在烧结过程中 LiNbO_3 部分与 HAp 发生反应生成结晶良好的新相 CaNb_2O_6 . 对比图 3(a, b, c)还可看出, 随着烧结温度的升高, LiNbO_3 衍射峰强度越

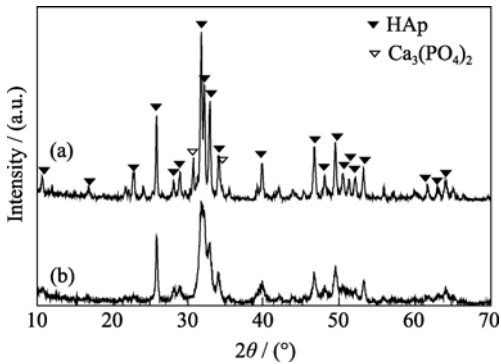


图 1 900℃煅烧后(a)和煅烧前(b)HAp 粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of HAp powders (a) calcined at 900℃; and (b) before calcination

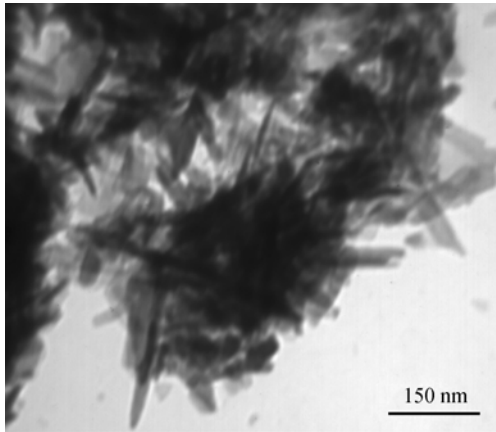


图 2 900℃煅烧后 HAp 粉体的 TEM 照片
Fig. 2 TEM image of HAp powder after calcined at 900℃

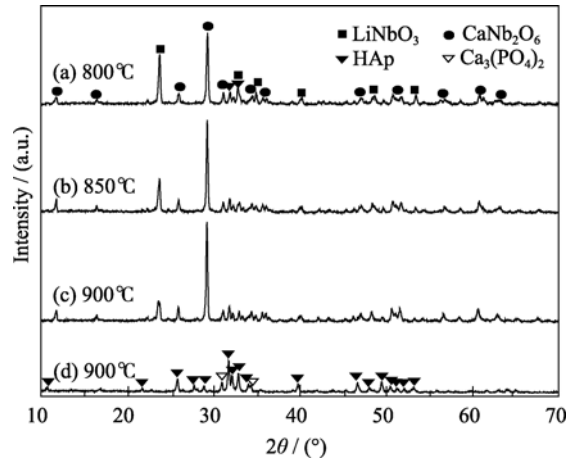


图 3 不同温度烧结的复合材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the composites sintered at different temperatures
(a,b,c) CLH composites sintered at 800℃ (a), 850℃ (b), 900℃ (c); CH composite sintered at 900℃ (d)

来越低, 而 CaNb_2O_6 衍射峰强度越来越高, 说明烧结温度的升高可以提供更高的能量, 使反应更加容易进行. 图 3(d)为 900℃烧结制备的 CH 复合材料, 其主相为 HAp, 同时含有少量 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF#09-0169). 复合材料中没有出现 CNTs 的衍射峰, 这是由于加入的 CNTs 含量仅为 3wt%, 含量过低导致 X 射线衍射仪无法检测.

表 1 为根据 XRD 数据利用 MDI Jade 软件, 采用绝热法对不同温度烧结的 CLH 复合材料进行物相定量分析的结果. 从表 1 中可以看到随着烧结温度的升高, LiNbO_3 在复合材料中所占比重越来越少, 而 CaNb_2O_6 所占比重越来越多. 由化学式和原子量可以计算出生成 1g CaNb_2O_6 , 需要 0.92g LiNbO_3 和 0.31g HAp, 表 1 的数据并不完全符合这个比例, 其中 CaNb_2O_6 含量偏高, LiNbO_3 含量偏低. 这是由于此种计算方法没有扣除样品晶粒微结构变化的影响, 对于存在不同物相晶粒大小相差过大的样品有一定偏差, CaNb_2O_6 晶粒尺寸约为几百纳米, 而 LiNbO_3 晶粒尺寸为几十微米, 二者相差过大. 并且卡片上的 RIR 值都是通过一定实验测量出来的, 但影响 RIR 值的因素很多, 所以卡片上的 RIR 值并不绝对准确^[20-21].

2.3 复合材料微观结构与微区成分分析

图 4 为不同温度烧结的 CH 复合材料的断口

表 1 不同温度烧结的 CLH 复合材料的物相定量分析(wt%)
Table 1 Quantitative phase analysis (wt%) of CLH composites sintered at different temperatures

	RIR	800℃	850℃	900℃
LiNbO_3	8.48	21.31	14.88	8.53
CaNb_2O_6	6.60	41.44	45.85	50.06
HAp	1.06	37.25	39.27	41.41

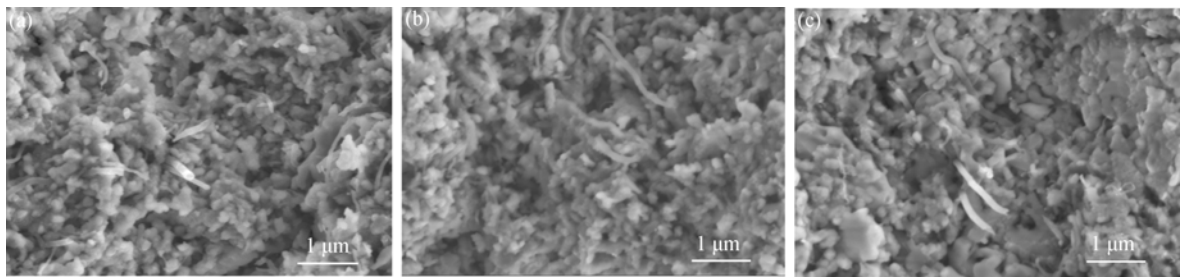


图 4 不同温度烧结的 CH 复合材料的断口 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of CH composites sintered at different temperatures
(a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C

SEM 照片, 从图中可以看出, 随着烧结温度的升高, HAp 晶粒由 200nm 长大至 600~800nm, 复合材料的气孔明显减少, 断裂方式为沿晶断裂. 从图 4 还可以看到均匀分散的 CNTs, 且可清晰观察到从基体中拔出后裸露的 CNTs, 说明经过高温烧结, 碳纳米管并未分解或与基体发生反应, 同时碳纳米管的拔出过程可以消耗能量, 有利于材料力学性能的提高.

图 5 和表 2 为 CLH 复合材料的断口 SEM 照片与能谱分析结果, 由此可和 1 点和 5 点为 CaNb_2O_6 , 2 点和 4 点为 HAp, 3 点为 LiNbO_3 (Li 元素不在 EDS 检测元素范围内). 对比图 5(a)~(f)可以看出, 随着烧结温度的升高, 复合材料中气孔越来越少, 同时能观察到从基体中拔出后裸露的 CNTs, 如图 5(a, c, e)中白色箭头所示, 图 5(c)中为 CNTs 的局部放大图. 由图 5(a, c, e)可以看到 HAp 晶界模糊, 晶粒尺寸约

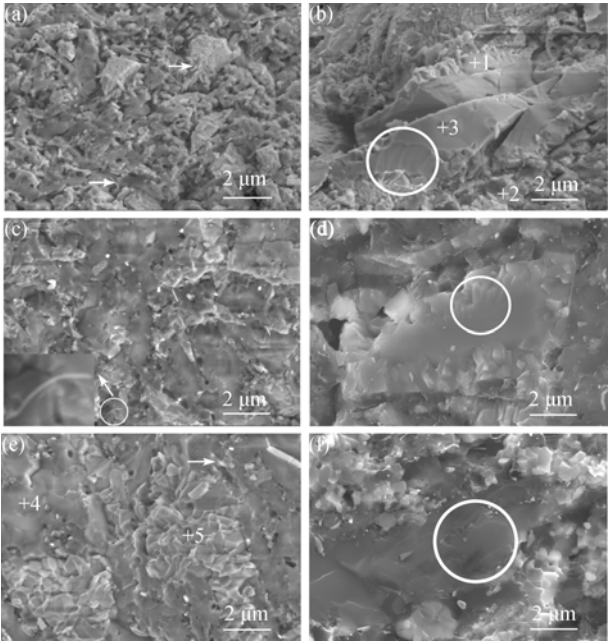


图 5 不同温度烧结的 CLH 复合材料的断口 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of CLH composites sintered at different temperatures
(a)(b)800°C; (c)(d)850°C; (e)(f)900°C

表 2 图 5 中对应区域的 EDS 分析结果(at%)					
Table 2 EDS analysis results of the area marked in Fig.5/at%					
Element	1	2	3	4	5
C K	7.51	11.56	14.21	6.00	3.40
O K	68.57	62.63	69.24	58.32	71.45
P K	—	11.29	—	14.03	—
Ca K	6.83	14.52	—	21.65	6.50
Nb L	17.09	—	16.55	—	18.65
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

为 2~4 μm , 断裂模式主要为穿晶断裂, 兼有少量沿晶断裂. 由图 5(b, d, f)可以看到 LiNbO_3 晶粒尺寸在 5~10 μm , 为穿晶断裂模式, 具有解理断裂特征^[22], 断面可观察到解理台阶, 如图中圆圈划定区域, 这样粗糙的断裂表面有助于消耗更多的能量. LiNbO_3 部分与 HAp 反应, 在 LiNbO_3 表面生成晶粒均匀细小的 CaNb_2O_6 . 随着烧结温度的升高, LiNbO_3 外围包裹的 CaNb_2O_6 层厚度由 0.5 μm 扩大至约 3 μm , CaNb_2O_6 晶粒由 300nm 长大至 800nm, 晶粒棱角分明, 结晶良好, 明显的沿晶断裂模式. 反应生成的 CaNb_2O_6 使 LiNbO_3 和 HAp 界面结合紧密, 有利于载荷在各相之间的传递.

2.4 复合材料力学性能

表 3 列出了不同温度烧结的复合材料的体积密度、开气孔率和吸水率. 从表 3 可以看出随着烧结温度的提高, 复合材料的密度逐渐提高, 开气孔率和吸水率逐渐下降, 表明其致密化程度不断提高, 这与 SEM 的结果是一致的. 在相同烧结温度下, CLH 复合材料气孔率明显低于 CH 复合材料, 可见加入熔点较低的 LiNbO_3 (HAp 熔点 1650°C, LiNbO_3 熔点 1253°C) 有利于降低烧结温度, 使复合材料在较低温度下烧结致密化.

表 3 同时列出了复合材料的抗弯强度和断裂韧性. 同组分的复合材料, 随着烧结温度的升高, 其抗弯强度和断裂韧性均有不同程度的提高, 这主要

表 3 羟基磷灰石基生物复合材料的物理参数及力学强度
Table 3 Physical parameters and mechanical properties of HAp based composites

Sample	Sintering temperature/℃	Bulk density /(g·cm ⁻³)	Apparent porosity/%	Water absorption/%	Flexural strength /MPa	Fracture toughness /(MPa·m ^{1/2})
CH	800	1.71±0.03	41.65±1.57	24.35±0.45	27±1	0.38±0.05
CH	850	2.06±0.01	31.23±0.49	15.15±0.27	54±5	0.63±0.06
CH	900	2.51±0.27	22.74±3.98	9.01±0.58	87±21	0.82±0.09
CLH	800	3.05±0.04	13.66±0.30	4.48±0.13	86±11	1.28±0.05
CLH	850	3.41±0.04	4.06±0.33	1.19±0.11	128±14	1.67±0.15
CLH	900	3.49±0.03	0.98±0.48	0.28±0.14	135±8	1.71±0.15

归因于复合材料致密度的逐步提高. 同一烧结温度下, CLH 复合材料的抗弯强度和断裂韧性均比 CH 复合材料高. 当烧结温度为 900℃时, CLH 复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别达到 135 MPa 和 1.71 MPa·m^{1/2}, 相比相同烧结制度下制备的 CH 复合材料分别提高了 55%和 109%. 卢志华等^[23]1200℃热压烧结制备的致密度为 94.2%的 3.4wt%CNTs/HAp 复合材料, 其抗弯强度和断裂韧性分别约为 102 MPa 和 1.52 MPa·m^{1/2}, 与此致密度较高的材料相比, 本实验制备的 CLH 复合材料力学性能也有一定程度的提高. 与典型的骨骼有关力学性能数据(与长骨轴平行方向抗弯强度为 132 MPa, 与长骨轴垂直方向抗弯强度为 61MPa^[24])比较可知, CLH 复合材料的力学性能已与人体骨相当.

LiNbO₃ 的加入提高了复合材料的力学性能, 这主要归因于以下几个方面的综合作用: (1) LiNbO₃ 有利于降低 HAp 烧结温度, 使复合材料在较低的温度下烧结致密化. 相同的烧结温度下, 含有 LiNbO₃ 的复合材料致密度更高. (2) LiNbO₃ 为压电铁电材料, 当裂纹扩展至 LiNbO₃ 时, 引起裂纹扩展的一部分机械能, 一方面被压电材料的机电能量转化耗散, 另一方面裂纹尖端应力场会引发电畴翻转而消耗能量, 同时电畴翻转使裂纹的应力状态由拉应力状态变为压应力状态, 有闭合裂纹、阻碍裂纹扩展的作用^[3-11]. (3) LiNbO₃ 外围生成的 CaNb₂O₆, 其空间群为 Pbcn, 对称型为 mmm, 具有对称中心, 不具备压电铁电及铁弹性^[16], 晶粒尺寸细小且为沿晶断裂模式, 在裂纹扩展的过程中, 细小晶粒的沿晶断裂产生更多的新生断裂表面, 有利于消耗更多的能量. (4)由于 HAp、LiNbO₃ 和 CaNb₂O₆ 热物理性质失配, 当复合材料由高温冷却至室温时, 可以通过产生微裂纹及残余热应力, 提高复合材料的韧性. (5)复合材料致密度较高时, CNTs 能与基体紧密结合, 有利于载荷在两相之间传递, 使 CNTs 更好的实现桥联和拔出增韧的效果.

3 结论

- 1) 加入 LiNbO₃, CLH 复合材料可在 900℃实现低温烧结. 烧结过程中 LiNbO₃ 部分与 HAp 发生反应生成新相 CaNb₂O₆.
- 2) 随着烧结温度的升高, 复合材料的致密度和力学性能逐步提高. 当烧结温度为 900℃时, 加入 48.5wt% LiNbO₃ 的复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别到 135MPa 和 1.71MPa·m^{1/2}, 相比基体材料分别提高了 55%和 109%.

参考文献:

[1] Evans A G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(2): 187–206.

[2] Becher P F. Microstructural design of toughened ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(2): 255–269.

[3] Chen X M, Yang B. A new approach for toughening of ceramics. *Materials Letters*, 1997, **33**(3): 237–240.

[4] Yang B, Chen X M. Alumina ceramics toughened by a piezoelectric secondary phase. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(11): 1687–1690.

[5] Yang B, Chen X M, Liu X Q. Effect of BaTiO₃ addition on structures and mechanical properties of 3Y-TZP ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(8): 1153–1158.

[6] Chen X M, Liu X Q, Liu F, et al. 3Y-TZP ceramics toughened by Sr₂Nb₂O₇ secondary phase. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(4): 477–481.

[7] Liu X Q, Chen X M. Toughening of 8Y-FSZ ceramics by neodymium titanate secondary phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(2): 456–458.

[8] Liu Y G, Jia D C, Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of a lithium tantalite-dispersed-alumina ceramic composite. *Ceramics International*, 2002, **28**(1): 111–114.

[9] Nagai T. Preparation of a barium titanate-dispersed-magnesia nanocomposite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **81**(2): 425–428.

[10] Li J Y, Dai H, Zhong X H, et al. Lanthanum zirconate ceramic

- toughened by BaTiO₃ secondary phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **452(2)**: 406–409.
- [11] Boccaccini A R. Toughening of glass by a piezoelectric secondary phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86(1)**: 180–182.
- [12] Burg K J L, Porter S, Kellam J F. Biomaterial developments for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 2000, **21(23)**: 2347–2359.
- [13] 李爱民. CNTs/HAp 纳微米生物复合材料及其生物相容性研究. 济南: 山东大学博士论文, 2004.
- [14] 陈立今, 陈治清, 张 敏. 一种新型的骨修复材料—压电陶瓷. 生物医学工程学杂志, 2001, **18(4)**: 577–579.
- [15] 李继红, 冯建清, 陈 红, 等. 生物压电陶瓷复合种植材料的微观结构表征. 四川大学学报(自然科学版), 1997, **34(3)**: 296–300.
- [16] 张福学. 现代压电学(上册). 北京: 科学出版社, 2001.
- [17] Feng J Q, Yuan H P, Zhang X D. Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic. *Biomaterials*, 1997, **18(23)**: 1531–1534.
- [18] 王 鹏. 铌酸锂钠钾新型生物压电陶瓷的研究. 成都: 四川大学博士论文, 2007.
- [19] 卢志华, 孙康宁, 任 帅, 等(LU Zhi-Hua, *et al*). 多壁碳纳米管的表面修饰及分散性研究. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36(S3)**: 100–103.
- [20] 郭胜利, 靳跃鹏, 赵浩峰. 锌铝基镁铝合金块状固体的物相组成和质量分数标定. 材料导报, 2009, **23(2)**: 64–74.
- [21] 房俊卓, 徐崇福. 三种 X 射线物相定量分析方法对比研究. 煤炭转化, 2010, **33(2)**: 88–91.
- [22] 施济民, 张清纯, 杨国钧(SHI Ji-Min, *et al*). LiNbO₃ 晶体的力学参数与晶面取向间的关系. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 1989, **4(1)**: 8–16.
- [23] 卢志华. 羟基磷灰石修饰碳纳米管自组装技术及其复合材料研究. 济南: 山东大学博士论文, 2008.
- [24] 顾汉卿, 徐国风. 生物医学材料学. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1993: 54–69.