复 合 材 料 学 报　　第22 卷　第5 期　10 月　2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 22　No. 5　October　2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0039-08

# 真空烧结制备316L 不锈钢纤维/HA 复合生物材料及其理化性能

邹俭鹏*, 阮建明, 黄伯云, 周忠诚, 申雄军, 周智华
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙410083)

**摘　要**: 用真空烧结成功制备了不同成分316L 不锈钢纤维 HA 复合生物材料和316L 不锈钢纤维 HA-$ZrO_2$(CaO) 复合生物材料, 并通过金相显微镜、SEM、EDXA 分析了材料的微观结构、断裂性能和微区元素含量。结果表明: 不锈钢纤维和纳米$ZrO_2$(CaO) 粒子对复合材料具有增强和增韧的作用。综合考虑认为, 20% 316L 不锈钢纤维 HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的性能最优, 其抗弯强度和抗压强度分别为140.1 MPa 和348.9 MPa。316L 不锈钢纤维 HA-$ZrO_2$(CaO) 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, 且纤维长度对抗弯强度的影响略大于纤维直径的影响。复合材料微观组织随 HA 粉末和316L 不锈钢纤维成分变化呈规律性变化, 没有出现明显的裂纹或孔隙, HA 和316L 不锈钢纤维结合紧密, 界面平整, 两相融合程度较高。5% 316L 不锈钢纤维复合材料表现为脆性断裂, 而10%、20%、40% 316L 不锈钢纤维复合材料均表现为韧性断裂, 且韧性程度随316L 不锈钢纤维含量依次增加。基体与韧化相均相对独立, 二者之间不发生任何化学反应, 基体 HA 中发生微量的Fe 元素扩散, 但在316L 不锈钢中不发生基体的扩散。

**关键词**: 真空烧结; 316L 不锈钢纤维; 生物材料; 微观结构; 理化性能
**中图分类号**: TB 333　　**文献标识码**: A

# VACUUM SINTERING FABRICATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF 316L STAINLESS STEEL FIBRE/HA COMPOSITE BIOMATERIALS

ZOU Jianpeng*, RUAN Jianming, HUANG Baiyun,
ZHOU Zhongcheng, SHEN Xiongjun, ZHOU Zhihua
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract**: Different components of 316L stainless steel (316L SS) fibre/HA biomaterials and 316L SS fibre/HA-$ZrO_2$(CaO) biomaterials were fabricated with vacuum sintering. Metallographical microscope, SEM and EDXA analysis were carried out to investigate the microstructure, fracture property and microfield element contents of the composites. The results show that 316L SS fibres and nano-sized $ZrO_2$(CaO) have reinforcing and toughening effects on the composites. Comprehensive consideration suggests that 316L SS fibre/HA-$ZrO_2$(CaO) biomaterials with 20% 316L SS fibre have optimal mechanical properties with bending strength and compressive strength of 140.1 MPa and 348.9 MPa. Bending strength increases with decreasing diameter or length of the 316L SS fibres. Microstructure of the composites changes regularly with the ratio between HA and 316L SS fibre. No obvious flaws or pores appear in the composites and 316L SS fibre is enwrapped in the HA($ZrO_2$) matrix with tight integration. Brittle fracture appears in 5% 316L SS fibre/HA-$ZrO_2$(CaO) biomaterials and tough fracture appears in 10%, 20%, 40% 316L SS fibre/HA-$ZrO_2$(CaO) biomaterials. And the toughness increases with the rise of 316L SS fibre contents in 316L SS fibre/HA-$ZrO_2$(CaO) biomaterials with 10%, 20%, 40% 316L SS fibres. Some Fe element diffusion of the toughened phase takes place in the HA($ZrO_2$) matrix and no Ca, P element diffusion in 316L SS fibre. Both matrix and toughened phase are relatively independent and no chemical reaction is observed in the composites.

**Keywords**: vacuum sintering; 316L stainless steel fibre; biomaterials; microstructure; physico-chemical properties

**收稿日期**: 2004-10-26; **收修改稿日期**: 2004-12-13
**基金项目**: 国家自然科学基金资助项目(50174059)
**通讯作者**: 邹俭鹏, 博士研究生, 讲师, 主要从事生物材料研究　E-mail: zoujp@mail.csu.edu.cn

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，近年来被广泛地予以重视和大量地加以研究[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。

金属基生物材料以其优越的力学性能和生物相容性而被广泛地应用于医学临床，制作骨缺损部位的填充材料，骨钉、骨盘等关节连接件，但其生物活性相对较差。目前制作金属陶瓷生物复合材料的主要金属材料有不锈钢[3~5]、钛合金[6~8]、钴合金[9,10]等。故结合金属材料和生物陶瓷的优点，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骨质生物复合材料的研究成为研究热点，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。本文作者以316L不锈钢纤维和HA粉末为原料对HA-316L不锈钢纤维复合材料进行探索性研究，为改善纤维与基体的结合状况，在HA中添加了少量$ZrO_2$-CaO纳米粉末，并重点分析两种复合材料的力学性能和微观结构以及它们与物相结构和成分之间的关系。

## 1　实验方法

### 1.1　原料准备

以$(NH_4)_2HPO_4$、$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$、$NH_3\cdot H_2O$为原料，采用化学共沉淀法制备羟基磷灰石。反应完成后，陈化48 h，其间每隔12 h换水一次，使溶液的pH值降低至7左右。经过滤、真空干燥、研磨破碎、300目过筛，在600 ℃下煅烧3 h。空冷后乙醇湿磨分散，再经二次破碎、过筛(300目)，装瓶备用。

将$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$和$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$以物质的量比为0.95∶0.05溶于去离子水中，配成浓度为1 mol·L$^{-1}$的溶液，加入一定量的聚乙二醇分散剂，得到均匀的盐溶液。然后以0.5～2 ml/min的速度滴入氨水中并不断搅拌，滴定完毕后继续搅拌2 h，共沉淀反应过程中溶液的pH值保持在10左右，反应完成后，静置4 h，然后将沉淀物进行减压过滤。获得的沉淀物用去离子水洗涤至无$Cl^-$(用$AgNO_3$检验)，接着用无水乙醇洗涤数次，加入正丁醇并在蒸馏烧瓶中于93 ℃共沸蒸馏直至干燥得前躯体粉末。最后该前驱体分别在600 ℃煅烧1 h得$ZrO_2$-CaO粉末。

316L不锈钢纤维购自江苏如皋鑫宝金属纤维有限公司。直径为40 μm的316L不锈钢纤维裁剪成长度为1～2 mm，并依次在蒸馏水、丙酮、无水乙醇中超声清洗，后经5%的硝酸酒精溶液浸泡3～5 min，以对纤维表面进行改性，提高其烧结活性。

### 1.2　复合材料制备

按表1，分别配置不同成分点的316L不锈钢纤维/HA复合材料和316L不锈钢纤维/HA-$ZrO_2$(CaO)复合材料，并添加0.5%(Mass fraction)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8 h，转速为250 r/min，干燥后再经200 MPa模压成形即可。采用真空烧结，烧结参数：4 h升温至800 ℃，保温2 h；再用2 h升温至1200 ℃，保温2 h。实际烧结真空度为6.67×10$^{-3}$ Pa。

### 1.3　性能表征

实验在JEOL JSM-5600LV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物相分布，采用PHI 769型电子能谱仪进行元素测定和微区元素含量分析。使用游标卡尺测量

表1　316L不锈钢纤维/HA和316L不锈钢纤维/HA-$ZrO_2$(CaO)复合材料成分配比(体积分数)

Table 1　Components in HA/316L stainless SS and HA-$ZrO_2$(CaO)/316L stainless SS composites (Volume fraction)

| Composite | 316L SS fibre/% | HA/% | Composite | 316L SS fibre/% | HA/% | $ZrO_2$(CaO)/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 5 | 95 | B1 | 5.0 | 80.7 | 14.3 |
| A2 | 10 | 90 | B2 | 10.0 | 76.5 | 13.5 |
| A3 | 15 | 85 | B3 | 15.0 | 72.2 | 12.8 |
| A4 | 20 | 80 | B4 | 20.0 | 68.0 | 12.0 |
| A5 | 40 | 60 | B5 | 40.0 | 51.0 | 9.0 |
| A6 | 60 | 40 | B6 | 60.0 | 34.0 | 6.0 |

注：316L SS纤维直径 =40 μm，长度l=0.8～1.2 mm，除特殊说明，后面所提复合材料均采用此直径和长度的纤维。且B系列复合材料中，$ZrO_2$(CaO)在HA-$ZrO_2$(CaO)混合物中所占体积分数均为15%。

烧结收缩率，精确度为0.02 mm。在Instron 4505型万能材料试验机上进行抗弯强度和抗压强度的测量。抗弯强度的测定采用三点弯曲测量法，试样尺寸为36 mm×6 mm×5.5 mm，跨距为25 mm，压头移动速率为0.5 mm·min$^{-1}$；抗压强度测量试样尺寸为 12 mm×10 mm，压头移动速率为0.5 mm·min$^{-1}$。每组实验做5 个样品，实验结果取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料性能

HA 颗粒存在团聚现象，平均粒径约为10 μm左右，316L 不锈钢纤维表面非常洁净，直径为40 μm。HA 粒径明显小于纤维直径，使基体能更严实地包裹纤维，从而提高复合材料的烧结性能。316L 不锈钢纤维成分质量分数为 C：0.014%；Mn：1.35%；Si：0.37%；P：0.026%；S：0.001%；Ni：12.07%；Cr：17.21%；Mo：2.21%；Fe：平衡。按照粒子大小的随机统计分析，$ZrO_2$(CaO) 颗粒平均粒径大约为20 nm。

### 2.2 烧结收缩率

烧结收缩率按 $\delta=(V_0-V)/V_0$[11] 计算而得，式中：$\delta$代表烧结收缩率；$V_0$ 代表试样烧结前的体积；V 代表试样烧结后的体积。

从烧结后的复合材料看出，粉末原料明显地发生了收缩(如图1 示)，图1 中A、B 分别对应于表1 中A、B 系列复合材料。随着316L 不锈钢纤维含量不断增大，316L 不锈钢纤维/ HA 复合材料和316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的烧结收缩率均表现出不断下降的趋势，分别从25.6%降至12.9%和从28.7%降至15.5%，说明 HA 的烧结活性高于316L 不锈钢纤维。同时，在同一个不锈钢纤维成分点，316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的烧结收缩率均高于316L 不锈钢纤维/ HA 复合材料，表明纳米$ZrO_2$(CaO) 粒子能合理地填充到复合材料的空隙中，降低孔隙率，从而达到增强或增韧复合材料的作用。

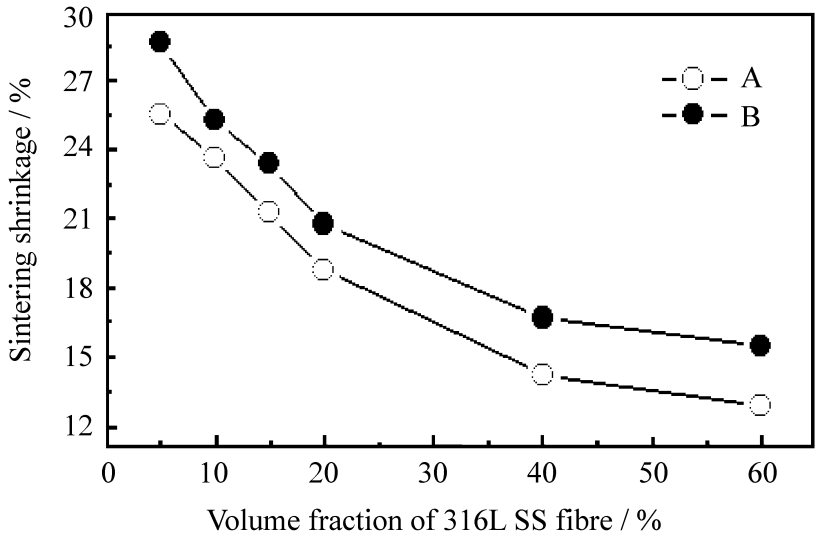



图1 复合生物材料烧结收缩率曲线

Fig. 1 Relationships between sintering shrinkage and volume fraction of 316L SS fibre/ HA composites

### 2.3 力学性能

抗弯强度按 $\sigma=3PL/2bH^2$[12] 计算而得，式中：$\sigma$ 为抗弯强度；P 代表测试出的试样断裂压力值；L 代表跨距；H 代表受力方向上的高度；b 代表受力面的宽度。抗压强度按 $\sigma=P/A$[12] 计算而得，式中：$\sigma$ 为抗压强度；P 代表试样的破坏压力值；A 代表试样测试前的接触面面积。

图2 和图3 分别为烧结试样抗弯强度和抗压强度随不锈钢纤维含量的变化曲线图，图中A、B 分别对应于表1 中A、B 系列复合材料。由图可知，无论是抗弯强度还是抗压强度，都表现出随不锈钢纤维含量增大而升高的趋势，表明不锈钢纤维对

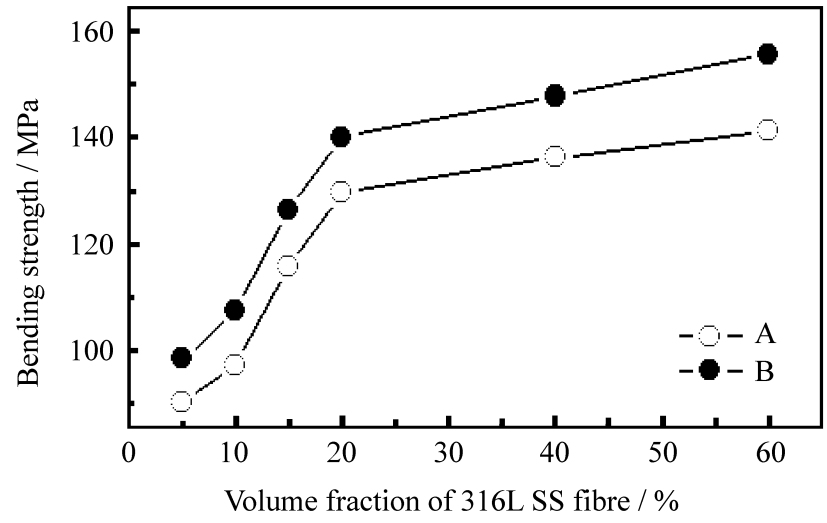



图2 复合生物材料抗弯强度曲线

Fig. 2 Bending strength curve of biocomposites

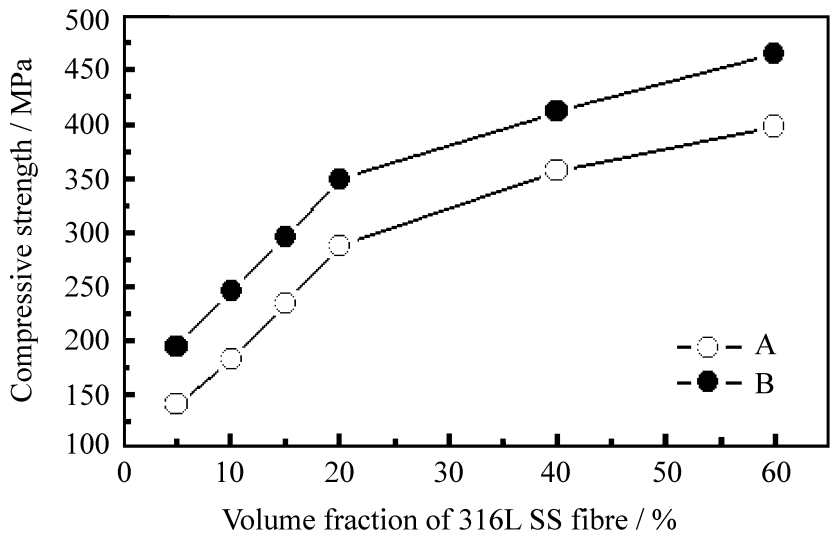



图3 复合生物材料抗压强度曲线

Fig. 3 Compressive strength curve of biocomposites

HA 基体有明显的强化或韧化效果，此结果与烧结收缩率的变化趋势一致。同时，在同一个不锈钢纤维成分点，316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的抗弯强度和抗压强度均高于316L 不锈钢纤维/ HA 复合材料，进一步证实了$ZrO_2$(CaO) 纳米颗粒的强化或韧化作用。

此外，对316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料而言，其抗弯强度和抗压强度在316L 不锈钢纤维含量20 % 处均出现拐点，在此之后，抗弯强度和抗压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。$ZrO_2$ 和316L 不锈钢纤维的断裂韧性(分别为10 MPa · $m^{1/2}$ 和80 ~150 MPa · $m^{1/2}$) 都高于基体 HA(0.6 ~1 MPa · $m^{1/2}$)，纤维可以认为起到一定的强韧化作用。但纤维之间的相互接触必然导致复合材料中形成微孔，当纤维体积分数较小时，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大，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。同时由于40 % 和60 % 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，20 % 316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的性能最优，其抗弯强度和抗压强度分别为140.1 MPa 和348.9 MPa。

## 2.4　纤维直径与长度对材料性能的影响

纤维直径与长度对材料性能的影响如图4 所示，复合材料均为添加了$ZrO_2$(CaO) 的B 系列材料。结果表明：316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料抗弯强度随316L 不锈钢纤维直径和长度

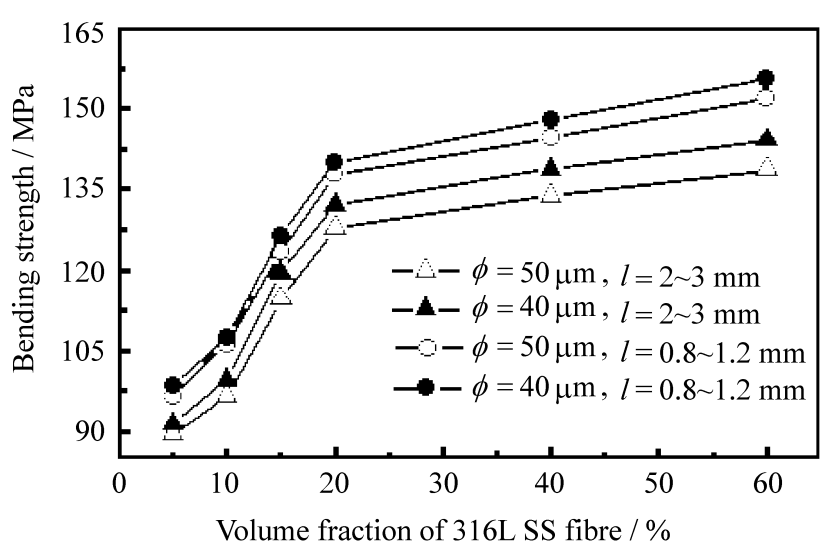



图4　316L SS 直径与长度对复合材料抗弯强度的影响

Fig. 4　Influence of diameter and length of 316L SS fibre on bending strength of 316L SS fibre/ HA composites

减小而增大。根据Cottrell 对纤维拔出应力分析的理论[13]，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20 % 316L 不锈钢纤维复合材料为例，从上至下抗弯强度依次为127.7 MPa、132.1 MPa、137.8 MPa、140.1 MPa，直径同为50 μm 或40 μm 时，长度为0.8 ~1.2 mm 的复合材料抗弯强度比长度为2 ~3 mm 的复合材料抗弯强度大10.1 MPa 或8.0 MPa；而长度同为0.8 ~1.2 mm 或2 ~3 mm 时，直径为40 μm 的复合材料抗弯强度比直径为50 μm 的复合材料抗弯强度大2.3 MPa 或4.4 MPa。此外，在图4 中再次出现的拐点进一步说明20 % 316L 不锈钢纤维复合材料性能最优。

## 2.5　SEM 分析

图5 为316L 不锈钢纤维含量依次增加的复合材料扫描电镜照片。表明复合材料的比例成分不一样，它们的微观组织就明显不一样，且随着 HA 粉末和316L 不锈钢纤维成分的变化它们的微观组织呈一定规律性的变化。作为增韧相的316L 不锈钢纤维在复合材料中呈无序、均匀分布状态，且与基体颗粒有较好的接触，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。

图6 为某根纤维与基体结合界面放大600 倍和放大1000 倍的扫描电镜照片。由此可更清晰地看到，316L 不锈钢纤维包裹于 HA($ZrO_2$) 基体中，两者结合非常紧密，界面平整，316L 不锈钢纤维与 HA($ZrO_2$) 基体紧紧地咬合在一起。

## 2.6　金相结构分析

图7 为10 % 316L 不锈钢纤维复合材料基体加入或不加入$ZrO_2$ 的金相对比照片。由图7 可知，未加$ZrO_2$ 的复合材料磨损表面存在小黑洞，表明其为磨损过程中基体被磨掉后留下的“露头”；而加入$ZrO_2$ 的复合材料不存在此行为。当基体中存在硬质增强相时，增强相承担了部分剪切应力，磨损过程中基体滑移受到增强相的阻碍而减弱，从

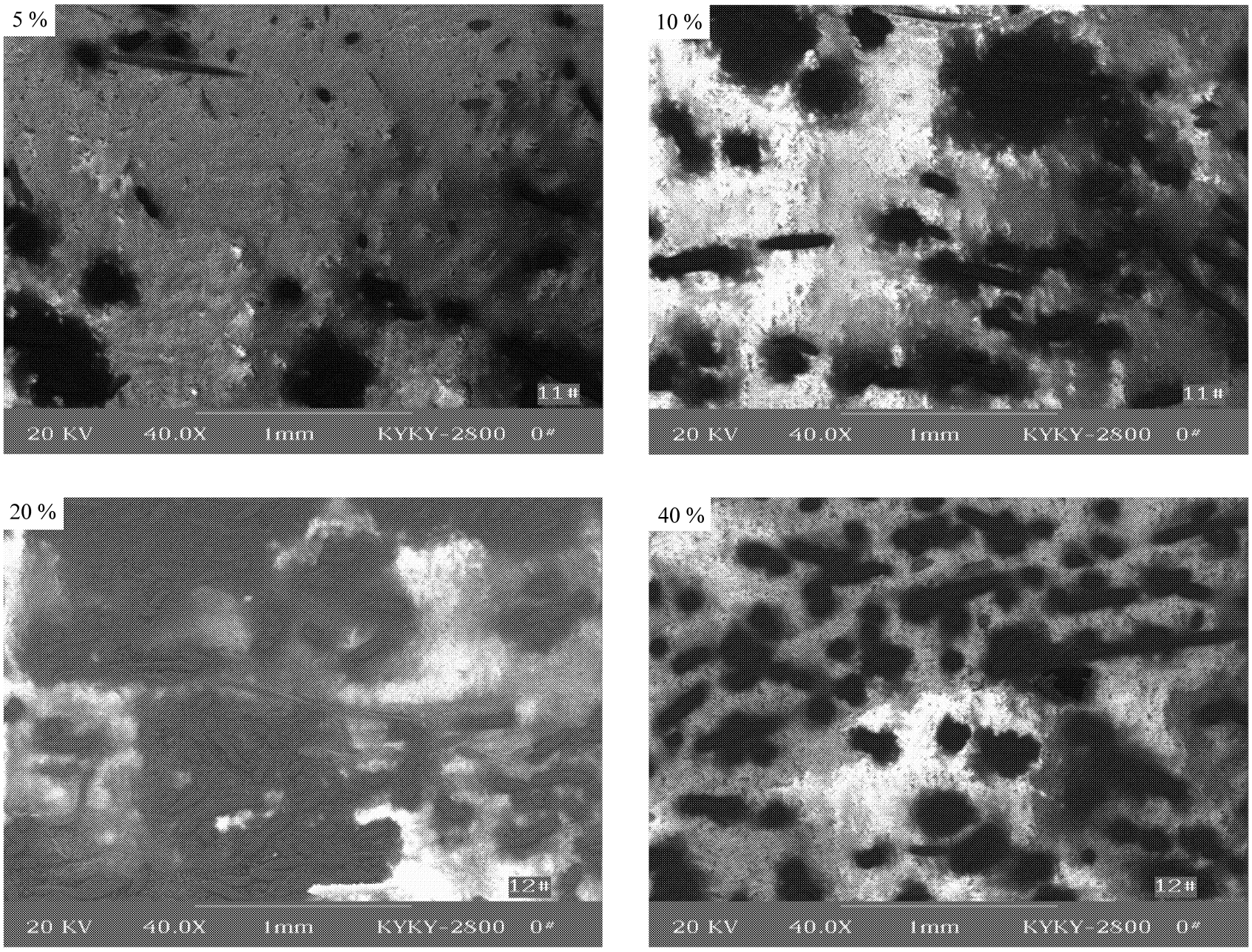



图5 HA-316L 不锈钢纤维复合材料扫描电镜照片

Fig. 5 SEM morphologies of 316L SS fibre/ HA composite samples with different contents of 316L SS fibre

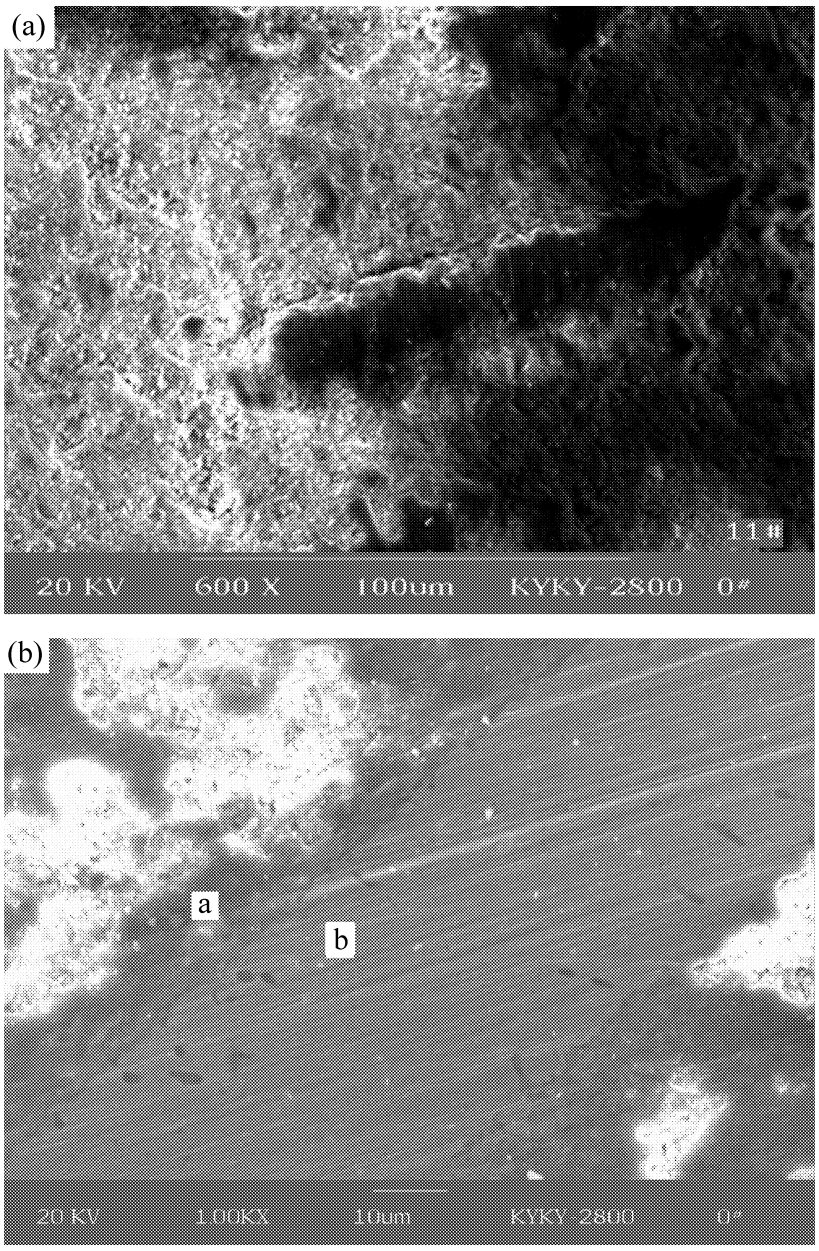
而使得复合材料表面磨损程度减轻。故加入$ZrO_2$后的复合材料的耐磨性能明显高于未加入$ZrO_2$的复合材料的耐磨性能，这亦佐证了加入$ZrO_2$有助于提高复合材料的强度。

## 2.7 断裂性能

含不同316L 不锈钢纤维体积分数复合材料抗弯试样断口形貌如图8 所示，复合材料的316L 不锈钢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。5 % 316L SS 纤维/ HA 复合材料断口断裂面较整齐，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，因此脆性断裂的特征比较明显，断裂形式可以认为是脆性断裂。10 %、20 %、40 % 316L SS 纤维/ HA 复合材料断口是阶梯型断口，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5 % 316L SS 纤维/ HA 复合材料断口大得多，断裂形式表现为典型的韧性断裂，且韧性程度随316L 不锈钢纤维体积分数依次增加。复合材料断口处普遍的纤维拔出亦表明了316L 不锈钢纤维的增韧特性。

## 2.8 微区元素含量分析

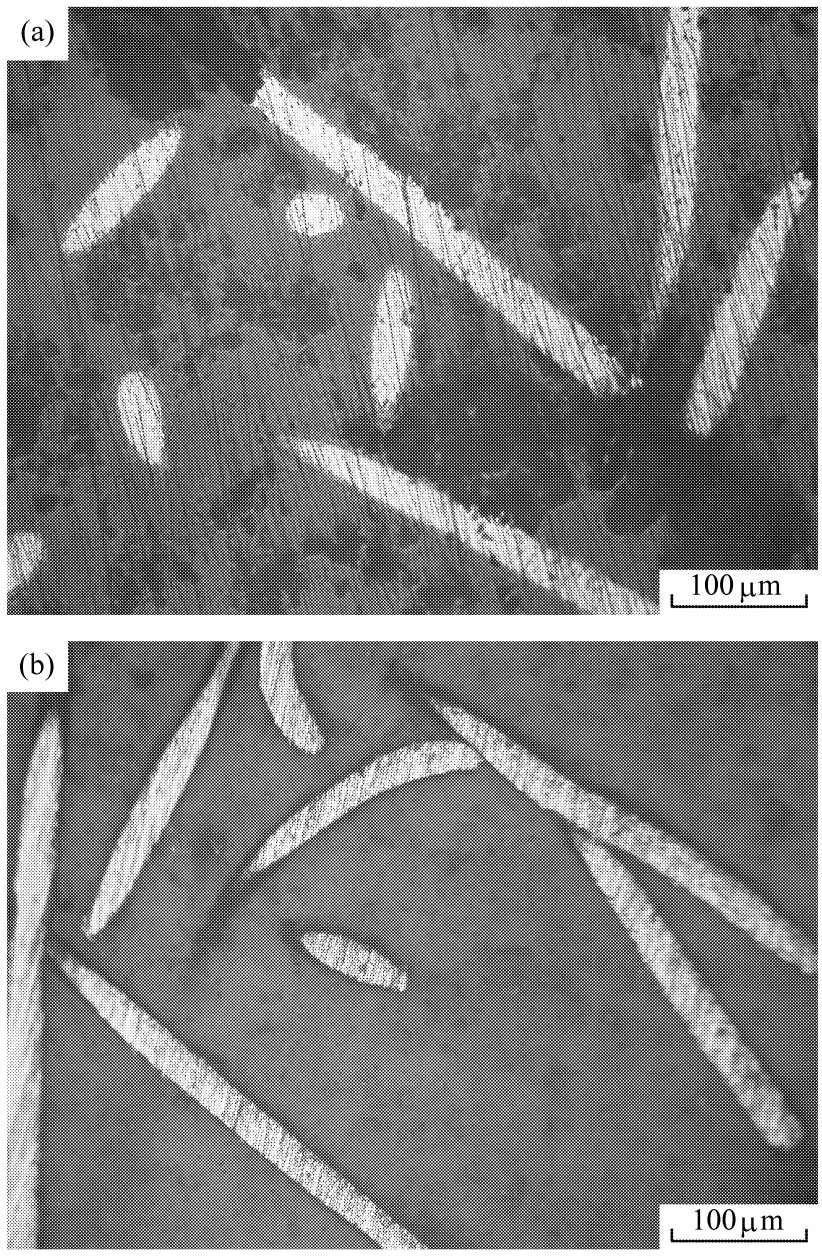
对图6( b) 中a 点、b 点进行微区成分分析，结果如图9( a) 、图9( b) 所示。结果表明: a 点的主要成分为 Ca、P、Zr，但出现相当微量的 Fe，表明在基体中发生了微量的 Fe 元素扩散; b 点的主要成分为 Fe、Cr、Ni，表明此处为316L 不锈钢纤维，但未出现 Ca、P 的元素峰，表明在316L 不锈钢中不发生基体的扩散。基体与韧化相均相对独立，二者之间不发生任何化学反应。此研究结果与HA-316L 不锈钢粉末复合材料的研究结果不一




(a) Low magnification; (b) High magnification

图6　复合材料中316L 不锈钢纤维/ HA 界面结合状况示意图

Fig. 6　SEM micrographs of 316L SS fibre/ HA composite with 20 % 316L SS fibre




(a) Not added $ZrO_2$; (b) Added $ZrO_2$

图7　含10 % 316L 不锈钢纤维的复合材料金相照片

Fig. 7　Metallographical morphologies of 316L SS fibre/ HA composite samples with 10 % 316L SS fibre

致[14]，在HA-316L 不锈钢粉末复合材料同时发生316L 不锈钢粉末与基体HA 的互扩散，且扩散的量较大。这是因为316L 不锈钢纤维自身已经过热处理而相当致密，即使在高温烧结条件下也无法接受外来元素的扩散，同时由于自身活性降低，亦不易发生元素扩散，但在高温下仍存在微量游离Fe 渗到基体中，此结果与Knepper 的研究结果一致[15]。

## 3　结　论

(1) 成功制备了不同成分点的316L 不锈钢纤维/ HA 复合材料和316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料，且不锈钢纤维和纳米$ZrO_2$(CaO) 粒子对复合材料具有增强或增韧的作用。综合考虑认为，20 % 316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 复合材料的性能最优，其抗弯强度和抗压强度分别为140.1 MPa 和348.9 MPa。

(2) 316L 不锈钢纤维/ HA-$ZrO_2$(CaO) 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，且纤维长度对抗弯强度的影响略大于纤维直径的影响。

(3) 复合材料微观组织随HA 粉末和316L 不锈钢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 不锈钢纤维结合紧密，界面平整，两相融合程度较高。

(4) 5 % 316L 不锈钢纤维复合材料表现为脆性断裂，而10 %、20 %、40 % 316L 不锈钢纤维复合材料均表现为韧性断裂，且韧性程度随316L 不锈钢纤维含量依次增加。基体与韧化相均相对独立，二者之间不发生任何化学反应，基体HA 中发生微量的Fe 元素扩散，但在316L 不锈钢中不发生基体的扩散。

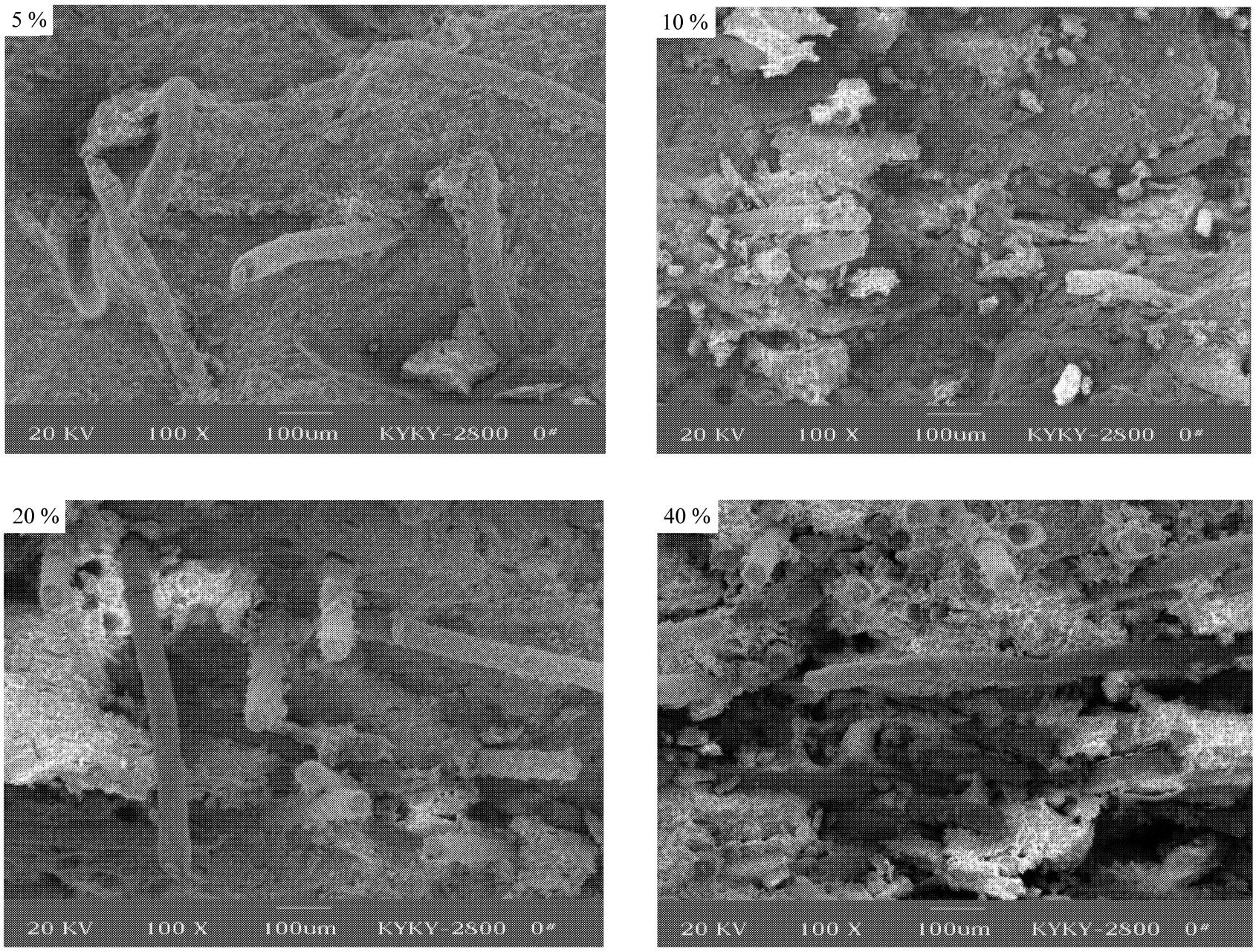
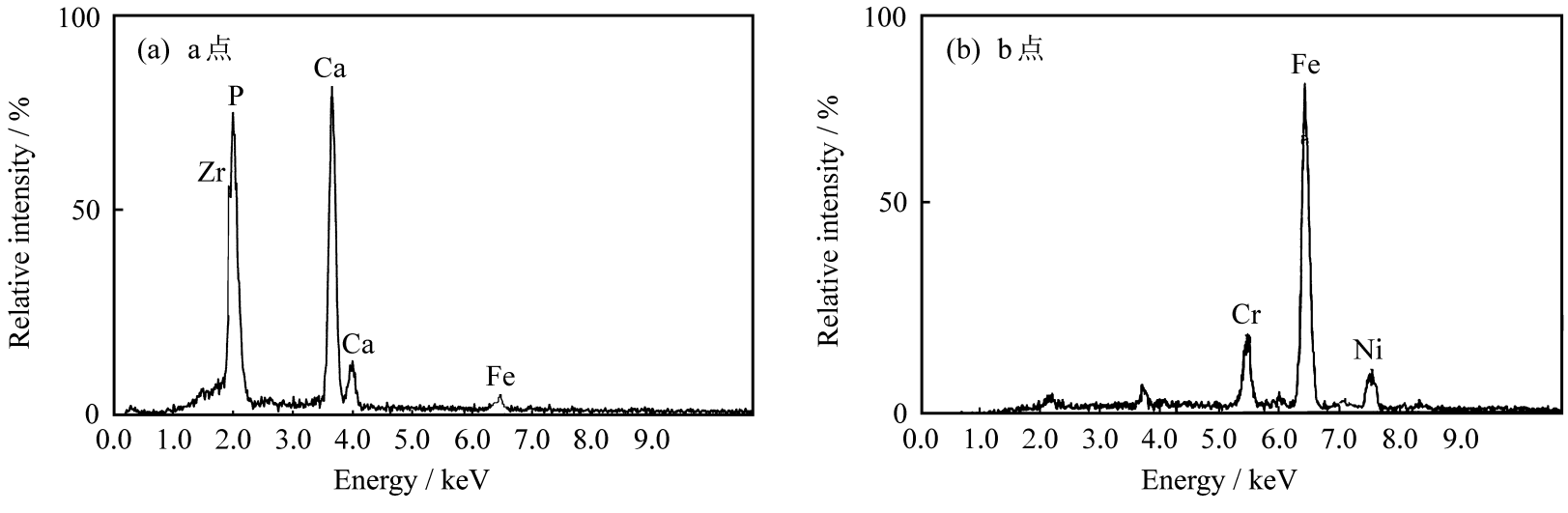



图8 316L SS 纤维/ HA 复合材料断口形貌扫描电镜照片

Fig. 8 SEM fractographs showing fracture surface characteristics of different 316L SS fibre/ HA composites




(a) HA area; (b) 316L SS fibre area

图9 316L SS 纤维/ HA 复合材料微区成分含量分析

Fig. 9 EDXA curves of 316L SS fibre/ HA composite with 20 % 316L SS fibre

## 参考文献:

[1] 吴 凡, 杨维东, 雷德林, 等. 成骨细胞接种于珊瑚羟基磷灰石构建骨组织的研究[J]. 解放军医学杂志, 2001, 26(4): 246-248.

Wu Fan, Yang Weidong, Lei Delin, et al. Research of bone regeneration with cultured osteoblasts seeded in porpus coralhydroxyapatite [J]. Medical Journal of Chinese PLA, 2001, 26(4): 246-248.

[2] Okada S, Kashino T, Kin Y, et al. Morphological changes and bone formation in cortical bone around hydroxyapatite cement in experimental osteoporotic rats [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(12): 971-973.

[3] 齐宝芬. 外科植入不锈钢产品钝化工艺[J]. 材料保护,

2000, 33(5): 37-38.
Qi Baofen. Passivation technique of stainless steel products used as surgical implants [J]. Materials Protection, 2000, 33(5): 37-38.

[4] 白晓军, 金展鹏, 曾 强, 等. 不锈钢基体上Ni-HAP复合镀层结合强度的研究[J]. 电镀与环保, 2000, 20(1): 6-8.
Bai Xiaojun, Jin Zhanpeng, Zeng Qiang, et al. Investigation on the binding strength of Ni-HAP on stainless steel substrate [J]. Electroplating and Pollution Control, 2000, 20(1): 6-8.

[5] Reclaru L, Lerf R, Eschler P Y, et al. Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant [J]. Biomaterials, 2001, 22(3): 269-279.

[6] 陈晓明, 李志刚, 闫玉华, 等. 钛合金人工关节柄烧结复合生物活性玻璃陶瓷涂层的研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2001, 20(1): 28-32.
Chen Xiaoming, Li Zhigang, Yan Yuhua, et al. Study on bioactive composite glass-ceramic coating on stem artificial hip joint made of titanium alloy by sintering method [J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2001, 20(1): 28-32.

[7] 张国珍, 张久兴, 母瑞虹, 等. 表面钝化处理对SPS Ti/HA生物材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(6): 57-60.
Zhang Guozhen, Zhang Jiuxing, Mu Ruihong, et al. Effect of surface passivation on the capability of SPS Ti/HA bioactivity materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(6): 57-60.

[8] Dunn D S, Raghavan S, Volz R G. Anodized layers on titanium and titanium alloy orthopedic materials for antimicrobial activity applications [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1992, 7(1): 123-137.

[9] Prabhu A, Shelburne C E, Gibbons D F. Cellular proliferation and cytokine responses of murine macrophage cell line J774A.1 to polymethylmethacrylate and cobalt-chrome alloy particles [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1998, 42(4): 655-663.

[10] Hellier W G, Hedman T P. Wear volume rates of forged and hot isostatically pressed powder cobalt-chromium-molybdenum alloy for an intervertebral disc prosthesis [A]. Transactions of the Annual Meeting of the Society for Biomaterials in Conjunction with the International Biomaterials Symposium [C]. 1991, 14: 224-229.

[11] 宋希文, 安胜利, 赵文广. 氧化铝超细粉末的烧结特性[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(2): 20-22.
Song Xiwen, An Shengli, Zhao Wenguang. Sintering properties of ultrafine alumina powder [J]. Ordnance Materials Science and Engineering, 2001, 24(2): 20-22.

[12] 周达飞主编. 材料概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 110-152.
Zhou Dafei. Materials Production [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Press, 2001. 110-152.

[13] Cottrell A H. Strong solids [J]. Proc Roy Soc, 1964, A282(1): 2-9.

[14] Zou Jianpeng, Ruan Jianming, Huang Baiyun, et al. Physico-chemical properties and microstructure of hydroxyapatite-316L stainless steel biomaterials [J]. Journal of Central South University of Technology, 2004, 11(2): 113-118.

[15] Knepper M, Milthorpe B K. Interdiffusion in short-fibre reinforced hydroxyapatite ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, 9(10): 589-596.