

بررسی اثر سورفکتانت های Aliquat336 و Span20 بر ریز ساختار نانوذرات β -TCP

فاطمه میرجلیلی^۱، سهیلا جلال زاده^۲، حامد صمدی^۲، علی نعمتی^۳ و صاحبعلی منافی^{۴*}

۱- گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعت شریف، تهران، ایران

۴- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۱/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۳/۱۱

چکیده

در این پژوهش، نانوپودر بتا تری کلسیم فسفات از روش رسوب شیمیایی سنتز گردید و اثر مواد سورفکتانت مختلف بر نوع فازها و توزیع اندازه ذرات مورد پژوهش قرار گرفت. در نهایت پس از سنتز نمونه‌ها، روی آنها تست های XRD، FTIR و TEM برای بررسی های فازی و مورفولوژی انجام گرفت. بررسی های فازی نشان داد که در این شرایط فاز غالب فاز β -TCP می باشد. نتایج حاصل از FTIR برای همه نمونه های سنتز شده، ارتعاشات باندهای مولکول های β -TCP را نشان دادند همچنین تصاویر TEM نشان داد که در زمان چرخش ۴۸ h با ماده سورفکتانت Aliquat336 کوچکترین اندازه ذرات تقریباً بین ۵۰-۴۵ nm بدست می آید که نانوذرات دارای توزیع و پراکنندگی مناسب بدون آگلومره شدن می باشند.

واژه های کلیدی: β -TCP، ماده سورفکتانت، رسوب شیمیایی، الگوی پراش اشعه ایکس.

۱- مقدمه

انسان ها کرده اند که از این مواد زیستی می توان در بدن انسان برای جایگزین کردن بخش های استخوانی آسیب دیده استفاده کرد [۲،۳].

با پیشرفت نانوتکنولوژی، ثابت شده است که آپاتیت استخوانی حاوی کریستال های کلسیم فسفات در اندازه های نانویی می باشد. تحقیقات بسیار نشان داده اند که به طور معمول سلول های تشکیل دهنده استخوان با سطوح در مقیاس نانویی مواد زیستی در کنش هستند و این ویژگی نانویی در مواد کاشته شده برای جلوگیری از پس زدن آنها بسیار مهم

سرامیک ها در سال ۱۹۶۰ میلادی برای کاربرد ارتوپدی معرفی شدند. استحکام فشاری، سختی بالا و زیست سازگاری بالایی که با بافت زنده دارند از ویژگی های کاشتنی های سرامیکی است [۱]. بیوسرامیک های نظیر آلومینا، زیرکون، فسفات های کلسیم و بیوشیشه ها اهمیت زیادی در شرایط بیولوژیکی دارند. تحقیقات و پیشرفت های انجام شده در زمینه بیوسرامیک ها کمک شایانی به سلامتی و بهبود زندگی

* عهده دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: s_manafi@iau-shahrood.com

بیوسرامیکی تاثیرگذار در زمینه کاربردهای پزشکی همچون ارتوپدی به وجود آورده است [۱۲،۱۳].

Mangano و همکارانش در سال ۲۰۱۵ آزمایشات انحلال در آزمایشگاه و در بدن موجود زنده را بررسی کردند و نشان دادند که سرعت انحلال HA در بدن انسان بعد از ایمپلنت کردن، آنقدر پایین است که به شکل گیری حداکثر بافت استخوان منتهی نمی‌شود. از طرف دیگر، هنگامی که β -TCP در معرض مایعات فیزیولوژیکی قرار می‌گیرد، به سرعت یون‌های Ca^{2+} و PoU^{3-} آزاد می‌شوند. این انحلال سریع، به شدت سطح مورد نیاز برای رشد سلولی استخوان را کاهش داده و بنابراین کاربرد آن در موارد پزشکی محدود می‌شود. هنگامی که این دو فاز بطور مناسبی با هم مخلوط شد تا فسفات‌های کلسیم دو فازی (BCPs) حاصل شود، قابلیت جذب زیستی به حداکثر رسید [۱۰]. اخیراً تحقیقاتی توسط Zhao و همکاران انجام شده است تا با استفاده از راه‌های مختلف سنتز از جمله مخلوط کردن فسفات‌های کلسیم مختلف در واکنش‌های حالت جامدی، رسوب، روش‌های مخلوط مایعی، رفتار استخوان طبیعی، پیرولیز (گرماکافت)، میکروویو و فرآیند احتراق، BCPs (فسفات کلسیم‌های دو فازی) مشکل از HA و β -TCP بهبود بخشند [۱۱].

بررسی‌هایی توسط Sonosh و همکارانش در سال ۲۰۱۰ روی خواص ریزساختاری β -TCP بدست آمده به روش سل-ژل صورت گرفت که توانستند ذراتی با اندازه ذرات ۸۰ nm بدون آگلومراسیون تهیه کنند [۷]. نانو ساختارهای β -TCP سازگاری زیستی بهتر و خواص مکانیکی مطلوب تری نسبت به نمونه‌های میکرومتری در محیط بدن از خود نشان می‌دهند. این کارایی مطلوب زمانی بهینه است که ذرات نانومتری β -TCP از اندازه و شکل یکنواخت و کمترین میزان آگلومره شدن (بهم چسبیدن) برخوردار باشند. راه‌های بسیاری برای تولید این مواد زیستی مانند روش رسوب شیمیایی، فرآیند هیدرو ترمال، واکنش حالت جامد و سنتز سل-ژل وجود دارد [۱۴،۱۵].

است. بر اساس مطالعات قبلی در تهیه هیدروکسی آپاتیت در گروه‌های کربنات، فعالیت‌های زیستی آن را افزایش دادند. بنابراین، سرامیک‌های آپاتیت متخلخل به لحاظ شیمیایی شبیه به آپاتیت استخوانی می‌باشد و ترکیب ساختاری آن بهتر از پیوندهای استخوانی است [۴،۵]. به خاطر ساختار شبه آپاتیت که بافت‌های سختی مانند استخوان‌ها، مینای دندان و ... دارند از فسفات‌های کلسیم در پزشکی استفاده گسترده‌ای می‌شود. علاوه بر این کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت با فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ که نسبت Ca/P برابر ۱/۶۷ است ۶۹٪ وزن استخوان طبیعی را تشکیل می‌دهند [۸-۶]. هیدروکسی آپاتیت در مایعات بدن انسان و نیز در شرایط خشک و رطوبت تا دمای 1200°C پایدار است و تجزیه نمی‌شوند و یک زیست فعال است. بتا تری کلسیم فسفات با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ و نسبت $\text{Ca/P} = 1/5$ نیز دارای ساختار کریستالی ۶ وجهی است. کلسیم فسفات‌هایی مانند هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات به خاطر زیست‌سازگاری و نیز شباهت آنها به ترکیبات معدنی استخوان بدن انسان و دندان جایگزین‌های مناسبی برای بخش آسیب دیده استخوانی بدن انسان می‌باشند. زیست‌سازگار بودن مواد فسفات کلسیم به عوامل بسیاری در روند سنتز بستگی دارد که از آن جمله عبارتند از درجه خلوص مواد، اندازه و ساختار کریستال، درجه حرارت، pH، غلظت و ترتیب ترکیب و اکنشگرها که این عوامل بایستی توسط پارامترهای سنتز کنترل شوند [۹-۱۱]. تری کلسیم فسفات‌ها در دمای بالا $1500-1000^\circ\text{C}$ پایدارند. این ترکیب کلسیم فسفاتی برخلاف آپاتیت قابلیت باز جذب دوباره دارد. تری کلسیم فسفات دارای دو فرم α -TCP و β -TCP فرم β -TCP در دمایی حدود 1200°C به فرم α تبدیل می‌شود. تری کلسیم فسفات نوع α در زمینه پزشکی جایگاه چندانی ندارد، ولیکن شباهت‌ها و نزدیکی بیولوژیکی تری کلسیم فسفات نوع β به بافت سخت در کنار اکتیویته بالا و پاسخ بسیار عالی آن به محیط فیزیولوژیکی، از این کلسیم فسفات،

Aliquat336 و Span20 با درصدهای وزنی ۱۲/۹٪ تهیه گردیدند [۲۰] و در نهایت برای تنظیم pH=۱۱-۱۲ قطره محلول‌های آمونیاک به محلول اضافه گردید. محلول‌های حاصل به مدت ۴۸ h توسط همزن مغناطیسی همزده شدند. رسوب‌های حاصل در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۳ h خشک و در نهایت در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت ۲ h پخت گردیدند.

بررسی‌های فازی و ریزساختاری با استفاده از دستگاه XRD مدل PW1800 با تابش طول موج $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده‌های $2\theta=10-60^\circ$ و تبدیل فوریه طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) توسط اسپکتروم Perkin Elmer با استفاده از روش UATR مورد استفاده قرار گرفت.

برای مقایسه اندازه ذرات از رابطه شرر استفاده شد که به صورت زیر می‌باشد:

$$\tau = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه K ضریب شکل بلور بوده و به طور متوسط ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، β پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکسیمم بر حسب رادیان، θ زاویه پراش بر حسب درجه و τ اندازه متوسط کریستالیت بر حسب نانومتر است [۱۸،۲۰].

مورفولوژی و اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM208 ساخت شرکت Philips و مدل EM IOC ساخت شرکت Zeiss آلمان مطالعه قرار گرفت.

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های β -TCP با حضور مواد سورفکتانت مختلف.

| نمونه | ماده سورفکتانت (Aliquat336) | ماده سورفکتانت (Span20) | زمان (h) |
|-------|-----------------------------|-------------------------|----------|
| A | ندارد | ندارد | ۴۸ |
| B | ندارد | دارد | ۴۸ |
| C | دارد | ندارد | ۴۸ |
| D | دارد | دارد | ۴۸ |

Deny و همکاران در سال ۲۰۱۶ داربست‌های نانو کلسیم فسفات را برای استفاده در مهندسی بافت تهیه نمودند و مشاهده شد که این داربست‌ها در مقایسه با داربست‌ها در مقیاس میکرو دارای استحکام مکانیکی بالاتری می‌باشند [۱۶].

اثرات نانوذرات β -TCP توسط Murakami در سال ۲۰۱۷ بر زیست‌سازگاری داربست‌های سه بعدی کلاژنی صورت پذیرفت و اثر رشد روی سلول‌های استخوان به طور زیادی مشاهده شد [۱۷].

در تحقیق حاضر با توجه به مزایای فراوانی از جمله، قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، سادگی و مقرون به صرفه بودن، کنترل اندازه (نانوذرات) و شکل ذرات روش رسوب شیمیایی انتخاب گردید [۱۸،۱۹]. لذا هدف از انجام این پژوهش سنتز نانوذرات β -TCP است و از آنجائیکه نانوذرات بدلیل اندازه ذرات بسیار ریز و نسبت سطح به حجم زیاد، تمایل به آگلومره شدن و واکنش‌پذیری زیادی دارند لذا سعی بر این است تا با بررسی اثرات مواد سورفکتانت گوناگون بتوان نانوذراتی با پراکندگی مناسب و با دانه‌بندی ریز بدست آورد.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای تهیه نانوذرات بتا تری کلسیم فسفات (β -TCP)، به عنوان منبع یون کلسیم و فسفات از محلول‌های نمک‌های آبی $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Prolabo 0308821142) و $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck, Prolabo A0143307 037) و دو نوع مواد سورفکتانت Span20 و Aliquat336 (Sigma-Aldrich) برای افزایش پراکندگی و محلول آمونیاک دارای خلوص ۹۷٪ (Merck) برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفتند.

برای سنتز نانوذرات از روش رسوب شیمیایی ابتدا محلول‌های آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۳ مولار و نمک فسفات با غلظت ۰/۲۲۵ مولار و محلول‌های Aliquat336 و Span20 با درصد وزنی ۲۵/۸٪ و محلول ترکیبی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیزهای فازی

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده با سورفکتانت و بدون سورفکتانت در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس برای همه نمونه سنتز شده تقریباً یکسان بوده و نانوذرات سنتز شده مطابق با کارت‌های استاندارد (JCPDS 09-0169) حاوی فاز β -TCP می‌باشد [۲۱، ۲۲]. بنابراین مواد پراکنده کننده اثری روی نوع فازها نداشته‌اند که ممکن است به علت درصد پایین این مواد باشد که فاز جدیدی تشکیل نشده یا مقدار آن اندک بوده است که قادر به شناسایی نمی‌باشد [۱۲].

جدول ۲ میانگین اندازه ذرات سنتز شده با سورفکتانت‌های مختلف طبق رابطه شرر را نشان می‌دهد. مشاهده گردید نمونه سنتز شده با افزودنی Aliquat336، با اندازه متوسط ۴۲ nm، کوچکترین اندازه را در بین نمونه‌های سنتز شده دارد.

بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که Span20 و مخلوط دو ماده Span20 و Aliquat336 اثر چندانی بر پراکندگی نانوذرات نداشته است و سورفکتانت Aliquat336 بیشترین اثر را بر شکل و پراکندگی نانوذرات داشته است. در نتیجه بهترین سورفکتانت برای β -TCP، Aliquat336 می‌باشد.

نتایج حاصل از FTIR نیز برای نمونه‌های سنتز شده با سورفکتانت‌های مختلف در شکل ۲ آورده شده‌اند. در تمام اشکال باندها در محدوده جذب $1000-900 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اشکال HPO_4^{3-} و در محدوده $730-700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندها فسفات $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ و همچنین در محدوده $600-480 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندها فسفات PO_4^{3-} می‌باشد. با توجه به پیک‌ها مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به فسفات به علت حضور سورفکتانت‌ها افزایش یافته است [۲۳، ۲۴]. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه C شدت پیک‌های فسفاتی بیشترین افزایش را دارد که نشان دهنده این است که Aliquat336 بهترین سورفکتانت می‌باشد. پیک‌های مربوط به کربنات که در محدوده عدد موج $1600-1400 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود به معنی

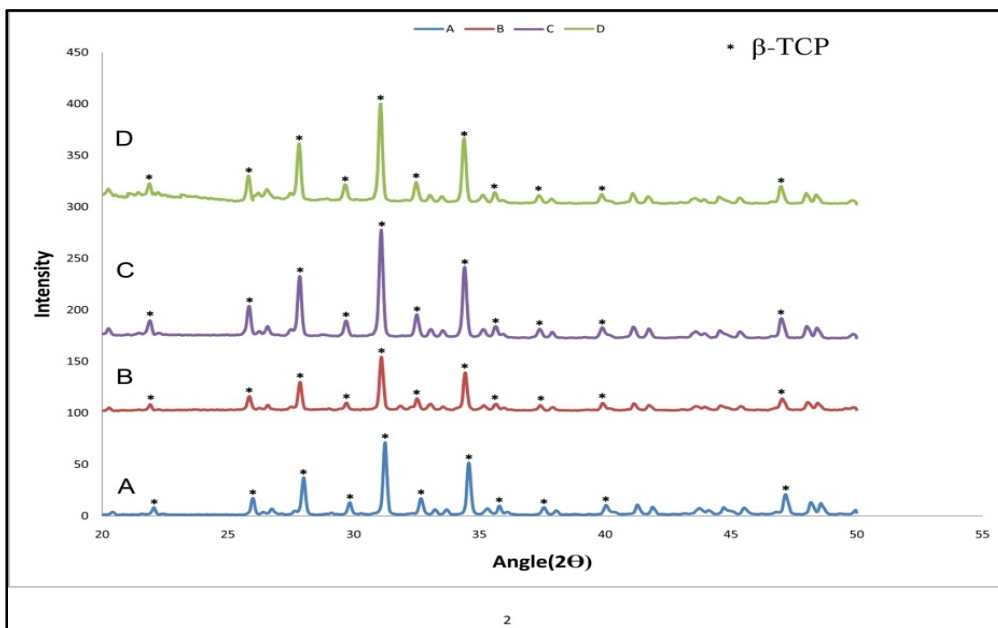
جانشینی مقداری کربنات در نمونه‌هاست که در نتیجه عملیات سنتز در محیط و جذب کربنات از انحلال گاز CO_2 موجود در هوا به وجود آمده است [۲۵، ۲۶]. پیک پهنی که در محدوده $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد مربوط به OH باند و جذب سطحی آب در همه نمونه‌هاست [۲۷، ۲۸].

۳-۲- مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری

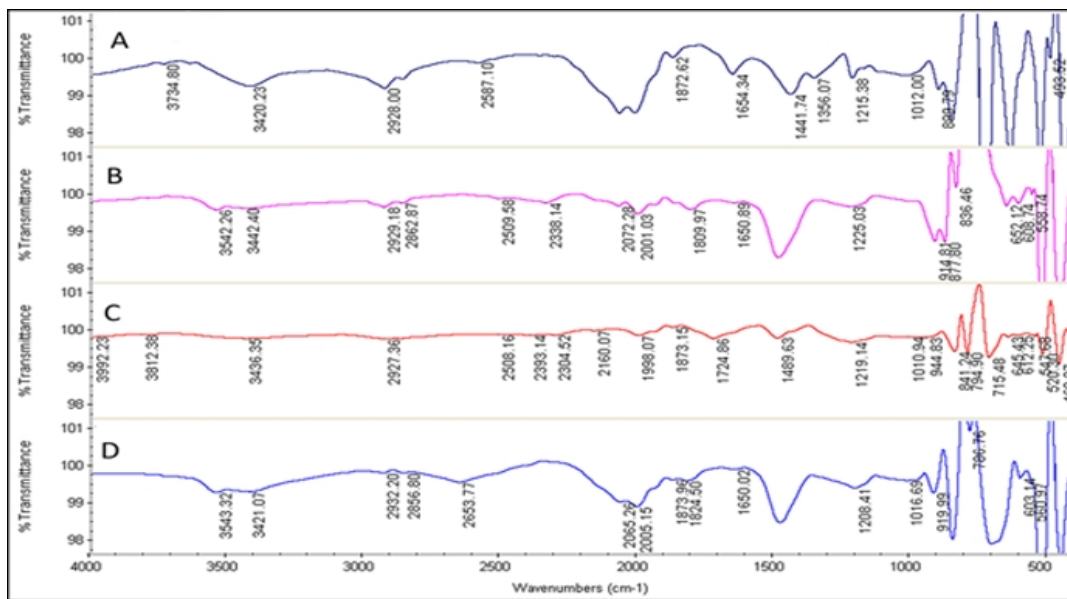
برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نانوپودرهای سنتز شده به روش رسوب گذاری، از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۳ تصاویر TEM بدست آمده از نمونه‌های A، B، C و D نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه A، ذرات دارای اندازه ۱۵۰ nm دارای اشکال با شکل هندسی نامنظم و مقداری آگلومراسیون می‌باشند و در نمونه B با حضور سورفکتانت ماده پراکنده کننده Span20 اندازه ذرات تقریباً ۲۰۰ nm با شکل هندسی نامنظم و به شدت آگلومره می‌باشند. تصویر TEM از نمونه C بیانگر این است که ذرات در حضور Aliquat336 دارای اندازه ۵۰ nm با شکل هندسی منظم‌تر و آگلومراسیون کمتر تشکیل شده است. آگلومراسیون ذرات در نمونه C به علت ریزدائگی بیش از اندازه ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم ذرات تمایل زیادی به چسبیدن بهم دارند.

تصویر D، نمونه ترکیبی مواد Aliquat336 و Span20 را نشان می‌دهد که ذرات دارای شکل هندسی منظم‌تر و با ابعاد درشت‌تری تقریباً ۲۵۰ nm می‌باشند که نشان دهنده آگلومراسیون بیشتر در این نمونه‌ها می‌باشد. پس با توجه به نتایج بدست آمده بهترین ماده پراکنده کننده Aliquat336 می‌باشد که ذرات دارای اندازه ذرات ریزتر با پراکندگی بیشتر و شکل هندسی مناسب‌تر می‌باشند.

Aliquat336 یک ماده سورفکتانت کاتیونی است که سرعت جذب یون کلسیم را تسریع می‌کند و باعث ایجاد گروه‌های بار منفی می‌گردد که باعث افزایش نیروهای دافعه بین ذرات گردیده و از آگلومراسیون جلوگیری می‌کند [۲۹، ۳۰].



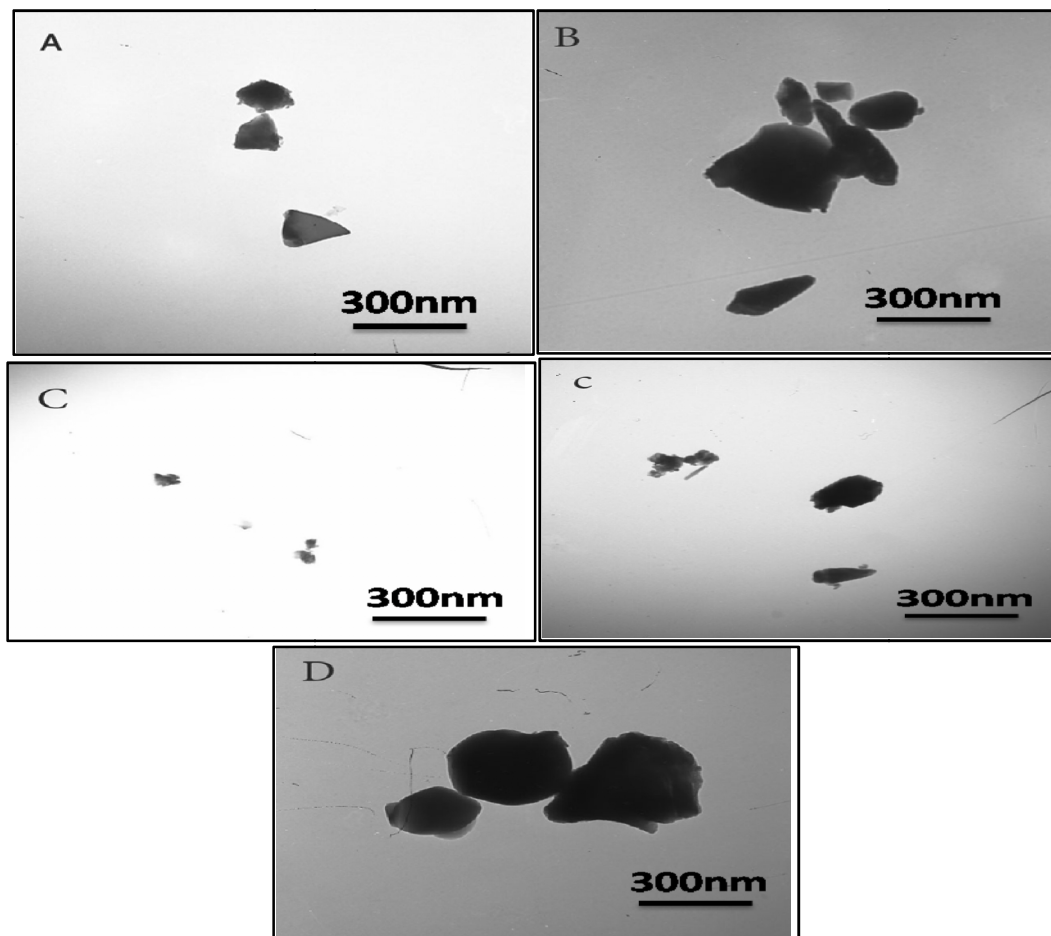
شکل ۱: آنالیز اشعه ایکس نانوذرات β -TCP سنتز شده با سورفکتانت‌های مختلف.



شکل ۲: الگوی FTIR نمونه‌های بتا تری کلسیم فسفات خالص، A، B، C و D با حضور سورفکتانت‌های مختلف.

جدول ۲: اندازه کریستالیت نمونه‌های A، B، C و D طبق رابطه شرر.

| نمونه | τ (nm) |
|-------|-------------|
| A | ۶۱ |
| B | ۴۷ |
| C | ۴۲ |
| D | ۵۳ |



شکل ۳: تصاویر TEM از نمونه‌های A، B، C و D.

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- [1] A.I. Misions, T.C. Vaimakis, C.C. Trapalis, *Ceramic international*, **36**, 2010, 623.
- [2] T.V. Thamaraiselvi, S. Rajeswari, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, **18**, 2004, 9.
- [3] T.W. Kim, Y.M. Park, D.H. Kim, H.H. Jin, K.K. Shin, J.S. Jung, H. Park, S. Yoon, *Ceramics international*, **38**, 2012, 1965.
- [4] S. Yamada, D. Heymann, J.M. Bouler, G. Daculsi, *Biomaterials*, **18**, 1997, 1037.
- [5] J.M. Bouler, R.Z. Legeros, G. Daculsi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 2000, 680.
- [6] K. Hee, H. Woojune, K. Eun, M. Jeong, K. Sukwha, *Tissue Engineering Part A*, **21**, 2015, 1237.
- [7] K.P. Sanosh, M. Cheol-Chu, A. Balakrishnan, *Current Applied Physics*, **10**, 2010, 68.
- [8] S. Pramanik, A. Agarwal, K. Rai, *Trends in biomaterilas*, **19**, 2005, 46.
- [9] S. Xiaolan, J. Nan, L. Yukun, X. Dayu, Q. Guanzhou, *Journal of Rate Earths*, **25**, 2007, 428.
- [10] C. Mangano, B. Sinjari, J.A. Shibli, *Clinical Implant Dentistry*, **17**, 2015, 610.
- [11] J. Zhao, J. Zhao, J. Chen, *Ceramic International*, **40**, 2014, 3379.
- [12] D. Andrescu, E. Matijevec, D.V. Goia, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **29**, 2006, 93.

در این پژوهش نانوذرات بتا تری کلسیم فسفات با استفاده از روش رسوب‌گذاری در دمای 1100°C سنتز شد و اثر استفاده از دو سورفکتانت Aliquat336 و Span20 و ترکیب هر دو مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای مادون قرمز و پراش اشعه ایکس، فاز غالب نانوذرات بتا تری کلسیم فسفات می‌باشد که در حضور مواد پراکنده کننده مختلف، هیچ فاز جدیدی تشکیل نگردید. تصاویر TEM نشان داد که با افزایش مواد سورفکتانت، ذرات دارای توزیع مناسب‌تر و آگلومره شدن کمتر می‌باشند. ولی بهترین پراکندگی و ریزترین اندازه ذرات در حضور Aliquat336 بدست آمد که این ذرات کروی شکل دارای اندازه ذرات تقریباً ۴۵-۵۰ nm با پراکندگی مناسب می‌باشند.

- [22] A. Misions, T. Vaimakis, C. Trapalis, *Ceramic International*, **36**, 2010, 623.
- [23] F. Okatar, *Materials letters*, **60**, 2006, 2207.
- [24] C. Ergun, Z. Evis, T. Webster, F. Sahin, *Ceramics international*, **37**, 2011, 971.
- [25] X. Du, M. Su, J. Li, *Powder technology*, **192**, 2009, 40.
- [26] L. Roseti, V. Parisi, M. Petretta, C. Cavallo, *Materials Science and Engineering C*, **6**, 2017, 17.
- [27] S. Kashte, A. Kumar, S. Kadam, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, **14**, 2017, 1.
- [28] H. Farnoush, G. Aldic, H. Cimenoglu, *Surface and Coatings Technology*, **265**, 2015, 7.
- [29] S. Swain, I. Gotman, R. Unger, C. Kirkpatrick, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **53**, 2016, 434.
- [30] X. Tang, L. Mao, J. Liu, Z. Yang, W. Zhang, *Ceramics International*, **42**, 2016, 15311.
- [13] S. Jarudilokkul, V. Boonamnuayuttaya, *Colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, **296**, 2007, 149.
- [14] S. Singh, P. Bhardwaj, V. Singh, S. Aggarwal, U.K. Mandal, *Journal of colloid and interface science*, **319**, 2008, 322.
- [15] A. Farzadi, M. Solati-Hashjin, F. Bakhshi, A. Aminian, *Ceramic international*, **37**, 2011, 65.
- [16] I. Denry, L. Kuhn, *Dental Materials*, **32**, 2016, 43.
- [17] H. Murakami, *Dental Materials Journal*, **21**, 2017, 53.
- [18] C. Ergun, Z. Evis, T.J. Webster, F.C. Sahin, *Ceramic international*, **37**, 2011, 971.
- [19] B. Li, X. Chen, B. Guo, X. Wang, H. Fan, X. Zhang, *Acta Biomaterialia*, **5**, 2009, 134.
- [20] S. Kannan, S.I. Vieira, S.M. Olhero, P.M.C. Torres, S. Pina, J.M.F. Ferreira, *Acta Biomaterialia*, **7**, 2011, 1835.
- [21] H. Zhao, L. Ma, Ch. Gao, J. Wang, J. Shen, *Materials Science and Engineering*, **29**, 2009, 836.