氧化钛-银复合涂层的制备及其性能研究

田 甜^{1,2},董海成²,田小亭²,胡同平³,韩 莉⁴

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)
 (2. 中国兵器科学研究院 宁波分院,浙江 宁波 315103)
 (3. 包头医学院 第一附属医院,内蒙古 包头 014030)
 (4. 包头市稀土研究院,内蒙古 包头 014030)

摘 要:利用扫描电镜、X 射线衍射仪、生物活性实验、抗菌性实验等设备和方法,系统研究了热处理方法对氧化钛-银复合涂层的形成及性能的影响。研究表明在钛片表面制备氧化钛纳米管阵列后,于 500 或 600 ℃ 条件下,对浸泡了 硝酸银饱和溶液的氧化钛纳米管阵列进行热处理,能够在钛合金表面制备得到既具有生物活性又具有抗菌性的氧化钛-银复合涂层。

关键词:氧化钛;银;涂层;生物活性;抗菌性
 中图法分类号:TB383
 文献标识码:A
 文章编号

文章编号: 1002-185X(2016)08-2098-06

生物活性涂层复合材料是一种性能优异的新型生物医用材料,它综合多种材料的优点于一体,不仅具有良好的机械性能,而且还具有良好的生物相容性和生物活性,被认为是一种最具潜力的人体组织替代材料之一^[1]。它通常由金属基体和表面生物活性层组成。金属基体能够提供良好的机械强度和生物相容性,生物活性层能够使移植体与活体骨组织及活体软组织形成化学键合。

在钛或者钛合金表面制备生物活性涂层,能够得 到具有优良的机械性能、生物相容性和生物活性的人 工骨,是生物硬组织材料领域的研究热点^[2]。但是随 着钛合金骨移植材料临床应用的增多,其周围炎症引 起的植入体失效的案例也相应增加,这使得钛合金的 抗菌化研究逐渐被人们重视^[3]。

20世纪90年代,Radin、Stigter、Alt等先后在钛 合金表面制备了含万古霉素、托普霉素、庆大霉素等 抗生素的抗菌涂层,使钛合金具有了抗菌性^[4-7]。这类 涂层被归类为抗生素涂层,但由于生物体代谢作用, 这类涂层具有抗菌作用时间短的缺点。加之人们对抗 生素类药存在的耐药性问题的认识,研究者们把目光 集中到了无机非抗生素材料上。银作为一种广谱性杀 菌材料,其杀菌能力很强,因此近年来以银作为抗菌 剂对钛合金进行抗菌化处理倍受人们关注。

目前以银作为抗菌剂处理钛合金的方法有气相沉

积、磁电管溅射、离子注入、电沉积、光沉积、等离 子喷涂等。Ewald 等^[8]采用气相沉积的方法在钛合金 表面制备了银抗菌层,Wan 等^[9]以离子注入的方法在 钛合金表面制备了银抗菌层,Huang 等^[10]利用磁电管 溅射的方法在钛合金表面制备得到了具有抗菌性的 TaN-Ag 涂层,Kutsal 等^[11]采用电沉积的方法在钛合金 表面制备得到了银抗菌层。这些方法均成功的赋予了 钛合金抗菌性能,但作为钛合金骨移植材料而言,除 了具有抗菌性外,还必须具备生物活性。

因此既具有生物活性又具有抗菌性的涂层材料的 制备是目前钛合金骨移植材料领域最受人关注的研究 方向。Chen等^[12]利用磁电管溅射的方法在钛合金表面 制备得到羟基磷灰石-银复合涂层,以羟基磷灰石赋予 了钛合金生物活性,以银赋予了钛合金抗菌性。Chen 等^[13]依次利用碱处理和等离子喷涂的方法在钛片表 面制备得到具有生物活性的含银涂层,以羟基赋予了钛 合金生物活性,以银赋予了钛合金抗菌性。Song等^[14] 采用磁电管在钛合金表面制备得到氧化钛-银复合涂 层,以氧化钛赋予钛合金生物活性,以银赋予钛合金 抗菌性。Zhao等^[15]在钛片表面制备得到氧化钛纳米管 后,以硝酸银作为浸泡液,通过光沉积的方法制备得 到氧化钛-银复合涂层材料,以氧化钛赋予钛合金生物 活性,以银赋予钛合金抗菌性。Song等^[16]以蛋白诱导 方法在钛合金表面制备得到氧化钛-银复合涂层,以氧

收稿日期: 2015-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(21261021); 浙江省科技计划项目(2013C31051)

作者简介:田 甜,男,1982年生,博士生,副研究员,中国兵器科学研究院宁波分院,浙江 宁波 315103, E-mail: fjnutiantian@163.com

化钛赋予钛合金生物活性,以银赋予钛合金抗菌性。 Chang 等^[17]在钛合金表面制备得到氧化钛-银复合涂 层后,深入研究了涂层的生物相容性,研究表明钛合 金表面制备氧化钛银复合涂层后,仍然具有很好的生 物相容性。上述一系列研究为进一步开发氧化钛-银复 合涂层奠定了一定的理论基础。但上述这些方法或因 成本较高、或因结合强度较差等因素仍不便进一步工 业推广及应用。

氧化钛纳米管阵列的诞生为钛合金的表面处理开 启了新的研究思路,Zhao 等^[15]在制备氧化钛-银复合 涂层时,充分利用了氧化钛纳米管阵列的优点,首先 对钛片进行阳极氧化,在钛片表面制备得到排列规则 的氧化钛纳米管阵列,然后通过光沉积的方法使氧化 钛纳米管阵列成功掺银。该方法大幅度降低了钛合金 表面生物活化和抗菌化的成本,但是目前该方法的生 物活性有待进一步提高,且由于光线的直线传播特性, 该方法在处理异型结构钛合金植入材料方面存在均匀 性难以控制的问题。

基于此,本研究着力开发一种热处理的方法,在 钛合金表面制备一种氧化钛-银复合涂层,使钛合金具 有良好的生物活性的同时又具有良好的抗菌性能,并 系统研究浸泡液浓度、热处理温度等条件对该涂层生 物活性及抗菌性的影响。

1 实 验

1.1 氧化钛纳米管阵列的制备

将钛片(厚 2 mm,纯度 99.9%)剪切成 1 cm×10 cm, 封闭并预留研究工作面积 1 cm×1 cm,经化学抛光后, 依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗,以钛箔 为阳极,以光谱纯石墨片为对电极,以质量分数 0.5% HF 溶液为电解液,外接直流电源,在室温下对钛片进 行持续 20 min 的阳极氧化。控制阳极氧化电压为 20 V,氧化结束,立即取出阳极钛片,清洗后利用鼓风 干燥箱在 40 ℃下烘干备用。

1.2 氧化钛纳米管阵列的热处理掺银

将制备有氧化钛纳米管阵列的钛片分别浸入 0.1, 0.5, 1.0 mol/L 以及饱和 AgNO₃ 溶液 5min 后,在常温 下烘干,之后在 500 和 600 ℃的条件下于空气气氛的 马弗炉中进行热处理,热处理 4 h 后随炉冷却,取出 后,用去离子水超声清洗样品表面,100 ℃空气气氛 烘干。

1.3 抗菌性能试验

用经酒精灯灭菌的接种针挑取金黄色葡萄球菌 (SAU)、大肠埃希菌(ECO)、肺炎克雷伯菌(Kpn)、 铜绿假单胞菌(PAE)分别放进已灭菌的生理盐水中, 配成 0.5%的菌浑浊液,用已灭菌棉试纸涂布于覆有营 养液的 MH 琼脂平板上。然后用镊子将钛片用酒精灯 灭菌后,将钛片放于铺有培养基的 MH 琼脂平板上, 并轻压于琼脂表面,钛片一旦接触培养基表面,禁止 移动。最后将培养基放入培养箱培养 24 h,温度设定 为 37 ℃。24 h 后取出,观察抑菌圈。

1.4 生物活性试验

将材料置于 1.5 倍的模拟体液(1.5SBF)于 36.5 ℃ 水浴中浸泡一周,模拟体液每 2 d 换一次,7 d 后取出 样品用二次蒸馏水洗净在 40 ℃下烘干。模拟体液按照 Kokubo 研究小组^[18]研制的标准模拟体液进行配制, 但为了缩短生物活性实验的周期,将其中的钙磷离子 的浓度增加到标准浓度的 1.5 倍,配制成为 1.5SBF。

1.5 材料表征

利用高分辨扫描电子显微镜进行材料表面形貌观测,利用 X 射线衍射仪对材料物相组成进行测试,利用能谱仪进行材料表面微区成分分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为 500 ℃条件下热处理样品的表面形 貌。其中图 1a 为钛片依次经阳极氧化和热处理后的表面 形貌,表面出现规则的、均匀分布的孔洞,孔径约80nm, 这种结构与 Gong 等^[19]报道的在 HF 溶液中制备的氧 化钛纳米管阵列的表面形貌相同。结果说明氧化钛纳 米管阵列层在钛片表面成功制备,同时说明氧化钛纳 米管阵列在 500 ℃条件下热处理后, 其管阵结构没有 消失。图 1b~1d 分别为钛片依次经阳极氧化、浸泡硝 酸银溶液和热处理后的表面形貌。当硝酸银浓度为 0.1 mol/L 时,如图 1c 所示,氧化钛纳米管阵列的管口结 构依稀可见,但其表面已经开始出现均匀、不规则、 非连续颗粒,当硝酸银浓度为 0.5 mol/L 时,如图 1d 所示,氧化钛纳米管阵列的管口结构消失,取而代之 的是海绵状结构,当硝酸银浓度增大到1 mol/L 时, 样品在高分辨电子显微镜上观察,发现有区域性、不 均匀絮状层物质出现,继续增大硝酸银浓度至饱和时, 材料表面形貌如图 1b 所示,表面孔洞结构完全消失, 取而代之的是均匀覆盖非连续性白色颗粒物的致密结 构层。结果说明经过硝酸银溶液浸泡后的氧化钛纳米 管阵列在 500 ℃条件下进行热处理, 其管阵结构会随 着硝酸银的浓度的增加发生重大变化直至消失。图 1b 中出现在致密层上的白色颗粒以能谱进行分析,结果 如图 2 所示,能谱中除了有钛峰,还出现了银峰,说 明白色颗粒为含银物质。

图 3 所示为钛片经阳极氧化、浸泡硝酸银溶液以及 热处理后的 X 射线衍射谱。图 3a 为未热处理的浸泡



图 1 500 ℃热处理样品表面形貌

Fig.1 SEM micrographs of the samples heat treated at 500 °C: (a) titania nanotube arrays, (b) dipped in saturated silver nitrate, (c) dipped in 0.1 mol/L saturated silver nitrate, and (d) dipped in 0.5 mol/L saturated silver nitrate



图 2 浸泡饱和硝酸银溶液及 500 ℃(图 1b)热处理样品的能 谱图

Fig.2 EDS spectrum of the sample (dipped in saturated silver nitrate and heat treated at 500 $^{\circ}$ C)



图 3 掺银样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Ag-doped samples: (a) unheated,
(b) heated at 500 °C, and (c) heated at 600 °C

了硝酸银溶液样品的谱图,谱图中只出现了钛的特征 衍射峰(Ti),说明氧化钛纳米管阵列在浸泡硝酸银后, 不进行热处理,硝酸银会在超声清洗的过程中洗脱。 图 3b 为 500 ℃热处理的样品,谱图中出现了钛的特征 衍射峰(Ti)和银的特征衍射峰(Ag)。图 3c 为 600 ℃ 热处理的样品,谱图中出现了钛的特征衍射峰(Ti) 和银的特征衍射峰(Ag),还出现了金红石型氧化钛 的特征衍射峰(R)。结果说明经 500 或 600 ℃热处理 后的样品表面形成的涂层含有单质银。由于未见其它 含银物质的衍射峰,结合表面能谱图(图 2)结果可 推断图 1b 样品表面的白色颗粒为银单质。

银的形成主要是由于硝酸银的热分解,且单质银在 500 或 600 ℃热处理时未被氧化。将制有氧化钛纳米 管阵列的钛片浸入硝酸银溶液时,其管内将浸入硝酸 银溶液,取出晾干时,硝酸银重新结晶并驻留在管内, 由于硝酸银热分解的温度小于 500 ℃,所以在 500 或 600 ℃对其进行热处理时,硝酸银晶体变会发生分解。 当管内驻留的硝酸银量较小时,氧化钛纳米管阵列管 阵结构变形程度较小(如图 1c)。但是当管内驻留的 硝酸银量较大时,会破坏氧化钛纳米管阵列结构(如 图 1d),甚至是导致氧化钛纳米管彻底坍塌,成为含 银致密层(如图 1b)。

未浸泡硝酸银的氧化钛纳米管阵列在空气气氛下进 行热处理后,其表面层 X 射线衍射谱如图 4 所示。其 中图 4a 为未热处理的样品,谱图中只出现了钛的特征 衍射峰(Ti),结果说明通过阳极氧化的方法在钛片表 面制备得到的氧化钛纳米管阵列属于不定型态。图 4b 为在 500 ℃热处理的样品,谱图中不仅出现了钛基底的 特征衍射峰,还出现了锐钛矿型氧化钛(A)和金红石 型氧化钛的特征衍射峰(R),锐钛矿型的特征衍射峰 强度要明显大于金红石型,说明不定型氧化钛在该温度 下已经向锐钛型转变,且开始向金红石型转变。图 4c 为在 600 ℃热处理的样品,谱图中同样不仅出现了钛基 底的特征衍射峰,还出现了锐钛矿型氧化钛(A)和金 红石型氧化钛的特征衍射峰(R),但锐钛矿型的特征 衍射峰强度已经明显小于金红石型,说明在该温度下, 锐钛矿型氧化钛能够进一步向金红石转变。



图 4 不同温度热处理后的氧化钛纳米管阵列的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of titania nanotube arrays heated at various temperatures: (a) unheated, (b) heated at 500 °C, and (c) heated at 600 °C

在氧化钛的3种结构中,不定型态属于非晶态, 锐钛矿型属于不稳定结构, 而金红石是较稳定结构, 随着热处理温度的提升,氧化钛的结构从不定型态逐 渐向锐钛矿型和金红石型转变在热力学范畴属于正常 行为。但是从图 3 中可以发现, 当氧化钛纳米管阵列 浸泡硝酸银后,在500℃热处理时,X射线衍射谱图 中(如图 3b)只出现了钛基底的特征衍射峰,未见锐 钛矿型氧化钛的特征衍射峰,在 600 ℃热处理时,X 射线衍射谱图中(如图 3c)除出现了钛基底的特征衍 射峰外,还出现了金红石型氧化钛的特征衍射峰,但 仍然未见锐钛矿型氧化钛的特征衍射峰。钛片本身在 500 ℃热处理时, 钛片表面不会出现氧化钛的特征衍 射峰^[20]。这就说明硝酸银的介入改变了不定型氧化钛 在热处理时经锐钛型氧化钛向金红石型氧化钛转变的 过程,抑制了锐钛型氧化钛的形成,具体抑制原理需 要做更深入的研究。

图 5 为掺银样品的抗菌效果图,其中编号为 4, 28,52,76 的样品为未热处理的样品;编号为 16,40, 64,88 的样品为 500 ℃热处理的样品;编号为 22,46, 70,94 的样品为 600 ℃热处理的样品。从图中可以清 晰的看到,在未热处理的样品的周围未出现抑菌圈, 而在热处理过的样品周围均出现了抑菌圈,抑菌圈的 形成表明经热处理的掺银样品,能够有效抑制金黄色 葡萄球菌 (SAU)、大肠埃希菌 (ECO)、肺炎克雷伯 菌 (Kpn)、铜绿假单胞菌 (PAE)等细菌的生长。为 进一步探明抗菌性能的来源,对未掺银的样品进行抗 菌性能实验。实验结果如图 6,其中编号为 1,25,49, 73 的样品为未热处理的样品;编号为 13,37,61,85





Fig.5 Antimicrobial effect of Ag-doped samples (4, 28, 52, 76 are not heat treated; 16, 40, 64, 88 are heat treated at 500 °C; 22, 46, 70, 94 are heat treated at 600 °C)

的样品为 500 ℃热处理的样品; 编号为 19,43,67, 91 的样品为 600 ℃热处理的样品。所有样品周围均未 出现抑菌圈,说明未掺银的样品不具有抗菌性能,而 掺银样品的抗菌性能来源于银。

关于银的抗菌机理,人们已经提出了金属溶出杀 菌、光催化杀菌以及复合杀菌3种机制^[21-26]。由于本 实验在抗菌性能评价过程中未利用光照条件,可排除 光催化杀菌机理。在对照抗菌性能实验中,未掺银的 样品不具有抗菌性能,可排除复合杀菌机理。因此以 金属溶出杀菌机理更能合理的解释掺银样品的抗菌机 制:银离子溶出后,使细菌的固有成分被破坏,尤其 是当溶出的银离子接触到细菌的细胞膜时,因细胞膜 带负电荷,银离子在库仑力的作用下牢固的吸附在细 胞膜上,甚至穿透细胞壁进入细菌内部,与细菌体内 的蛋白质、核酸中存在的琉基(-SH),氨基(-NH₂) 等含硫、氮的官能团发生反应,使细菌细胞的蛋白质 凝固,破坏细菌细胞合成酶的活性,影响细菌 DNA 的合成,使细菌细胞丧失分裂增殖能力,杀灭细菌。

通常将材料浸泡在生理模拟液中一段时间后,磷 灰石在材料表面的形成能力是衡量该材料是否具有生物活性的重要依据。图7所示为掺银样品在浸泡模拟 体液后的表面形貌,其中图7a是500℃热处理的样品,图7b是600℃热处理的样品。两种样品表面均 匀的形成了一层新物质,该新物质层经X射线衍射仪 表征,结果如图8所示。未经热处理样品的谱图(图



图 6 未掺银样品抗菌效果图

Fig.6 Antimicrobial effect of samples without Ag-doping (1, 25, 49, 73 are not heat treated; 13, 37, 61, 85 are heat treated at 500 °C; 19, 43, 67, 91 are heat treated at 600 °C)





Fig.7 SEM micrographs of Ag-doped samples soaked in the simulated body fluid: (a) heated at 500 $^{\circ}$ C and (b) heated at 600 $^{\circ}$ C



图 8 掺银样品浸泡模拟体液后的 XRD 谱图



8a)中只出现了基底钛的特征衍射峰,而经热处理的样品的谱图(图 8b、8c)中均出现了磷灰石的特征衍射峰(H),结果说明经热处理的掺银样品具有生物活性,能够在模拟体液中诱导形成磷灰石。

将掺银样品浸于模拟体液时,氧化钛会发生水解而 形成大量的 Ti-OH 群^[27],表面形成的 Ti-O-通过库仑力 吸引 Ca²⁺,通过氢键吸引 PO4³⁻,使表层的[Ca²⁺]、 [PO4³⁻]、[OH]等的离子浓度增大至过饱和状态,直至 以磷灰石的形式不断地从模拟体液中沉积到材料表面, 形成磷灰石层,表现出诱导磷灰石形成的生物活性。

3 结 论

 在 500 和 600 ℃条件下,对浸泡了硝酸银饱和 溶液的氧化钛纳米管进行热处理,能够在合金表面制 备既具有生物活性又具有抗菌性的氧化钛银复合涂 层,在模拟体液中能够诱导磷灰石形成,且对金黄色 葡萄球菌、大肠埃希菌、肺炎克雷伯菌、铜绿假单胞 菌等细菌有优异的抗杀作用。

2)当硝酸银浸泡液浓度较小时,氧化钛纳米管阵 列管阵结构在热处理在过程中变形程度较小。当硝酸 银浸泡液浓度较大时,氧化钛纳米管阵列管阵结构在 热处理过程中会被破坏,甚至是彻底坍塌成为含银致 密层。

3) 该材料的抗菌性来源于银,生物活性来源于氧 化钛。

4) 硝酸银的介入,能够改变氧化钛纳米管阵列由 不定型结构经锐钛型结构向金红石型转变的热力学过 程,抑制锐钛矿型氧化钛的形成。

参考文献 References

- [1] Liang Fanghui(梁芳慧), Zhou Lian(周廉). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 341
- [2] Wang Yong(王 勇), Gao Jiacheng(高家诚), Zhang Yaping(张 亚平) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程)[J], 2004, 33(4): 397
- [3] Zhao L Z, Paul K C, Zhang Y M et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials[J], 2009, 91B: 470
- [4] Radin S, Campbell J T, Ducheyne P et al. Biomaterials[J], 1997, 18: 777
- [5] Stigter M, de Groot K, Layrolle P. *Biomaterials*[J], 2002, 23: 4143
- [6] Stigter M, Bezemer J, de Groot K et al. J Control Release[J], 2004, 99: 127

- [7] Alt V, Bitschnau A, Osterling J et al. Biomaterials[J], 2006, 27: 4627
- [8] Ewald A, Gluckermann S K, Thull R et al. Biomed Eng Online[J], 2006, 5: 22
- [9] Wan Y Z, Raman S, He F et al. Vacuum[J], 2007, 81: 1114
- [10] Huang H L, Chang Y Y, Lai M C et al. Surface and Coatings Technology[J], 2010, 205: 1636
- [11] Kutsal D S, Hakan O, Ayhan A et al. Journal of Clinical Neuroscience[J], 2011, 18(3): 391
- [12] Chen W, Liu Y, Courtney H S et al. Biomaterials[J], 2006, 27: 5512
- [13] Chen Y K, Zheng X B, Xie Y T et al. Surface and Coatings Technology[J], 2009, 204: 685
- [14] Song D H, Uhm S H, Lee S B et al. Thin Solid Films[J], 2011, 519(20): 7079
- [15] Zhao L Z, Wang H R, Huo K F et al. Biomaterials[J], 2011, 32(24): 5706
- [16] Song Y Y, Yang T, Cao J et al. Microchimica Acta[J], 2012, 177(1-2): 129
- [17] Chang Y Y, Lai C H, Su H T et al. Clinical Oral Investigations[J], 2012, 16(1): 95

- [18] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S et al. J Biomed Mater Res[J], 1990, 24: 721
- [19] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K et al. Journal of Materials Research[J], 2001, 16(12): 3331
- [22] Yuranova T, G.Rincon A, Bozzi A et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2003, 161: 27
- [20] Tian T, Xiao X F, Liu R F et al. J Mater Sci [J], 2007, 42: 5539
- [21] Yu Z, Qing S Y, Yu Z et al. J Mater Sci: Mater Med[J], 2010, 21: 2453
- [23] Feng Q L, Wu J, Chen G Q et al. J Biomed Mater Res[J], 2000, 52: 662
- [24] Jung W K, Koo H C, Kim K W et al. Appl Environ Microbiol[J], 2008, 74(7): 2171
- [25] Yoshida K, Tanagawa M, Atsuta M. J Biomed Mater Res[J], 1999, 47: 516
- [26] Satoshi I . Dental Materials[J], 2003, 19: 449
- [27] Li P, Ohtsuki C, kokubo T et al. J Am Ceram Soc[J], 1992, 75(14): 2094

Fabrication of TiO₂-Ag Composite Coating and Its Capability

Tian Tian^{1,2}, Dong Haicheng², Tian Xiaoting², Hu Tongping³, Han Li⁴

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

(3. The First Affiliated Hospital of Baotou Medical College, Baotou 014030, China)

(4. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: An experimental set-up was designed for the fabrication of composite coatings containing titania and Ag on the surface of titanium to obtain bioactive and antibacterial titanium. SEM, XRD, bioactive tests and antibacterial tests were employed to research the effect of the heat treatment on the formation and capability of the titania-Ag composite coating. The results show that first titania nanotube arrays are prepared on the surface of the titania alloy, and then the arrays dipped in the saturated silver nitrate solution are heated at 500 or 600 \degree ; finally, we can obtain the titania-Ag composite coating with both bioactivity and antibacterial capacity on the surface of titanium alloy.

Key words: titania; Ag; coating; bioactive; antibacterial

Corresponding author: Tian Tian, Candidate for Ph. D., Associate Researcher, Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, P. R. China, E-mail: fjnutiantian@163.com