

粉末冶金制备 TNZS 基生物材料的组成、结构和性能

朱利华, 吴刘军, 许晓静, 陈婷卓

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用高能球磨 48 h 制备 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (TNZS)、5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 混合粉末 (质量分数, 下同) 并进行冷压烧结, 研究了 3 种混合粉末的形貌、物相及冷压烧结后 3 种 TNZS 基生物材料的组织、成分、相组成、孔隙特征及弹性模量。高能球磨 48 h 的 3 种混合粉末都发生机械合金化; 烧结后 TNZS 相组成为 α -Ti 和 β -Ti, 5%TiO₂/TNZS 相组成为 α -Ti、 β -Ti、金红石 TiO₂ 和锐钛矿 TiO₂, 5%HA/TNZS 相组成除 α -Ti、 β -Ti、HA 外, 还有 Ti₂O、CaTiO₃、CaO 和 Ti_xP_y 新相生成; 三者孔隙率分别为 2.466%、5.030% 和 13.027%; 三者弹性模量分别为 64.00、103.93 和 119.43 GPa。

关键词: 高能球磨; TNZS 基生物材料; 相; 组织形貌; 弹性模量

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2271-07

钛凭借着优良的综合性能, 在生物医用金属材料中, 成为了人造关节、牙种植体、人造脊椎等医用人造植入体产品的首选材料^[1,2]。然而, 目前临床广泛应用的生物材料如 TiNi 和 Ti-6Al-4V, 含有对人体有一定潜在危险的元素 Ni、Al 和 V 等, 而纯钛强度相对较低、耐磨性较差, 难以用作承重部件, 且多数生物材料虽弹性模量相对较低, 但还是与自然骨的弹性模量 (30 GPa) 有一定差距, 植入人体后会造成植入部位的骨疏松和植入体松动失效等后果^[3], 即所谓的“应力屏蔽”效应^[4]。近年来, 由 Nb、Zr、Ta 等无毒害元素组成的 β 和近 β 型钛合金相继问世, 其具有较好的综合力学性能、良好的生物相容性及较低的弹性模量, 成为目前生物工程领域的研究热点^[5,6], 其中 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (TNZS) 合金综合性能更加优良, 但 Nb、Zr 元素的加入使得对合金的制备技术提出更高的要求。二氧化钛 (TiO₂) 和 羟基磷灰石 (HA) 的添加能进一步提高 TNZS 基材料的生物相容性, 满足临床医用使用的要求。

高能球磨^[7,8], 又称机械合金化, 属于粉末冶金技术的一种, 其受到工艺过程和工艺参数的影响。适当延长高能球磨的时间, 可使粉末的微观结构细化, 组织发生变化, 提高合金化程度。冷压烧结采用的设备简单, 通过烧结温度、烧结时间等工艺参数的控制来调控反应过程以达到优化材料组织的目的^[9]。

本研究采用高能球磨与冷压烧结相结合的粉末冶金技术来制备含有难熔金属的 TNZS、5%TiO₂/TNZS、5%HA/TNZS (质量分数, 下同) 生物材料, 研究了经 48 h 高能球磨的 3 种 TNZS 基生物材料混合粉末的形貌、物相以及冷压烧结后 3 种 TNZS 基生物材料的组织、成分、相组成、孔隙特征及弹性模量, 探讨 TiO₂ 和 HA 的添加对 TNZS 混合粉末及 TNZS 烧结体的结构特征、弹性模量的影响。

1 实验

将实验所用金属粉末按质量比 Ti: 64.1%、Nb: 24 %、Zr: 4 %、Sn: 7.9% 配制粉末混合物放入球磨罐, 并按球料比 10:1 加入 $\Phi 6$ mm 玛瑙球, 将球磨罐安装在 QM-3SP4 型行星球磨机上, 以转速 300 r/min 球磨 48 h。待 TNZS 粉末混合完成后, 再分别加入粒度 40 nm 的 TiO₂、<100 nm 的 HA 纳米粉末, 配制含质量分数为 5% 的 TiO₂/TNZS、HA/TNZS 粉末, 以相同转速混合 1 h。球磨后将 3 种粉末放入干燥箱中, 随箱升温至 50 °C 保温 4 h, 过 50 μ m 的筛, 即可得到所需粉料。

采用单轴向方式压制粉末, 压制所用模具如图 1 所示, 凹模内径为 $\Phi 30$ mm; 压块高度在 10 mm 左右, 以确保压块的质量。采用 YB32-100 液压机压制块体, 压制压力为 18 MPa, 保压 5 min。将压块放入钼盘中,

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 江苏省高校自然科学基金重大项目 (11KJA430004); 江苏大学拔尖人才工程基金 (1211110001)

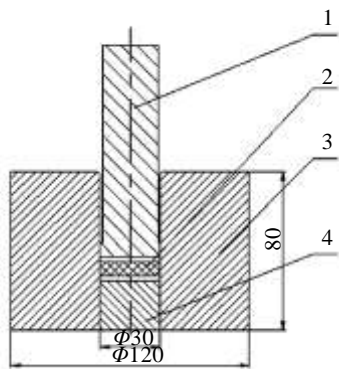
作者简介: 朱利华, 女, 1990 年生, 硕士, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, E-mail: debugai@163.com

置于 WZS-20 型双室真空烧结炉内,抽真空至 7.8×10^{-1} Pa 后烧结,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。先预烧至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,再升温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,最终升温至 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,随后随炉冷却。

将烧结样品切成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的薄片,经打磨、抛光、腐蚀,制成金相试样。采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪对烧结样品表面物相进行分析,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 、靶材为 Cu 靶、角度扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。采用 S-3400N 型场发射扫描电子显微镜观察样品表面微观形貌,EDS 能谱仪对其表面元素成分进行分析。

运用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件对 3 种 TNZS 基材料表面 SEM 形貌图进行分析,测量并计算所有孔径大小,取平均值作为该样品平均孔径,并测量孔隙表面积。采用 MFT-4000 型多功能材料表面性能试验仪,载荷 200 N,金刚石玻式压头,通过测量样品压入载荷(F)-深度(h)曲线,利用 Oliver-Pharr 法计算弹性模量。

2 结果与分析



1-upper punch; 2-sample; 3-die; 4-lower punch

图 1 压制用的模具

Fig.1 Mould used for pressing

2.1 高能球磨混合粉末的相组成及微观形貌与成分

2.1.1 高能球磨混合粉末的物相分析

图 2 所示为高能球磨 48 h 后 TNZS、5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 混合粉末 XRD 图谱。常温下纯钛处于 α -Ti 相,而从图 2 可知 3 种混合粉末都出现了部分 β -Ti 新相,说明 3 种粉末经高能球磨 48 h 都发生了一定程度的机械合金化,而这是由于 Nb、Zr 和 Sn 作为 β -Ti 相稳定元素经磨球的高速撞击易向 Ti 固溶导致的。在 3 种混合粉末的 XRD 谱中都检测到 Srilankite TiO₂,这是因为本次高能球磨在无真空条件下进行,Ti 更易于与空气中的氧和水分发生反应,生成不稳定的 Srilankite TiO₂。

2.1.2 高能球磨混合粉末的微观形貌与成分

图 3 为经 48 h 高能球磨后 3 种 TNZS 基混合粉末 SEM 形貌。可看出,3 种混合粉末在经 48 h 高能球磨后,颗粒形状变得较规则,无明显棱角;出现团聚及冷焊现象,使粉末细化的困难加剧最终趋于椭球状的稳定结构;颗粒受到压碎、挤压及机械磨削等共同作用而细化,尺寸明显减小,最大颗粒尺寸不超过 $35 \mu\text{m}$ 。

图 4a, 4b, 4c 分别为图 3a1, 3b1, 3c1 中高能球磨 48 h 后 TNZS 混合粉末区域 1, 5%TiO₂/TNZS 混合粉末区域 2 及 5%HA/TNZS 混合粉末区域 3 的 EDS 谱。图 3a1 中, Nb、Zr、Sn 的粉末颗粒附着在 Ti 颗粒表面,并在图 4a 检测出一定比例的氧含量,这是因为高能球磨使粉末颗粒细化导致粉末比表面积增加、活性增强,使其易于和氧发生化学反应,并且高能球磨增强了粉末颗粒吸附气体及水分的能力。图 3b1 中, Nb、Zr、Sn、TiO₂ 颗粒附着于 Ti 颗粒表面。而 Nb、Zr、Sn、HA 颗粒在 Ti 颗粒表面附着情况则如图 3c1 所示。

2.2 TNZS 基生物材料的相组成及微观组织形貌与成分

2.2.1 TNZS 基生物材料的物相分析

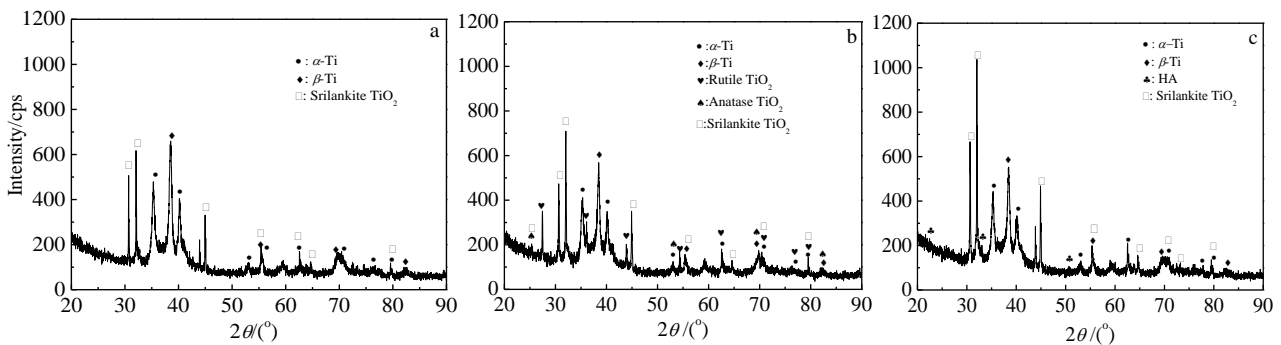


图 2 高能球磨 48 h 的混合粉末 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of mixed powders for high-energy milling: (a) TNZS, (b) 5% TiO₂/TNZS, and (c) 5% HA/TNZS

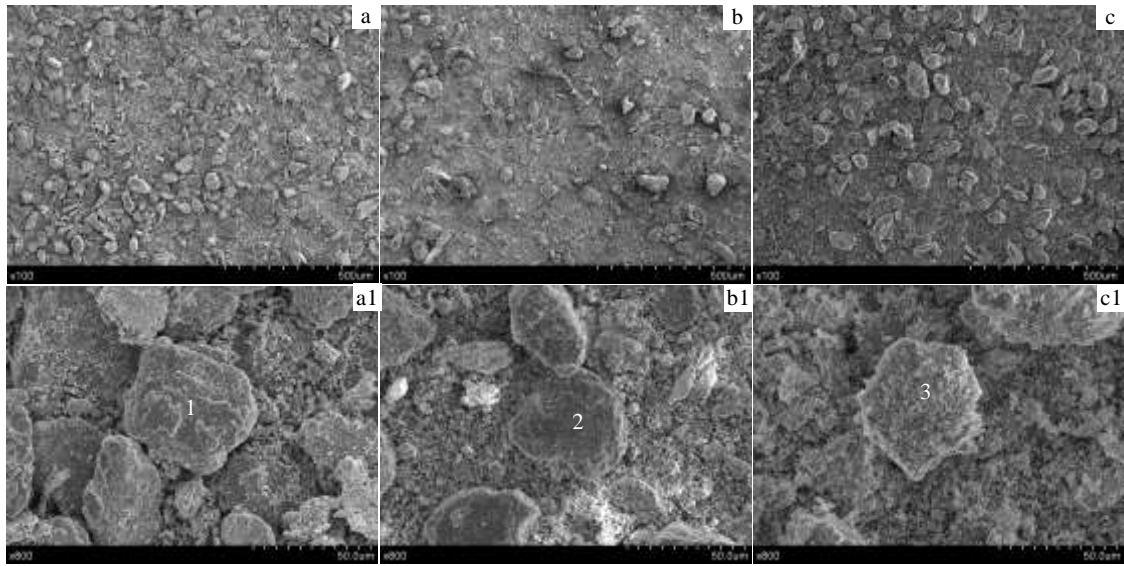


图3 高能球磨 48 h 的混合粉末的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of mixed powders after high-energy milling for 48 h: (a, a1) TNZS, (b, b1) 5% TiO₂/TNZS, and (c, c1) 5% HA/TNZS

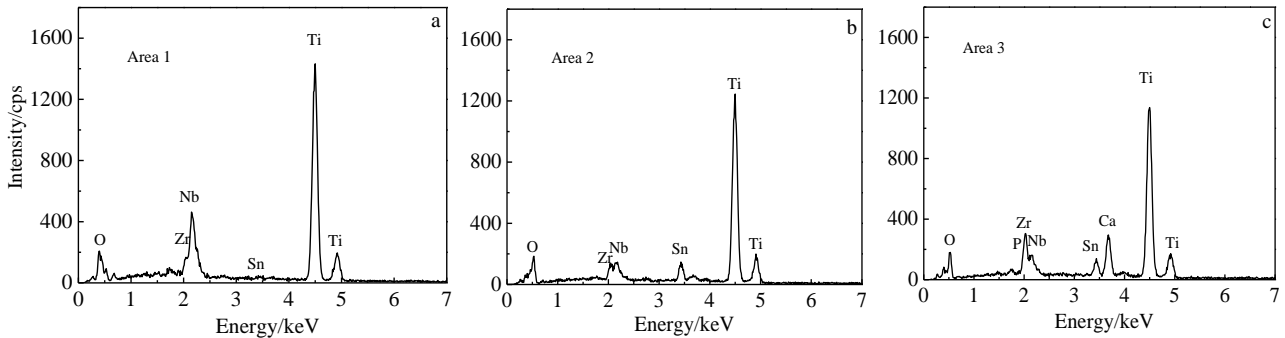


图4 图3中高能球磨48 h的混合粉末区域成分EDS能谱

Fig.4 EDS spectra of mixed powder after high-energy milling for 48 h in Fig.3: (a) TNZS, (b) 5% TiO₂/TNZS, and (c) 5% HA/TNZS

图5是经1250℃烧结2h的3种TNZS基生物材料XRD图谱。可看出,3种TNZS基生物材料都有β-Ti相生成,而这结果也和高能球磨48h的3种混合粉末XRD结果相符,但三者β-Ti相的含量较低,部分是因为烧结温度比较低、保温时间不充分所致;部分因为本次烧结在真空烧结条件下进行并随炉冷却,冷却时间较长使得高温态β相更容易再次转变为α相。图5中没有标出Nb和Zr元素的XRD衍射峰是因为Nb、Zr与Ti三者结构类同并且XRD标准衍射峰基本重合,无法对这3种元素的XRD谱进行区分。5%TiO₂/TNZS生物材料除生成α-Ti相和β-Ti相外,由于添加

5%TiO₂,还检测出金红石相TiO₂以及锐钛矿相TiO₂。5%HA/TNZS材料添加了5%的HA,其XRD谱中除α-Ti、β-Ti和HA外,还检测到Ti₂O、CaTiO₃、CaO及Ti_xP_y新相,而这些新相能够生成是因为HA不耐高温,在1000℃以上易分解并与Ti发生反应。通过三者XRD谱对比发现,TNZS主要由含量接近相同的α-Ti相和β-Ti相组成,属于α+β型钛合金;5%TiO₂/TNZS生物材料的β-Ti相衍射峰的强度相对有所降低;5%HA/TNZS生物材料的β-Ti相峰强度进一步降低,其与α-Ti相峰强度之比在三者中最小。这是因为5%HA/TNZS的孔隙数量多于5%TiO₂/TNZS

的孔隙，而 TNZS 的孔隙数量最少，在相同反应条件下，孔隙在一定程度上阻碍了作为 β 相稳定元素 Nb

的扩散和均匀分布，使得更多区域因 Nb 的缺少而生成了 α 相。

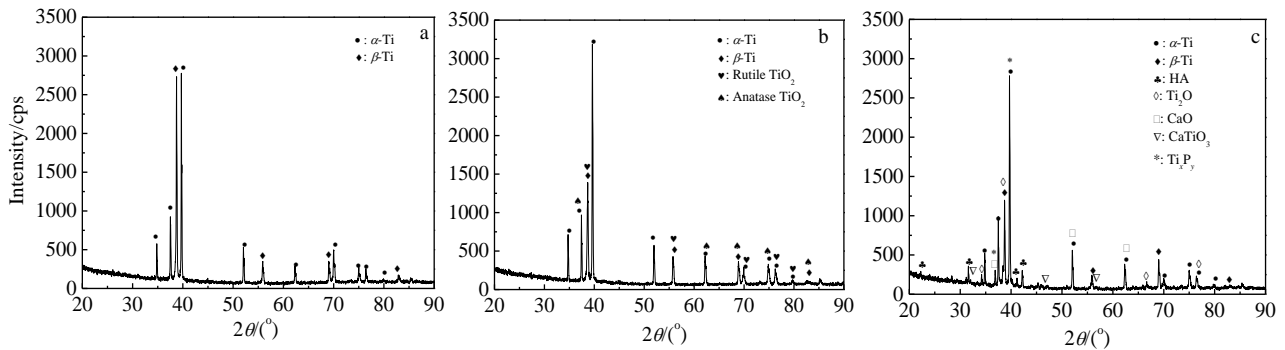


图 5 TNZS基生物材料的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of the TNZS-based biomaterials: (a) TNZS, (b) 5%TiO₂/TNZS, and (c) 5%HA/TNZS

2.2.2 TNZS 基生物材料的微观组织形貌与成分

SEM 低、高倍微观组织形貌 (图 6 所示) 以及 EDS 微区分析 (表 1)、区域分析结果 (表 2、3、4 所示) 可进一步分析 3 种 TNZS 基生物材料的组织形貌、元素分布、物相生成状态。表 1 为 3 种 TNZS 基材料的 EDS 微区分析结果。可看出, 3 种材料的面成分与名义配比成分相近, 表明三者面成分均匀。图 6a 是 TNZS 的 SEM 低倍形貌图, 烧结的 TNZS 材料由四相组成, 即灰黑、灰、灰白、白, 以 1、2、3、4 四个区域为典型。表 2 为对其进行 EDS 区域能谱分析的结果, 可知灰黑色区域为多钛相 (钛含量 97.06%), 灰色区域为 Ti-Nb 固溶体的基体相, 灰白区域是多铌相 (铌含量 50.06%), 白色区域是富锡相 (锡含量 46.27%)。5%TiO₂/TNZS 的 SEM 低倍形貌和 EDS 区域能谱的分析结果如图 6b 及表 3 所示。5%TiO₂/TNZS 也由以 1、2、3、4 四区为代表的灰黑、灰、灰白、白四相组成, 相组成与 TNZS 相似, 只是元素含量有所区别。在 5%TiO₂/TNZS 的大多区域中可发现氧元素含量相对比较高, 这是因为 5%TiO₂/TNZS 中添加了 5% 的 TiO₂, 由此可知 TiO₂ 比较均匀地分布在 5%TiO₂/TNZS 烧结材料中。图 6c 和表 4 分别是 5%HA/TNZS 的 SEM 低倍形貌与相应 EDS 区域能谱的分析结果, 可知

5%HA/TNZS 主要也由以 1、2、3、4 四区为代表的灰黑、灰、灰白、白四相组成, 相组成与其他两者基本相同, 但 5%HA/TNZS 表面有均匀分布的白色小点, 经 EDS 分析其钙、磷含量远超其他区域, 可知其由 HA 或其经高温分解生成的含钙磷化合物组成。

由 3 种 TNZS 基材料的低倍形貌图及 EDS 区域能谱分析结果可知烧结的 3 种 TNZS 基材料局部区域成分不均匀, Ti、Nb 单质趋向块状分布, 部分原因是 Nb、Zr 元素熔点高, 1250 °C 下烧结温度不够高、保温时间不太长, 使元素扩散速度不快、扩散不充分导致许多 Nb、Zr 元素未能与 Ti 形成固溶体, 使局部区域的实际成分与名义成分不符; 部分原因是本次烧结为真空无压烧结, 但烧结过程中没有附加的压力来增加 Ti、Nb、Zr、Sn 混合粉末的实际接触面积以提高固态扩散的速率使得烧结反应更加均匀。有研究表明, 较高的烧结温度及较大的烧结附加压力都能强化烧结反应, 从而减轻元素偏析的现象^[10]。而 5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 的区域成分比 TNZS 的更加不均匀, 其原因是 TiO₂ 与 HA 的添加隔离了金属元素成分, Nb、Zr、Sn 元素更难进行充分扩散, 致使 5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 的多钛区和多铌区域增加, 元素偏析现象更加严重。

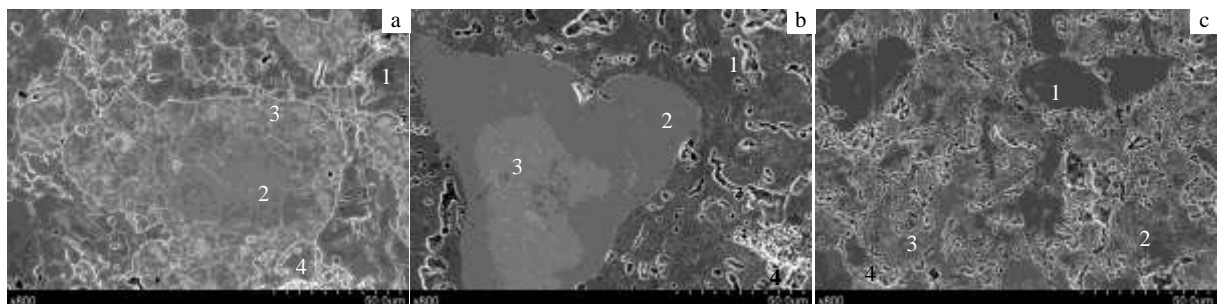


图 6 TNZS基生物材料SEM组织形貌

Fig.6 SEM morphologies of the TNZS-based biomaterials: (a) TNZS, (b) 5%TiO₂/TNZS, and (c) 5%HA/TNZS

表 1 图 6 中样品 TNZS、5%TiO₂/TNZS、5%HA/TNZS 的 EDS 微区分析结果

Table 1 EDS results of selected areas of the samples of TNZS, 5%TiO₂/TNZS and 5%HA/TNZS in Fig.6 (ω/%)

Sample	Ti	Nb	Zr	Sn	O	Ca	P
TNZS	60.67	24.44	3.42	9.47	-	-	-
5%TiO ₂ /TNZS	54.91	22.41	3.68	7.41	11.59	-	-
5%HA/TNZS	55.85	26.20	2.87	8.24	-	4.31	2.53

表 2 图 6a 中样品 TNZS 各区域组织 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of marked areas of the sample of TNZS in Fig.6a (ω/%)

Area	Colour	Ti	Nb	Zr	Sn
1	Gray-black	97.06	1.09	1.05	0.8
2	Gray	71.83	10.49	3.38	14.29
3	Gray-white	38.19	50.06	3.70	8.06
4	White	38.24	10.26	5.23	46.27

表 3 图 6b 中样品 5%TiO₂/TNZS 各区域组织 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of marked areas of the sample of 5%TiO₂/TNZS in Fig.6b (ω/%)

Area	Colour	Ti	Nb	Zr	Sn	O
1	Gray-black	73.79	4.51	4.42	6.71	10.56
2	Gray	66.48	10.35	4.63	8.38	10.16
3	Gray-white	18.17	68.37	3.38	6.82	3.16
4	White	63.10	4.15	3.31	15.83	13.62

表 4 图 6c 中样品 5%HA/TNZS 各区域组织 EDS 分析结果

Table 4 EDS results of marked areas of the sample 5%HA/TNZS in Fig.6c (ω/%)

Area	Colour	Ti	Nb	Zr	Sn	Ca	P
1	Gray-black	93.54	3.98	0.70	1.59	0.19	0
2	Gray	73.41	12.67	2.33	10.90	0.32	0.37
3	Gray-white	29.37	54.41	3.52	12.35	0.34	0
4	White	41.92	15.48	4.20	36.04	2.26	0.1

2.3 TNZS 基生物材料的孔隙特征分析

烧结体的孔隙特征对其结构、理化性能、摩擦学性能等具有很大影响，这取决于孔隙的数量、形貌特征、分布情况、尺寸及孔洞的连通性等相关因素^[11]。

图 7 是 3 种 TNZS 基生物材料的平均孔隙率柱形图。可知，三者的孔隙率分别为 2.466%，5.030%以及 13.027%。5%TiO₂/TNZS 和 5%HA/TNZS 生物材料的孔隙率分别出现稍微及大幅度增高的现象是因为烧结过程中在生物材料内部产生较大残余热应力的影响，而较大残余热应力的产生是由于烧结温度相对比较高，添加的 TiO₂ 氧化物材料及 HA 生物陶瓷活性材料的热膨胀系数和基体金属的热膨胀系数间存在有较大

不吻合的情况。从孔隙率来看，HA 和基体金属间的热膨胀系数差异要比 TiO₂ 和基体金属间的热膨胀系数差异大。

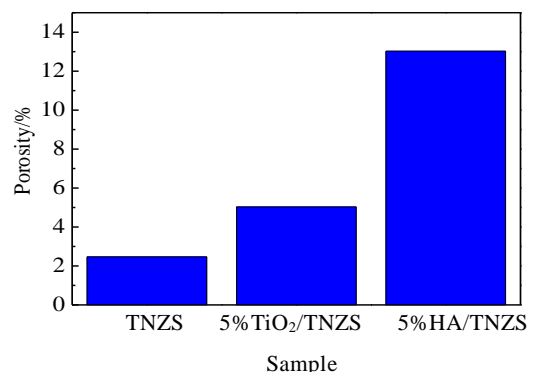


图 7 TNZS基生物材料的孔隙率

Fig.7 Porosity of the TNZS-based biomaterials

图 8 是 3 种 TNZS 基生物材料的孔尺寸分布柱形图。所有材料的孔径尺寸都不超过 18 μm ，3 种材料的孔隙绝大多数属于小尺寸孔隙，在 1~3 μm 的孔数量所占比例最大，分别为 55.38%、69.84% 及 62.74%，而在 7~18 μm 属于较大孔隙的孔数量所占比例仅为 10.77%、1.59% 及 1.18%。

图9为3种TNZS基材料的SEM表面形貌及孔隙微观结构。从图可发现，3种材料的孔隙分布不太均匀，TNZS材料孔壁内部凹凸不平。相比而言，5%TiO₂/TNZS及5%HA/TNZS的孔隙形状较不规则，有较多尖角，这样易导致应力集中，使材料的力学性能

不稳定。3种材料孔隙形成的主要来源是：（1）由于压制块体的压力及混合粉末颗粒的间隙，使得压块中产生孔隙；（2）金属元素的扩散速率不同产生了Kirkendall效应而生成微孔；（3）钛颗粒在高温烧结时互相吞并、空位聚集而形成较大孔洞；（4）金属元素的摩尔体积与合金化产生的Ti-Nb固溶体的摩尔体积不同。除此之外，5%TiO₂/TNZS及5%HA/TNZS孔隙的形成还受较大残余热应力的影响，另外高温下HA晶体收缩也会导致5%HA/TNZS材料一部分孔隙的生成。

2.4 TNZS 基生物材料的弹性模量分析

3 种 TNZS 基生物材料的弹性模量如图 10 所示。可看出，TNZS 的弹性模量最低为 64.00 GPa，与现今临床广泛应用的医用钛合金材料相比明显降低；而 5%TiO₂/TNZS 的弹性模量为 103.93 GPa，比 TNZS 增

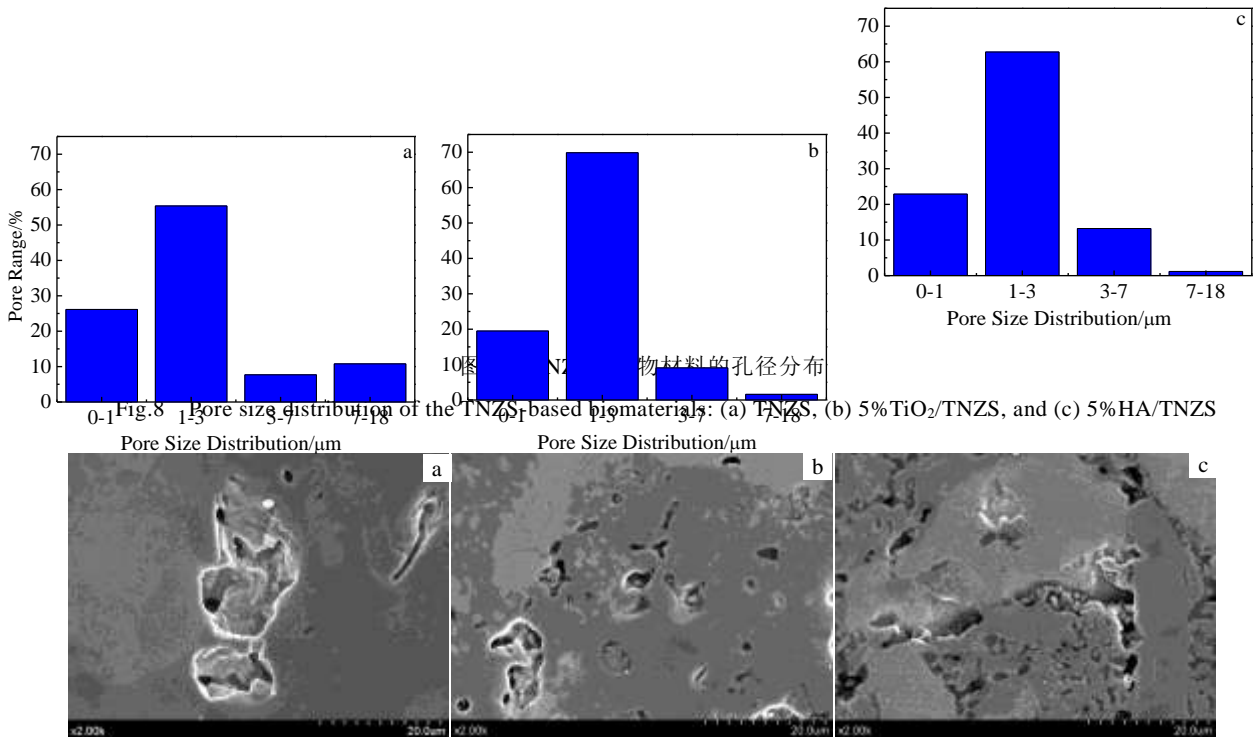


图 9 TNZS基生物材料SEM表面形貌

Fig.9 SEM morphologies of the TNZS-based biomaterials: (a) TNZS, (b) 5%TiO₂/TNZS, and (c) 5%HA/TNZS

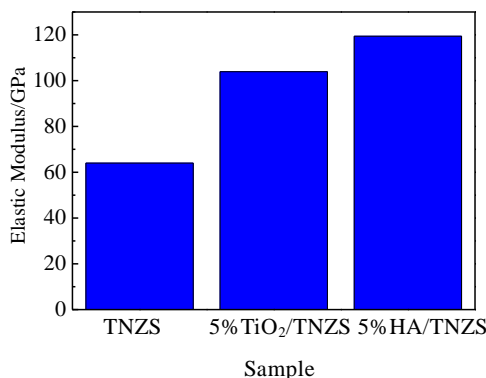


图 10 TNZS基生物材料的弹性模量

Fig.10 Elastic modulus of the TNZS-based biomaterials

加 62.39%；5%HA/TNZS 的弹性模量最高为 119.43 GPa，比 TNZS 提高 86.61%。5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 材料的弹性模量有大幅度提高，部分是因 TiO₂ 及 HA 本身具有较高的弹性模量，对 TNZS 的弹性模量起到增强效应，其次 5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 材料中 β -Ti 相的含量要低于 TNZS 中 β -Ti 相的含量，

而 β 相钛合金的弹性模量较低, 这进一步导致 5%TiO₂/TNZS 及 5%HA/TNZS 弹性模量的增加。

3 结 论

1) 经48 h高能球磨后的3种TNZS基材料的混合粉末都发生一定程度的机械合金化。

2) 烧结后 TNZS 的相组成为 α -Ti 和 β -Ti, 5%TiO₂/TNZS的相组成为 α -Ti、 β -Ti、金红石TiO₂和锐钛矿TiO₂, 5%HA/TNZS的相组成除 α -Ti、 β -Ti、HA外, 还有Ti₂O、CaTiO₃、CaO和Ti_xP_y新相生成。

3) 3种TNZS基生物材料的面成分均匀, 但局部区域成分不均; 3种TNZS基材料孔隙率分别为2.466%、5.030%和13.027%。

4) 3种TNZS基生物材料的弹性模量分别为64.00、103.93和119.43 GPa。

参考文献 References

- [1] Niu Xiaoya(牛小丫), Xu Xiaojing(许晓静), Sheng Xinlan(盛新兰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 241
- [2] Huang Yongguang(黄永光). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2002(1): 13

- [3] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [4] Onega T, Baron J, Mackenzie T. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*[J], 2006, 15(8): 1532
- [5] Souza S A, Manicardi R B, Ferrandini P L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504(2): 330
- [6] Yu Zhentao(于振涛), Ma Xiqun(麻西群), Yu Shen(余森) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(S1): 1008
- [7] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy* (粉末冶金原理第二版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 1
- [8] Wang Erde(王尔德), Li Xiaoqiang(李小强), Hu Lianxi(胡连喜). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2002, 20(5): 287
- [9] ZhaoTengfei(赵腾飞), Lu Xin(路新), Qu Xuanhui(曲选辉). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2012, 30(4): 300
- [10] McNeese M D, Lagoudas D C, Pollock T C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(2): 334
- [11] Piotrowski A, Biallas G. *Powder Metallurgy*[J], 1998, 41(2): 109

Composition, Structure and Properties of TNZS-based Biomaterials Prepared by Powder Metallurgy

Zhu Lihua, Wu LiuJun, Xu Xiaojing, Chen Tingzhuo

(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: TNZS, TiO₂/TNZS and HA/TNZS mixed powders were prepared by high-energy milling for 48 h and then were treated by cold pressing sintering. The morphologies and phase of the three kinds of mixed powders and the microstructure, composition, phase composition, pore characteristic and elastic modulus of these three kinds of TNZS based materials after cold-press sintering were investigated. Results show that the three kinds of mixed powders have undergone mechanical alloying after high-energy milling for 48 h. After sintering, the phase composition of TNZS is α -Ti and β -Ti, that of TiO₂/TNZS is α -Ti, β -Ti, rutile TiO₂ and anatase TiO₂ and that of HA/TNZS is α -Ti, β -Ti, HA, Ti₂O, CaTiO₃, CaO and Ti_xP_y. The surface composition of the three materials is uniform; their porosity is 2.466%, 5.030% and 13.027%, respectively; their elastic modulus is 64.00, 103.93 and 119.43 GPa, respectively.

Key words: high-energy milling; TNZS-based biomaterial; phase; microstructure; elastic modulus

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@126.com