

球磨时间对多孔 Ti-5Cu 合金微观结构和力学性能的影响

麦萍^{1,2}

(1. 攀枝花学院基础医学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘要: 采用机械球磨和空间占位法经真空烧结制备生物医用多孔 Ti-5Cu 合金。使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、激光粒度仪等对球磨不同时间的金属粉末进行分析, 并研究球磨时间对制备出的多孔 Ti-5Cu 合金微观结构和力学性能的影响。结果表明, 球磨 2 h 时, Ti-5Cu 粉末的形貌变得扁平, 其平均粒径明显减小。进一步增加球磨时间仅轻微降低粉末的平均粒径。随着球磨时间的增加, 制备出的具有模拟人体骨骼各向异性孔结构的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率逐渐减小, 其弹性模量和抗压强度先升高后下降。在研究的球磨时间范围内, 球磨 2 h 的金属粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量和抗压强度最高, 分别为 3.79 GPa 和 89.00 MPa。

关键词: 多孔 Ti-Cu 合金; 空间占位法; 粉末冶金; 球磨时间; 力学性能

中图分类号: TF823, TF123

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0062-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of ball milling time on the microstructure and mechanical properties of porous Ti-5Cu alloys

Mai Ping^{1,2}

(1. College of Basic Medical Sciences, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, Sichuan, China)

Abstract: Biomedical porous Ti-5Cu alloys were prepared by mechanical ball milling and space holder method through vacuum sintering. The metal powders ball milled with different time were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and laser particle size analyzer, and the effects of ball milling time on the microstructure and mechanical properties of the porous Ti-5Cu alloy were investigated. The results showed that the morphology of Ti-5Cu powder became flat and its average particle size decreased significantly after 2 h ball milling. Further increasing the milling time only slightly reduced the average particle size of the powder. With the increase of ball milling time, the porosity of the porous Ti-5Cu alloy with anisotropic pore structure simulating human bone gradually decreased, and its elastic modulus and compressive strength first increased and then decreased. At the time point of ball milling, the elastic modulus and compressive strength of porous Ti-5Cu alloy prepared by ball milling for 2 h achieved the highest values, which were 3.79 GPa and 89.00 MPa, respectively.

Key words: porous Ti-Cu alloy, space-holder method, powder metallurgy, ball milling time, mechanical properties

收稿日期: 2022-10-01

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2017GZ0417); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放基金(2019FTSZ03)。

作者简介: 麦萍, 1985 年出生, 女, 四川攀枝花人, 硕士研究生, 助教, 主要从事医用钛及钛合金相关研究, E-mail: mai1069qi@163.com。

0 引言

钛及钛合金因其优异的生物学性能、力学性能、耐腐蚀性等广泛用作承重条件下的骨科植入材料^[1-5]。然而,钛及其合金的弹性模量高于人体骨,由此造成植入材料周围的骨组织吸收^[5]。为了解决这个问题,研究人员在钛合金中引入多孔结构来降低其弹性模量,从而开发出了多孔钛合金^[5-7]。

近年来,多孔钛合金由于具有可调节的弹性模量、可引导骨组织长入孔隙、可诱导骨组织形成等优点而被广泛研究用作骨植入材料^[6-9]。然而,大多数医用多孔钛合金没有抗菌性,植入材料术后感染是造成植入失败的主要原因之一^[10]。因此,开发和利用具有抗菌性的植入材料势在必行。铜不仅是人体必需的微量元素之一,而且具有抗菌性^[11-12]。此外,铜是钛常用的合金元素^[13]。现有研究表明 Ti-Cu 合金显示出良好的细胞相容性、抗菌性和力学性能,表现出可用作抗菌骨科植入材料的潜力^[13-19],但其弹性模量仍然比骨组织高。在前期研究中,笔者以球形硬脂酸为占位剂,用粉末冶金工艺经真空烧结制备出与人骨各向异性孔结构相似并且弹性模量与骨近似匹配的多孔 Ti-5Cu 合金,并优化了烧结工艺^[20]。然而, Ti-5Cu 合金粉末性能对于制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的微观结构和力学性能的影响还不清楚。在采用粉末冶金工艺制备合金的过程中,合金粉末的性能会影响制备出的合金的微观结构和性能,而球磨时间是影响合金粉末性能的重要因素之一^[21]。笔者采用机械球磨不同时间得到 Ti-5Cu 粉末,接着使用球磨后的粉末以球形硬脂酸为占位剂,经真空烧结制备模拟人骨各向异性孔结构的多孔 Ti-5Cu 合金。研究了球磨时间对制备出的多孔 Ti-5Cu 合金微观结构和力学性能的影响,目的是提高多孔 Ti-5Cu 合金的性能。

1 材料与方法

1.1 材料制备

采用机械球磨和空间占位粉末冶金工艺制备多孔 Ti-5Cu 合金^[20]。按 Ti-5Cu 合金的名义组成称取商用纯钛粉(粒径 $<45\text{ }\mu\text{m}$)47.5 g 和铜粉(粒径 $<38\text{ }\mu\text{m}$)2.5 g,将其放入行星球磨机(QM-3SP4)的球磨罐中加入无水乙醇,并以 300 r/min 的转速分别球磨 2、4 h 和 8 h(球磨时间参数设置参考通常用的参数设置,并且在前期试验中,发现在 300 r/min 的

转速下,球磨 8 h 以上,比如球磨 12 h,由于合金粉末表面活性较高,在干燥过程中合金粉末可能会燃烧。因此选择的球磨时间不超过 8 h),其中磨球与金属粉体的质量比为 10:1。将手动混合的 Ti-5Cu 粉体定义为球磨 0 h。将球磨后的 Ti-5Cu 粉体与 40% 的球形硬脂酸(粒径:300~600 μm)经手动充分混合。在混合前,向球形硬脂酸中加入少量 5% 聚乙烯醇溶液来改善成型性。经 165 MPa 单轴压力成型后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥约 10 h,依次在 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h,500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h,900 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 的条件下进行真空烧结,冷却后即获得多孔 Ti-5Cu 合金。

1.2 材料表征

球磨后 Ti-5Cu 粉末的粒径分布用激光粒度仪(Malvern, Mastersizer 2000)进行分析。球磨后的 Ti-5Cu 粉末和烧结后的多孔 Ti-5Cu 合金的相组成用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700)进行检测。球磨后的 Ti-5Cu 粉末和烧结后的多孔 Ti-5Cu 合金的微观形貌用场发射扫描电子显微镜进行观察(FESEM, SU8020)。烧结后的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率用称重法测定^[22]。用万能力学试验机(Instron 5582)进行抗压测试,其样品尺寸为 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 10 mm,加载速度为 1 mm/min。每个条件至少测试 3 个样品,多孔 Ti-5Cu 合金的抗压强度和弹性模量取平均值。

2 结果与讨论

图 1 为球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的 XRD 谱。由图 1 可见,经过球磨不同时间后,仅观察到 Ti 和 Cu 的衍射峰,没有合金相和其它物相形成。此外,随着球磨时间增加, Ti 和 Cu 的衍射峰发生少量宽化,这可能是球磨使粉体的晶粒细化和晶格发生畸变所引起^[23]。

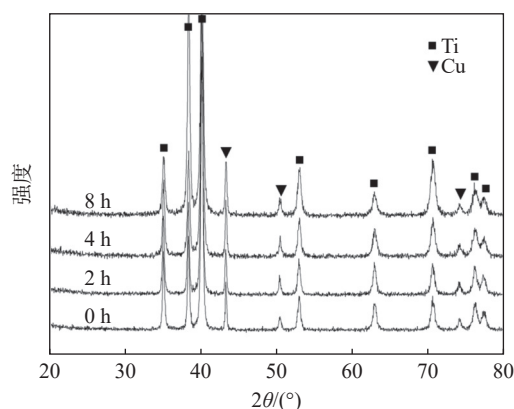


图 1 球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Ti-5Cu powders ball-milled for different time

图 2 为球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的 SEM 形貌。从图 2(a) 可以看出, 球磨 0 h 时, Ti-5Cu 粉末的形貌不规则, 有许多粒径较大的颗粒。球磨 2 h 后, Ti-5Cu 粉末的粒径明显减小, 但仍然存在一些大的颗粒。大多数粉体颗粒变得扁平, 甚至成薄片状, 如图 2(b) 所示。这是由于球磨过程中磨球对粉体进行撞击, 由此使粉体发生塑形变形, 并产生加工硬化

使粉体破碎, 使得粉体粒径减小。球磨 4 h 后, 粉体颗粒变得更加扁平, 但粒径没有明显变化, 见图 2(c)。球磨 8 h 后, 粉体颗粒除了变得更加扁平外, 还出现了少量尺寸较小和较大的片状颗粒, 见图 2(d)。这可能是随着球磨时间的增加, 一方面粉体由于加工硬化被破碎成更多的小颗粒。另一方面部分粉体由于磨球的撞击作用产生冷焊, 使粉体粒径变大。

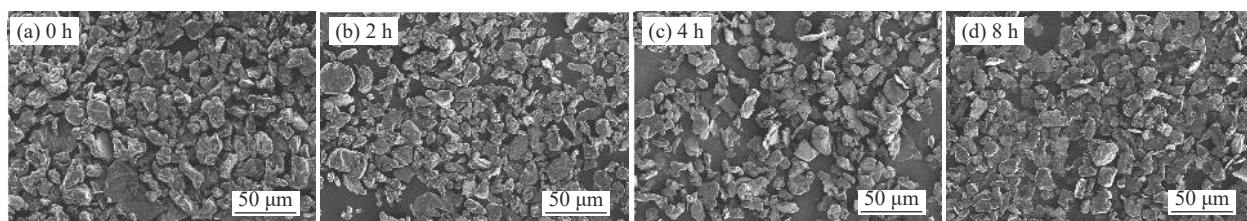


图 2 球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of Ti-5Cu powders ball-milled for different time

图 3 为球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的粒径分布。从图 3 可以看出, 球磨 0 h 的粉体粒径呈单峰分布, 其平均粒径为 34.39 μm 。球磨 2 h 后, 粉体的粒度分布曲线向粒度标尺的左侧有较大移动, 粒径分布变宽, 并且在粒度标尺的左侧出现一个小峰, 粉体的平均粒径为 23.32 μm , 表明球磨 2 h 使粉体的粒径明显减小。颗粒尺寸分布的变宽是高能球磨过程的典型行为^[23]。球磨 4 h 后, 粉体的粒度分布曲线向粒度标尺的左侧有较小的移动, 左侧小峰强度少量增加, 粉体平均粒径为 21.13 μm 。球磨 8 h 后, 粉体的粒度分布曲线除了向粒度标尺的左侧继续有较小的移动和左侧小峰强度继续少量增加外, 还向粒度标尺的右侧有较大移动, 表明球磨 8 h 时存在少量将小颗粒焊接成较大颗粒的现象, 但其平均粒径仍然有少量减少, 为 20.16 μm 。

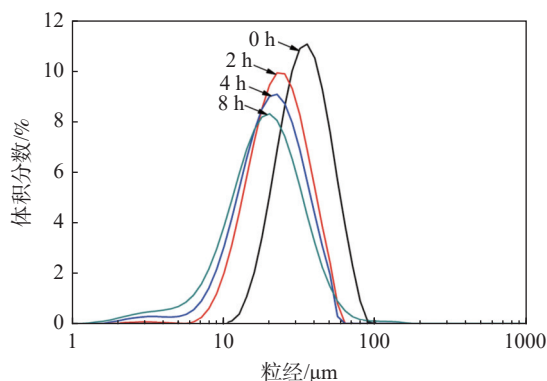


图 3 球磨不同时间的 Ti-5Cu 粉末的粒径分布
Fig. 3 Particle size distribution of Ti-5Cu powders ball-milled for different time

图 4 为球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的 XRD 谱。XRD 结果显示, 球磨 0 ~ 8 h 的粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的物相均为 α -Ti 相和 Ti_2Cu 相, 没有观察到其它物相的衍射峰, 表明在本研究设置的球磨参数范围内, 球磨粉体以硬脂酸作为占位剂对制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的物相没有明显影响。在真空烧结条件下, Cu 与 Ti 作用形成了 α -Ti 和中间相 Ti_2Cu ^[24]。硬脂酸则分解成二氧化碳和水蒸气从炉膛内被真空泵抽出。

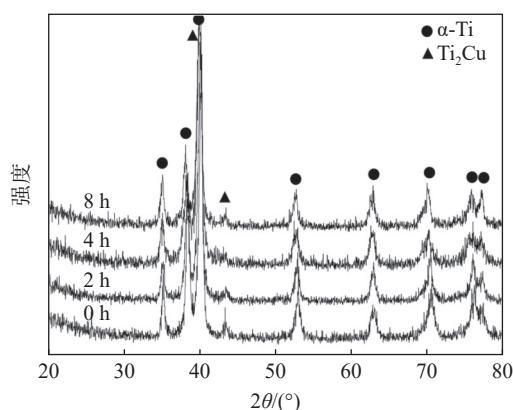


图 4 球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of porous Ti-5Cu alloys made from powders ball-milled for different time

测试了球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率。结果表明, 随着球磨时间从 0 h 增加至 8 h, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率从 71.69% 降低至 67.97%, 其中球磨 2 h 的粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率降低最明显, 其孔

隙率为 68.25%。这表明增加对 Ti-5Cu 粉体的球磨时间可促进制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的致密化。这主要是由于增加球磨时间使 Ti-5Cu 粉体的粒径减小(图 2、3), 因而提高了粉体的表面能和粉体之间相互接触的面积, 促进了粉体烧结和多孔 Ti-5Cu 合金的致密化^[25]。当球磨时间增加至 4 h 和 8 h 后, 粉体的粒径降低较少, 因此制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率降低较少。

图 5 为球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的纵向截面 SEM 形貌。从图 5 可以看出,

球磨不同时间的粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔结构和大孔孔径相似, 类似于人体骨骼各向异性孔结构^[26]。大孔为排列方向近似一致的椭球形, 其中纵向孔径约 600 μm , 横向约为 400 μm , 并且大孔之间通过数十微米的微孔形成连通的孔结构。同时, 在大孔孔壁上有许多的微孔。这种孔径和孔结构有利于骨组织长入和界面稳定^[27]。当球磨时间增加时, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金大孔壁上的微孔数量减少。这可能是随球磨时间增加, 粉体粒径减小(图 2、3), 因此在烧结过程中促进致密化而使部分微孔消失。

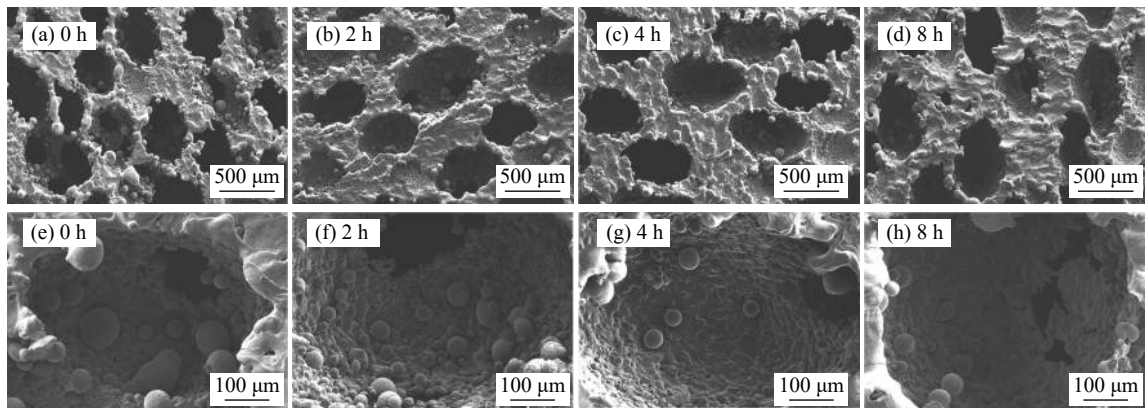


图 5 球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的纵向截面 SEM 形貌

Fig. 5 Longitudinal cross-section SEM images of porous Ti-5Cu alloys made from powders ball-milled for different time

图 6 为球磨 2 h 的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的 SEM 形貌和面扫描能谱。通过对照图 6(a) 中的 SEM 形貌、图 6(b) 中 Ti 元素分布和图 6(c) 中 Cu 元素分布, 可以看出 Cu 在多孔 Ti-5Cu 合金

中分布均匀, 没有观察到 Cu 的成分偏析。此外, 在多孔 Ti-5Cu 合金表面还观察到 O 元素的分布, 见图 6(d)。O 可能来自球磨、真空烧结以及更大可能来自后续的线切割加工。

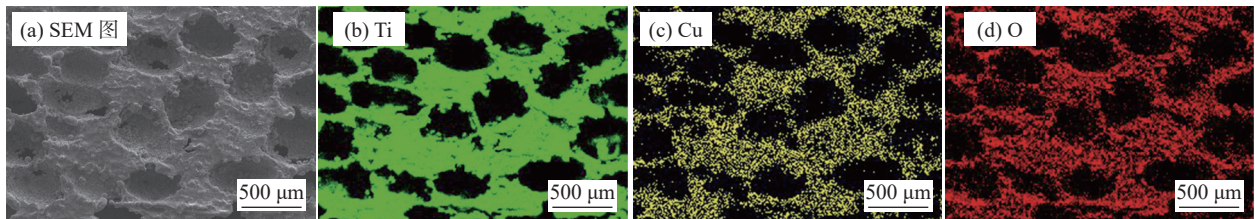


图 6 球磨 2 h 的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的 SEM 形貌和面扫描能谱

Fig. 6 SEM image and EDX mapping of porous Ti-5Cu alloy made from powders ball-milled for 2 h

图 7 为球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的力学性能。从图 7 可以看出, 球磨 0 h 时, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量为 1.14 GPa。球磨 2 h 后, 其弹性模量增加到 3.79 GPa。进一步增加球磨时间, 多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量逐渐降低。从图 7 中还可以看出球磨 0 h 时, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的抗压强度为 30.87 MPa。随着球磨时间的增加, 其抗压强度先升高后降低。

球磨 2 h 时达到极大值, 为 89.00 MPa。

通常多孔金属材料的弹性模量和抗压强度均随其孔隙率的降低而升高^[6]。在本研究中, 随着球磨时间的增加, 球磨后的 Ti-5Cu 粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 的孔隙率相应降低, 因此其弹性模量和抗压强度应该相应增加。然而, 球磨 4 h 和 8 h 后, 多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量和抗压强度反而降低。这种现象可能是两方面原因造成的。一是球磨 4 h 和

8 h 的 Ti-5Cu 粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率相比球磨 2 h 降低较少, 因此提高弹性模量和抗压强度有限。二是随着球磨时间的增加, 粉体粒径减小 (图 2 和图 3), 其比表面积增加, 造成粉体氧化程度提高, 因此制备出的多孔 Ti-5Cu 合金含氧量增加。据报道, 氧的引入对多孔钛的力学性能是不利的^[28]。因此, 球磨时间越长, 粉体中含氧量越高, 造成制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量和抗压强度越低。

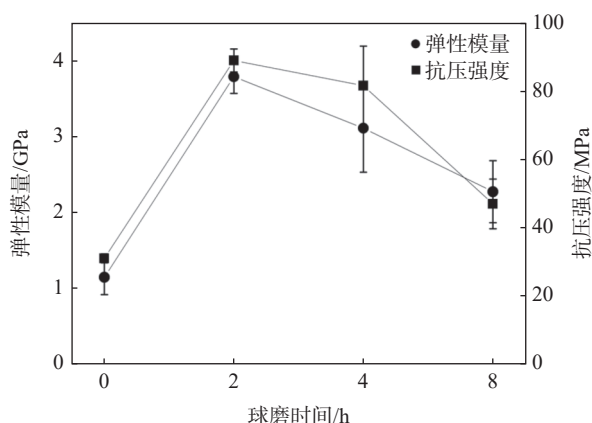


图 7 球磨不同时间的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of porous Ti-5Cu alloys made from powders ball-milled for different time

作为多孔钛合金骨植入材料要具有与骨相近的弹性模量来降低或消除“应力屏蔽”效应, 并且需要足够高的强度来承受生理载荷以确保植入安全性。

参考文献

- [1] Sidhu S S, Singh H, Gepreel A H. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials[J]. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2020, 121(11): 111661.
- [2] Yang Jiahui, Zhang Yifan, Wu Junxia, *et al.* Research progress of biomedical titanium alloy[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2021, 49(5): 29–34, 40.
(杨佳惠, 张一凡, 武俊霞, 等. 生物医用钛合金研究进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2021, 49(5): 29–34, 40.)
- [3] Zhang L C, Chen L Y. A review on biomedical titanium alloys: Recent progress and prospect[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21: 1801215.
- [4] Liu Jianqiao, Liu Jia, Tang Yujin, *et al.* Research progress in titanium alloy in the field of orthopaedic implants[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(8): 11–25.
(刘剑桥, 刘佳, 唐毓金, 等. 钛合金在骨科植入领域的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(8): 11–25.)
- [5] Chen L Y, Cui Y W, Zhang L C. Recent development in beta titanium alloys for biomedical applications[J]. *Metals*, 2020, 10: 1139.
- [6] Rodriguez-Contreras A, Punset M, Calero J, *et al.* Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 76(17): 21.
- [7] Zhang Erlin, Wang Xiaoyan, Han Yong. Research status of biomedical porous Ti and its alloy in China[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(12): 1555–1567.

笔者制备的多孔 Ti-5Cu 合金的力学性能(弹性模量: 1.14 ~ 3.79 GPa; 抗压强度: 30.87 ~ 89.00 MPa)与松质骨(弹性模量: 0.01 ~ 2 GPa; 抗压强度: 0.2 ~ 80 MPa)^[29]相近, 并且球磨 2 h 的粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金具有更好的力学安全性, 有潜力用作松质骨缺损修复材料。

3 结论

1) 在设定的球磨参数下, 随着球磨时间从 0 h 增加到 8 h, Ti-5Cu 粉体的平均粒径从 34.39 μm 减小到 20.16 μm , 其中球磨 2 h 时粉体细化效果最好, 其平均粒径为 23.32 μm 。

2) 球磨时间对制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的物相无明显影响, 均为 α -Ti 和 Ti_2Cu 相。

3) 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔结构与人骨各向异性孔结构相似, 并且三维连通。随着球磨时间逐渐增加, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的孔隙率从 71.69% 降低至 67.97%, 其中球磨 2 h 时其孔隙率降低明显。此外, 随球磨时间增加, 制备出的多孔 Ti-5Cu 合金大孔壁上的微孔逐渐减少。

4) 球磨不同时间的粉体制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量和抗压强度均满足松质骨缺损修复的力学性能要求, 其中以球磨 2 h 时得到的粉末制备出的多孔 Ti-5Cu 合金的弹性模量和抗压强度为最高。

- (张二林, 王晓燕, 慈勇. 医用多孔Ti及钛合金的国内研究现状[J]. *金属学报*, 2017, 53(12): 1555–1567.)
- [8] Zhao C, Liang K, Tan J, *et al.* Bioactivity of porous titanium with hydrogen peroxide solution with or without tantalum chloride treatment at a low temperature[J]. *Biomedical Materials*, 2013, 8(2): 025006.
- [9] Fujibayashi S, Neo M, Kim H M, *et al.* Osteoinduction of porous bioactive titanium metal[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(3): 443–450.
- [10] Lin Xiao, Ge Jun, Wu Shuilin, *et al.* Advances in metallic biomaterials with both osteogenic and anti-infection properties[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1284–1302.
(林潇, 葛隼, 吴水林, 等. 兼具成骨和抗感染性能的医用金属材料研究进展[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1284–1302.)
- [11] Chen Q, Thouas G A. Metallic implant biomaterials[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2015, 87: 1–57.
- [12] Vincent M, Hartemann P, Engels-Deutsch M. Antimicrobial applications of copper[J]. *International Journal of Hygiene & Environmental Health*, 2016, 219: 585–591.
- [13] Akbarpour M R, Mirabad H M, Hemmati A, *et al.* Processing and microstructure of Ti-Cu binary alloys: A comprehensive review[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 127: 100933.
- [14] Liu J, Li F, Liu C, *et al.* Effect of Cu content on the antibacterial activity of titanium–copper sintered alloys[J]. *Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2014, 35(1): 392–400.
- [15] Zhang E, Zheng L, Liu J, *et al.* Influence of Cu content on the cell biocompatibility of Ti-Cu sintered alloys[J]. *Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2015, 36(8): 148–157.
- [16] Zhang E, Li S, Ren J, *et al.* Effect of extrusion processing on the microstructure, mechanical properties, biocorrosion properties and antibacterial properties of Ti-Cu sintered alloys[J]. *Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2016, 69: 760–768.
- [17] Liu R, Ma Z, Kunle Kolawole S, *et al.* In vitro study on cytocompatibility and osteogenesis ability of Ti–Cu alloy[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, 2019, 30(7): 75.
- [18] Kikuchi M, Takahashi M, Okuno O. Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys[J]. *Dental Materials*, 2006, 22(7): 641–646.
- [19] Alshammari Y, Yang F, Bolzoni L. Low-cost powder metallurgy Ti-Cu alloys as a potential antibacterial material[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 95: 232–239.
- [20] Mai Ping, Cui Xumei, Zhao Chaoyong, *et al.* Effect of sintering process on microstructure and mechanical properties of porous Ti-5Cu alloy[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(3): 46–53.
(麦萍, 崔旭梅, 赵朝勇, 等. 烧结工艺对多孔Ti-5Cu合金微观结构和力学性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(3): 46–53.)
- [21] Wang X P, Xu L J, Chen Y Y, *et al.* Effect of milling time on microstructure of Ti35Nb2.5Sn/10HA biocomposite fabricated by powder metallurgy and sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 608–612.
- [22] Zhao Chaoyong, Zhang Xuefeng, Zhang Lei, *et al.* Preparation and mechanical properties of porous Ti-5Ag alloy[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(2): 49–55.
(赵朝勇, 张雪峰, 张磊, 等. 多孔Ti-5Ag合金的制备及力学性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(2): 49–55.)
- [23] Nouri A, Hodgson P D, Wen C. Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy[J]. *Materials Science and Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2011, 31(5): 921–928.
- [24] Tang Renzheng, Tian Rongzhang. Binary alloy phase diagrams and crystal structure of intermediate phase[M]. Changsha: Central South University Press, 2009.
(唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.)
- [25] Hou L G, Li L I, Zheng Y F. Effects of ball milling time on porous Ti–3Ag alloy and its apatite-inducing abilities[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1356–1366.
- [26] Weiner S, Wagner H D. The material bone: Structure-mechanical function relations[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1998, 28(1): 271–298.
- [27] Alvarez K, Nakajima H. Metallic scaffolds for bone regeneration[J]. *Materials*, 2009, 2(3): 790–832.
- [28] Pattanayak D K, Matsushita T, Doi K, *et al.* Effects of oxygen content of porous titanium metal on its apatite-forming ability and compressive strength[J]. *Materials Science and Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2009, 29(6): 1974–1978.
- [29] Gibson L J. The mechanical behaviour of cancellous bone[J]. *Journal of Biomechanics*, 1985, 18(5): 317–328.