

文章编号:2095-0411(2017)06-0041-07

## TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合涂层的制备、表征及生物矿化性能

游 静<sup>1</sup>, 赵晓兵<sup>2</sup>

(1. 常州大学 信息科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**为了提高钛基骨植入体材料的力学和生物学性能,利用等离子喷涂技术在医用钛表面制备不同比例的 TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合涂层。采用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)对复合涂层的微观结构进行表征。利用轮廓仪和电化学工作站考察复合涂层的表面粗糙度和耐腐蚀性能。采用模拟体液(SBF)浸泡实验考察涂层的体外生物矿化性能。结果表明,Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加入未显著改变 TiO<sub>2</sub> 涂层的物相组成。所制备的涂层均具有微米级的表面粗糙度和纳米形貌,但其纳米形貌有显著不同。TiO<sub>2</sub>-40% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>-60% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-80% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合涂层的表面由纳米棒状结构组成。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加入使 TiO<sub>2</sub> 涂层的耐腐蚀性能得到提高。TiO<sub>2</sub>-40% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合涂层能够诱导磷灰石在其表面沉积,显示了较好的体外矿化性能。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 等离子喷涂; 生物矿化; 植入体

**中图分类号:** TG 174; R 318

**文献标志码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 2095-0411. 2017. 06. 006

## Preparation, Characterization and Biomineralization Property of TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Coatings

YOU Jing<sup>1</sup>, ZHAO Xiaobing<sup>2</sup>

(1. School of Information Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** In order to improve the mechanical and biological properties of Ti-based bone implants, the TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite coatings with different proportions were prepared on the surface of pure titanium by plasma spraying technology. The microstructures of the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Surface profiler and electrochemical workstation were applied to investigate the surface roughness and corrosion resistance of the coatings. In-vitro biomineralization property of the coatings was determined by simulated body

**收稿日期:** 2017-06-05。

**基金项目:** 中国科学院无机涂层材料重点实验室基金项目(KLICM-2014-08)。

**作者简介:** 游静(1975—),女,河北晋州人,博士,副教授,主要从事纳米材料、数值分析与模拟和计算机应用研究。

E-mail: youjing00@163.com

fluid (SBF) immersion test. Results indicated that the phase composition of  $\text{TiO}_2$  coatings has no obvious changes by addition of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . All coatings possess micro-sized surface roughness and nanotopography, but its nanotopography is various. Nano-rod structures are formed on the surface of the  $\text{TiO}_2$ -40% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ -60% $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$ -80% $\text{Ta}_2\text{O}_5$  coatings. The addition of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  can improve the corrosion resistance of  $\text{TiO}_2$  coatings.  $\text{TiO}_2$ -40% $\text{Ta}_2\text{O}_5$  composite coating can induce apatite to form on its surface, suggesting the enhanced in-vitro biomineralization property.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; plasma spraying; biomineralization; implant

钛及其合金具有较好的力学性能和优良的生物相容性,被广泛用于骨植入体领域<sup>[1-2]</sup>。但是,钛及其合金表面缺乏生物活性,植入人体中不能与骨组织很好结合;另外,其在人体中还存在有害离子释放问题,这些已成为影响钛植入体长期稳定和安全性的关键因素<sup>[3-4]</sup>。等离子喷涂处理是在钛及其合金表面制备生物涂层的有效手段。等离子喷涂  $\text{TiO}_2$  涂层广泛应用于光、电和耐磨领域<sup>[5]</sup>。作为植入体材料, $\text{TiO}_2$  涂层具有良好的生物相容性和耐腐蚀性<sup>[6]</sup>。然而, $\text{TiO}_2$  涂层亦是生物惰性,植入人体后不能诱导新骨形成<sup>[7]</sup>。为了克服这一缺点,调控  $\text{TiO}_2$  涂层表面化学组成和形貌已成为提高其生物学性能的手段之一。有研究表明,生物相容性元素 Nb 和 Ta 作为结构性骨移植物表现出良好的生物学性能<sup>[8-9]</sup>。Li 等<sup>[10]</sup>采用等离子体浸没注入技术在 NiTi 合金上沉积了  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  薄膜,此薄膜具有较好的耐腐蚀性和细胞相容性。微纳米结构可影响细胞群的组织、迁移。一方面,粗糙的、有纹理的和多孔的表面可刺激细胞与植入体表面的细胞响应<sup>[11]</sup>。与光滑表面相比,具有微米级粗糙度表面不仅有助于细胞的粘附、增殖和分化,同时可提供较大的比表面,从而对新形成的骨组织具有锚定作用<sup>[12]</sup>。另一方面,纳米级拓扑结构能与细胞分子直接作用,从而影响细胞的命运。表面纳米拓扑结构(纳米线、纳米管、纳米孔、纳米沟槽等)及其尺寸和取向对细胞的黏附、铺展、增值、分化等功能表达有很大影响。Webster 等<sup>[13]</sup>报道了纳米拓扑特征能够提高表面能,促进某些蛋白质的选择性吸附,从而获得增强的骨结合性能。因此,本论文采用等离子喷涂技术制备  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合涂层,研究质量分数对涂层微观结构、耐腐蚀性和生物矿化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

以  $\text{TiO}_2$  粉(P25, Degussa, Germany, 粒径约为 20nm)和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  粉(江西定海钽铌有限公司, 粒径约 250 $\mu\text{m}$ )为原料。为了提高均匀性和流动性,采用球磨法对其进行混合造粒。其工艺过程如下:按照不同的质量比( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  含量分别为 0%, 20%, 40%, 60%, 80% 和 100%)称取 100g 复合粉置于球磨罐中,然后放入 50mL 去离子水和 10mL 聚乙烯醇(poly(vinylalcohol), PVA),置于行星式球磨机中球磨 120min,球磨介质为氧化锆球。再经 80℃ 烘干后研磨过筛(筛孔尺寸为 0.32mm),筛下料作为喷涂用粉。

### 1.2 涂层制备

利用大气等离子喷涂设备(Sulzer Metco APS-2000, 美国)在医用纯钛(TA2,  $\Phi 15\text{mm}$ )基体表面制备  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合涂层。喷涂前采用棕刚玉砂(筛孔尺寸为 0.55mm)对基体表面进行喷砂粗化处理。喷涂工艺参数见表 1。

1.3 涂层结构表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的物相组成。测试参数:Cu 靶 K $\alpha$  射线,特征波长  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ,衍射角( $2\theta$ )扫描范围为  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用德国 ZEISS 公司生产的 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对涂层的表面形貌进行观察。

表 1 等离子喷涂工艺参数

参数	数值
喷涂功率/kW	40
Ar 气流量/(L $\cdot$ min <sup>-1</sup> )	40
H <sub>2</sub> 气流量/(L $\cdot$ min <sup>-1</sup> )	12
喷涂距离/mm	100
送粉率/(g $\cdot$ min <sup>-1</sup> )	30

1.4 涂层表面粗糙度和耐腐蚀性能测试

采用德国 BRUKER 公司 Contour GT 型三维轮廓仪测量涂层表面的粗糙度。采用瑞士万通公司生产的 PGSTAT 302N 型 Autolab 电化学工作站在模拟体液 (SBF) 中测试涂层的动电位扫描极化曲线,研究涂层的耐腐蚀性能。实验采用三电极体系,以样品为工作电极,Pt 电极为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,在室温下测量涂层在模拟体液 (SBF) 中的极化曲线,扫描速率 5 mV/s。SBF 的离子浓度和人体血浆中离子浓度相近<sup>[14]</sup>。

1.5 体外生物矿化性能

采用 SBF 浸泡方法考察涂层表面诱导磷灰石生成的能力。将涂层置于洁净的塑料瓶中,放入 50 mL SBF,在 37 $^{\circ}\text{C}$  培养箱内培养 28 d (每 7 d 更换 SBF) 后经清洗烘干。利用 XRD,FESEM,EDS 和 FTIR (Nicolet 6700, Thermo, USA) 表征涂层表面生成物。

2 结果与讨论

2.1 喷涂粉和涂层物相分析

图 1 是 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉的 XRD 图谱。TiO<sub>2</sub> 粉主要由锐钛矿相和少量金红石相组成;Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉具有正交晶体结构;TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉则是由这 2 种粉的混合晶相。

图 2 是 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层的 XRD 图谱。等离子喷涂 TiO<sub>2</sub> 涂层主要由金红石相二氧化钛 (JCPDS 21-1276) 组成,在  $2\theta$  为  $27.446^{\circ}$ ,  $36.085^{\circ}$ ,  $39.187^{\circ}$ ,  $41.225^{\circ}$ ,  $54.322^{\circ}$ ,  $56.640^{\circ}$ ,  $62.740^{\circ}$ ,  $69.008^{\circ}$ ,  $69.788^{\circ}$  附近对应的是 (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (301), (112) 晶面。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层由正交晶相组成 (JCPDS 71-0639), 在  $2\theta$  为  $22.854^{\circ}$ ,  $28.278^{\circ}$ ,  $28.784^{\circ}$ ,  $36.664^{\circ}$ ,  $37.066^{\circ}$ ,  $46.792^{\circ}$ ,  $50.689^{\circ}$ ,  $55.776^{\circ}$  附近对应的是 (001), (1111), (200),

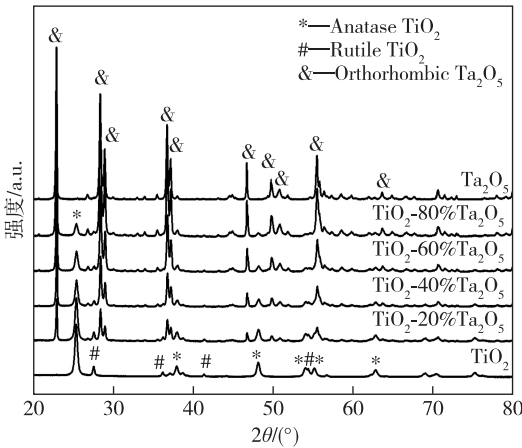


图 1 粉末的 XRD 图谱

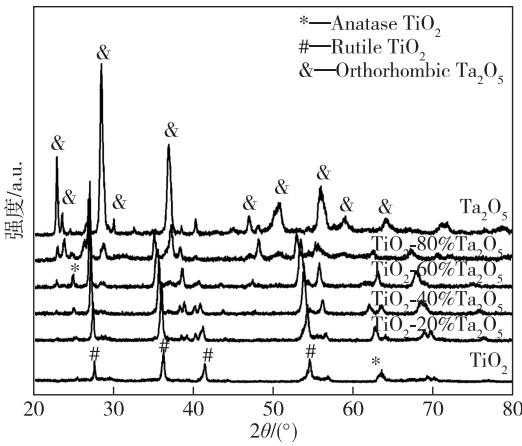


图 2 涂层的 XRD 图谱

(1111), (201), (0181), (3110), (212) 晶面。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的引入并没有改变  $\text{TiO}_2$  涂层的金红石结构 (只有当  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的质量分数为 80% 时, 复合涂层中出现些许正交相的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ),  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合涂层的衍射峰相对于  $\text{TiO}_2$  涂层均向左偏移, 系  $\text{Ta}^{5+}$  插入  $\text{TiO}_2$  晶格造成晶格畸变所致。相对于  $\text{TiO}_2$  涂层,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合涂层在  $2\theta = 25.281^\circ$  附近出现了弱的锐钛矿型二氧化钛 (JCPDS 21-1272) 的 (101) 晶面衍射峰, 并且随着  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  掺加比例的提高, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 (101) 晶面特征峰逐渐加强。这可能是由于  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的加入能够抑制  $\text{TiO}_2$  的相转变。

## 2.2 涂层表面形貌分析

图 3 是  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层的 SEM 照片。从低倍照片 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 可以看出所有涂层均具有典型等离子喷涂涂层形貌<sup>[15]</sup>。从高倍照片 (a1), (b1), (c1), (d1), (e1), (f1) 可以看出,  $\text{TiO}_2$  涂层表面由较为均匀的纳米颗粒组成;  $\text{TiO}_2$ -20%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层表面亦是纳米颗粒, 但其形态稍有不同。值得注意的是,  $\text{TiO}_2$ -40%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ -60%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$ -80%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合涂层的表面形貌发生了较大改变, 涂层表面出现了纳米棒状结构, 其尺寸和形态也稍有不同。由此可见, 利用等离子喷涂快速冷却的特性, 涂层表面可形成或保留纳米结构。这种特殊结构的形成可能与喷涂过程中的热变化以及快速固化过程中的结晶形核过程有关。

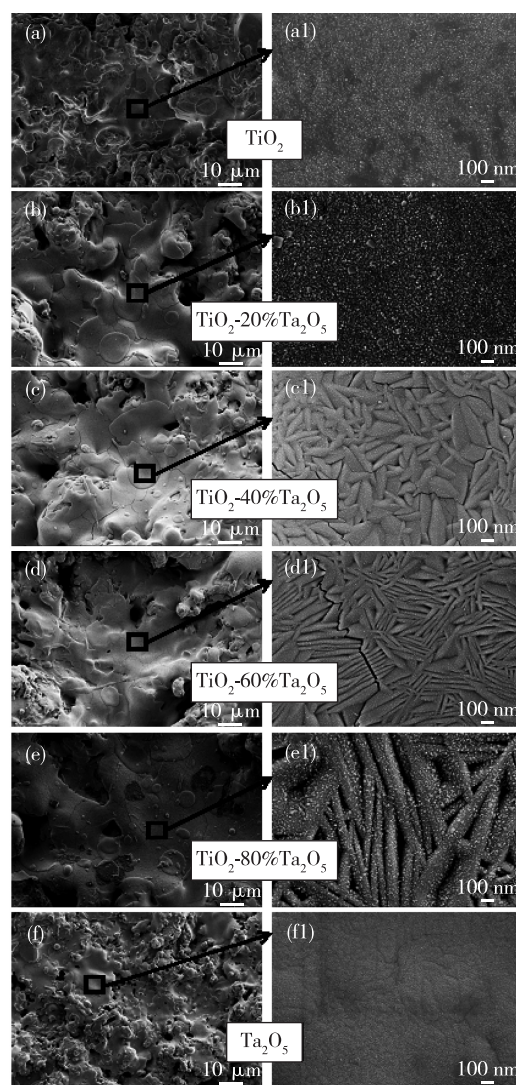


图 3 涂层表面 SEM 照片

## 2.3 涂层表面粗糙度和耐腐蚀性能

图 4 为  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层的表面粗糙度。所有涂层均具有微米级的粗糙度, 随着  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  质量分数的增加, 复合涂层的表面粗糙度先增加后减小。骨植入体表面微米级的粗糙度对细胞行为具有正面影响, 并且可以为新形成的骨组织提供良好的锚定作用, 在提高植入体骨整合性能方面扮演着重要角色<sup>[11-12]</sup>。

耐腐蚀性是影响骨植入体长期稳定性和安全性的关键因素。这是由于植入体表面长期与机体体液相互接触, 体液对植入体材料有腐蚀作用, 导致离子析出, 引起植入体材料机械强度降低; 此

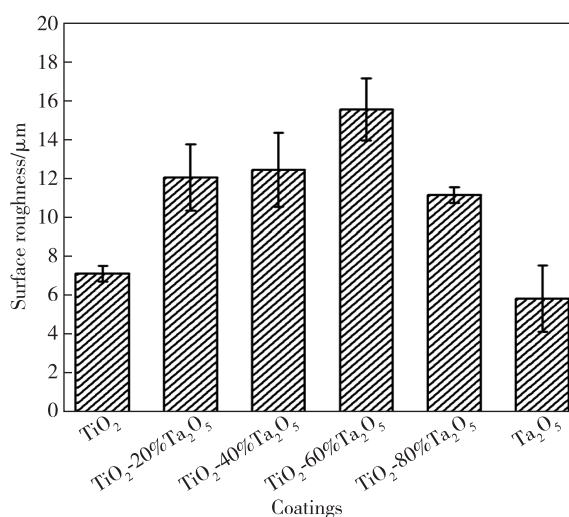


图 4 涂层的表面粗糙度



外,析出的离子可能对机体组织产生损害,如细胞毒性、过敏、炎症、致癌<sup>[16]</sup>。

图 5 是 TiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层的电化学极化曲线。表 2 给出了涂层的腐蚀数据。由图 5 和表 2 可知,Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加入显著提高了 TiO<sub>2</sub> 涂层的耐腐蚀性能。氧化物的零电点(PZC)对其耐腐蚀性能有重要影响。一般而言,等电点越低,其耐腐蚀性越好<sup>[17]</sup>。文献[18]指出,TiO<sub>2</sub> 的零电点为 6.4,而 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的零电点为 5.3。这可能是 TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合涂层耐腐蚀性提高的原因。除了组分的影响,等离子喷涂涂层的质量也会影响其耐腐蚀性能,如气孔、裂纹和结合状态等。本文中,组分和涂层质量的综合影响可能是导致涂层耐腐蚀性能差异的原因。

表 2 涂层的腐蚀电位 $E$ 和腐蚀电流 $I$ 数据		
Coating	$E/\text{mV}$	$I/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
TiO <sub>2</sub>	-732	100.65
TiO <sub>2</sub> -20%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-627	49.57
TiO <sub>2</sub> -40%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-631	76.95
TiO <sub>2</sub> -60%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-647	3.11
TiO <sub>2</sub> -80%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-624	7.55
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-459	7.02

2.4 体外生物矿化性能

图 6 是经 SBF 浸泡 28d 后涂层表面 SEM 照片。由图可见,TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层表面被一层新物质(白色)所覆盖,而其他涂层则保持了原来的形貌。EDS(图 7)结果显示,这层新物质由 Ca 和 P 元素组成。图 8 是 TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层经 SBF 浸泡 20d 后的 XRD 图谱。由图可见,所形成的 Ca/P 层为磷灰石。图 9 为生成在 TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层表面磷灰石的 FTIR 谱图。在 3 500 cm<sup>-1</sup>附近有一个很宽的 OH<sup>-</sup> 吸收峰,在 1 400~1 550cm<sup>-1</sup>之间出现了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的吸收峰,在 560~600cm<sup>-1</sup>处是典型的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 基团 O—P—O 弯曲振动双峰,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的红外吸收峰出现在1 030~1 090 cm<sup>-1</sup>之间<sup>[19-20]</sup>。综合 EDS、XRD 和 FTIR 结果可以说明,TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层经 SBF 浸泡 20d 后在其表面形成的物质是含有碳酸根的羟基磷灰石(CHA),是类骨磷灰石的一种。

体外生物矿化性能评价结果表明,TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层表面具有诱导类骨磷灰石生成的能力,显

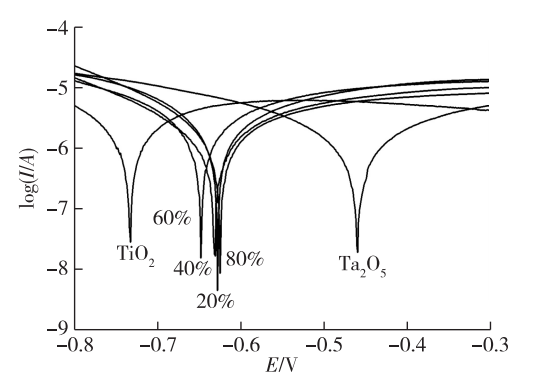


图 5 涂层在 SBF 中的极化曲线

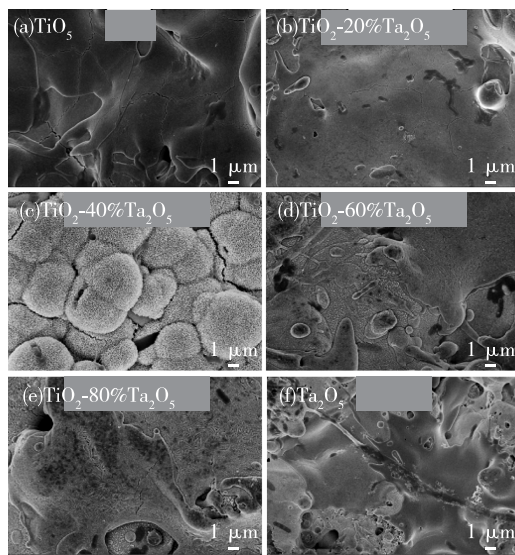


图 6 经 SBF 浸泡 28 d 后涂层表面 SEM 照片

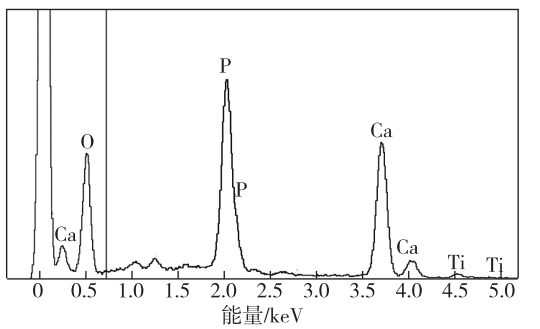


图 7 TiO<sub>2</sub>-40%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层经 SBF 浸泡 20d 后的 EDS 谱图

示了较好的生物活性。增强的生物活性可能是由于:① $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的加入使 $\text{TiO}_2$ 涂层表面产生的活性氧增多,增加表面的一OH基团;② $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的加入可抑制 $\text{TiO}_2$ 涂层中锐钛矿相的转变,有研究表明,锐钛矿相有着比金红石相更好的生物活性<sup>[21]</sup>;③表面纳米形貌(topography)也是决定植入体生物学性能的重要因素之一。这3种可能的原因导致涂层表面具有足够多的一OH基团。一OH与SBF溶液中的 $\text{OH}^-$ 发生反应并在涂层表面形成负电荷。负电荷可以诱导SBF溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 在涂层表面沉积,然后再和SBF溶液中的 $\text{HPO}_4^{2-}$ 反应生成磷酸氢钙前驱体。磷酸氢钙会消耗环境中的Ca离子和P离子自发地生长,形成无定形磷酸钙,随后结晶成为含有碳酸根的羟基磷灰石<sup>[22]</sup>。课题组下一步的工作将致力于研究具有特殊表面纳米结构形成机制以及影响涂层表面生物学性能的主次因素。

### 3 结 论

利用大气等离子喷涂技术制备了 $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 复合涂层。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的掺入并未显著改变涂层金红石结构, $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 可掺入到 $\text{TiO}_2$ 晶格中并在一定程度上抑制了锐钛矿向金红石的相变。当 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的掺入量为40%,60%和80%时,复合涂层表面呈现出特殊的纳米棒状结构,这可能与等离子喷涂工艺的快速固化特性有关。所制备的涂层具有微米级的表面粗糙度,且 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的加入可明显改善 $\text{TiO}_2$ 涂层的耐腐蚀性。 $\text{TiO}_2$ -40% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层表面在SBF中展现了较强的生物矿化能力,涂层表面化学组成和形貌可能对其生物学性能产生重要影响。

### 参考文献:

- [1]ZHU X, CHEN J, SCHEIDELER L, et al. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses [J]. *Biomaterials*, 2004, 25 (18): 4087-4103.
- [2]LONG M, ROCK H J. Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective [J]. *Biomaterials*, 1998, 19 (18): 1621-1639.
- [3]GOMEZ-VEGA J M, SAIZ E, TOMSIA A P. Glass-based coatings for titanium implant alloys [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, 46 (4):549-559.
- [4]ROGERS S D, HOWIE D W, GRAVES S E, et al. In vitro human monocyte response to wear particles of titanium alloy containing vanadium or niobium [J]. *Journal of Bone & Joint Surgery-British Volume*, 1997, 79 (2): 311-315.
- [5]WANG X Y, LIU Z, LIAO H, et al. Microstructure and electrical properties of plasma sprayed porous  $\text{TiO}_2$  coatings

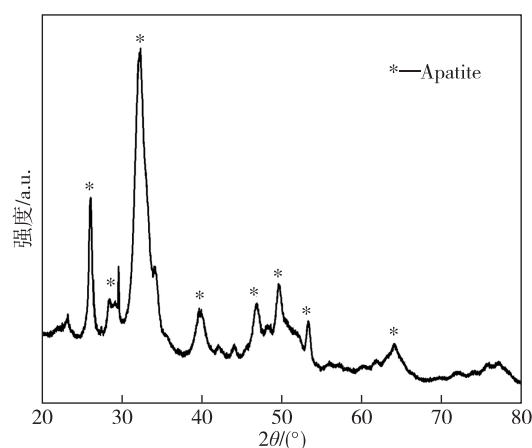


图8  $\text{TiO}_2$ -40% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层经SBF浸泡20d后的XRD图谱

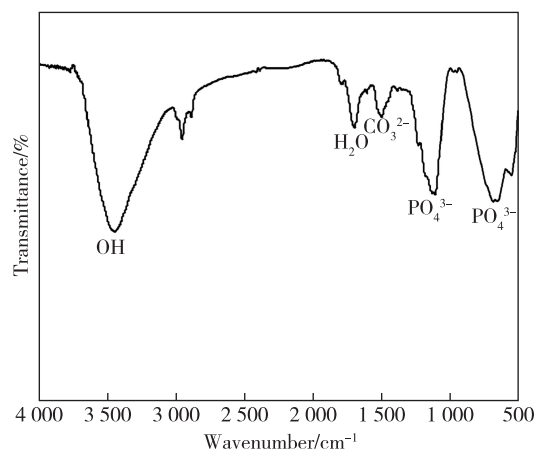


图9  $\text{TiO}_2$ -40% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层经SBF浸泡20d后的FTIR谱图

- containing anatase [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 451 (11): 37-42.
- [6] LIU X, CHU P K, DING C. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 47 (3/4): 49-121.
- [7] HAN Y, CHEN D, SUN J, et al. UV-enhanced bioactivity and cell response of micro-arc oxidized titania coatings [J]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4(5): 1518-1529.
- [8] OCHSENBEIN A, CHAI F, WINTER S, et al. Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol-gel process on titanium substrates [J]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4 (5): 1506-1517.
- [9] FERNANDEZ-FAIREN M, QUERALES V, JAKOWLEW A, et al. Tantalum is a good bone graft substitute in tibial tubercle advancement [J]. *Clinical Orthopaedics Related Reseach*, 2010, 468 (5): 1284-1295.
- [10] LI Y, ZHAO T, WEI S, et al. Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> thin film on mechanical properties, corrosion and cell behavior of the NiTi alloy implanted with tantalum [J]. *Materials Science and Engineering*, 2010, 30 (8): 1227-1235.
- [11] 葛泉波,何淑兰,毛津淑,等. 生物材料与细胞相互作用及表面修饰 [J]. *化学通报*, 2005, 68 (1): 43-48.
- [12] ZHAO G, RAINES A L, WIELAND M, et al. Requirement for both micron- and submicron scale structure for synergistic responses of osteoblasts to substrate surface energy and topography [J]. *Biomaterials*, 2007, 28 (18): 2821-2829.
- [13] WEBSTER T J, SIEGEL R W, BIZIOS R. Osteoblast adhesion on nanophase ceramics [J]. *Biomaterials*, 1999, 20 (13): 1221-1227.
- [14] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity [J]. *Biomaterials*, 2006, 27 (15): 2907-2915.
- [15] KANG C W, NG H W. Splat morphology and spreading behavior due to oblique impact of droplets onto substrates in plasma spray coating process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200 (18/19): 5462-5477.
- [16] ZAVERI N, MAHAPATRA M, DECEUSTER A, et al. Corrosion resistance of pulsed-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 5022-5032.
- [17] NATISHAN P M, MCCAFFERTY E, HUBLER G K. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 (2): 321-327.
- [18] KOSMULSHI M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152 (1/2): 14-25.
- [19] NIE X, LEYLAND A, MATTEWS A, et al. Effects of solution pH and electrical parameter on hydroxyapatite coatings deposited by plasma-assisted electrophoresis technique [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001, 57 (4): 612-618.
- [20] WENG J, LIU Q, WOLKE J G C, et al. Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid [J]. *Biomaterials*, 1997, 18 (15): 1027-1035.
- [21] LIN C M, YEN S K. Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO<sub>2</sub> coatings in simulated body fluid [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26 (1): 54-64.
- [22] 赵晓兵,刘宣勇,陈志刚,等. 等离子体喷涂氧化钛涂层的生物活性研究 [J]. *无机材料学报*, 2008, 23 (5): 1021-1026.

(责任编辑:李艳)