**引用格式**：邹勇，廖小刚，余姿，等. 钛钽合金表面改性处理及其体外成骨生物活性[J]. 材料工程，2026，54(1)：161-167.
ZOU Yong，LIAO Xiaogang，YU Zi，et al. Surface modification of TiTa alloy and its *in vitro* osteogenic biological activity[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(1)：161-167.

# 钛钽合金表面改性处理及其体外成骨生物活性

邹　勇，廖小刚，余　姿，李　纲*，田　甜
（重庆理工大学 化学化工学院，重庆 400054）

**摘要**：对生物医用金属材料进行改性处理是提高其表面成骨生物活性的有效方法，可缩短其在植入人体后与骨组织间形成牢固化学键合的时间，这对保障患者术后的快速康复具有重要意义。采用氢氧化钠（NaOH）碱热耦合预钙化的改性方法对生物医用钛钽合金（Ti∶Ta = 43∶57，质量比）进行表面处理，并借助模拟体液（simulated body fluid，SBF）浸泡实验对改性合金样品的体外成骨活性进行评价。结果表明：TiTa合金经碱热处理后于SBF中浸泡18天未能诱导类骨磷灰石层生成，而经碱热-预钙化两步法处理的TiTa合金，在SBF中浸泡仅3天表面即可被致密的球簇状羟基磷灰石（hydroxyapatite，HA）涂层完全覆盖，显示出优异的成骨生物活性。NaOH碱热耦合预钙化处理大幅提高TiTa合金表面成骨生物活性的原因在于：TiTa合金经碱热处理后，静态水接触角由（54.9±2.1）°降至（11.2±2.4）°，形成有利于SBF吸附和铺展的多孔、粗糙及超亲水的表面结构，而预钙化处理则进一步在其表面引入钙磷化合物的初始晶核，在随后的浸泡培养中可诱导SBF中的钙、磷酸根等离子以沉淀快速析出并生长为羟基磷灰石。

**关键词**：钛钽合金；碱热处理；预钙化；羟基磷灰石
**doi**：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000444　**CSTR**：32421.14/j.issn.1001-4381.2024.000444
**中图分类号**：R318.08；TB31　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)01-0161-07

# Surface modification of TiTa alloy and its *in vitro* osteogenic biological activity

ZOU Yong，LIAO Xiaogang，YU Zi，LI Gang*，TIAN Tian
（College of Chemistry and Chemical Engineering，Chongqing University of Technology，Chongqing 400054，China）

**Abstract**：Surface modification of biomedical metal materials is an effective strategy to enhance its osteogenic biological activity，which can greatly reduce the time for forming a strong chemical bonding between the implant and the human hard tissue. This has great significance to ensure the rapid recovery of patients after implantation surgery. In this work，a facile two-step modification method of alkali heat coupled with pre-calcification is carried out to treat the biomedical titanium tantalum alloy（Ti∶Ta=43∶57，mass ratio），and its osteogenic bioactivity is evaluated by simulated body fluid（SBF）immersion tests. The results show that no bone-like apatite coating is deposited on the surface of TiTa with alkali-heat treatment after soaking in SBF even for 18 days. While the TiTa alloy treated with alkali-heat and pre-calcification exhibits excellent *in vitro* osteogenic bioactivity. When the modified TiTa alloy is incubated in SBF for only 3 days，its surface is entirely coated with a newly formed spherical clusters of the hydroxyapatite（HA）coating. The boosted osteogenic bioactivity of TiTa alloy modified with alkali-heat followed by pre-calcification is a synergistic result of multiple factors. That is，after hydrothermal treatment of TiTa alloy in NaOH，a porous，coarse and super-hydrophilic surface，with a static water contact angle from initial（54.9±2.1）° to（11.2±2.4）°，is formed，which is beneficial to the adsorption and spreading of SBF. After further pre-calcification treatment，initial crystal nuclei of calcium and phosphorus compounds are successfully introduced into the surface of TiTa，which can rapidly induce calcium and phosphate ions to precipitate and grow into HA during the SBF immersion process.

**Key words**：TiTa alloy；alkali-heat treatment；pre-calcification；hydroxyapatite

由先天性骨病、创伤、感染等导致的骨缺损是临床常见病症，通常需要植入骨修复材料加以治疗[1]。视材质的不同可将骨修复植入材料分为金属、高分子和陶瓷3类[2]，其中金属材料因力学性能良好和相对容易加工而成为首选。在众多生物医用金属材料中，钛及其合金具有综合力学性能优、耐腐蚀能力强、生物相容性好、易加工成型和价格便宜等诸多优点[3-4]。目前已有较多有关钛及其合金材料用于治疗骨坏死、修补骨缺损、髋关节置换等的成功案例[5-7]。与Ti相比，金属钽(Ta)具有更好的化学稳定性和更优异的生物相容性[8]，因而近年来成为被重点关注的一种骨修复用新材料。然而，钽资源稀少，导致其价格昂贵，加之其高熔点使得加工困难，因而极大地限制了其在生物医用领域的推广应用。而将钛和钽通过熔炼和后续加工制成的亚稳β型TiTa合金，不仅继承了两种元素的各自优点，而且还具有优异的塑性和与人骨组织更为接近的弹性模量，使其成为人体硬组织修复和替代的一种潜在候选材料[9-11]。然而，值得注意的是，金属钛或钽自身的表面促成骨生物活性有限，它们在植入生物体后与周围骨组织间建立起稳定化学键合的时间较长。因此，为了降低植入体在植入早期可能因发生移位和松动而导致植入手术失败的风险，对钛或钽进行表面处理以提高其生物活性，进而加速与骨组织间的整合非常必要。在植入体表面构建具有类骨组织成分的羟基磷灰石涂层(hydroxyapatite，HA)是快速提升其成骨生物活性的最直接方法。然而采用诸如等离子喷涂[12]、生物仿生[13]、电化学沉积[14]等方法制得的HA涂层，或因涂层中存在热应力，或因与基体结合强度低而使得它们在植入生物体内后易出现分层破裂或脱落，进而影响临床使用效果。因此，通过化学或电化学[15-16]等手段来破坏生物医用金属表面原有的致密钝化膜结构并重新构筑出生物活性薄膜作为过渡层，借此实现生理环境下钙、磷酸根等离子被诱导以HA的形式在基体表面快速沉积，继而建立起植入体与人体硬骨组织间的牢固骨性结合，日益受到研究人员的高度关注。

本工作选择TiTa合金作为研究对象，通过氢氧化钠碱热处理一步法、碱热-预钙化处理两步法对其进行表面改性，随后借助模拟体液(simulated body fluid，SBF)浸泡实验对改性TiTa合金的体外成骨生物活性进行评价，并结合实验结果对成骨生物活性的提升原因进行分析，以期为该合金的临床应用提供有价值的参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂

氢氧化钠(NaOH，AR)、无水乙醇($CH_3CH_2OH$，AR)、氯化钠(NaCl，AR)、碳酸氢钠($NaHCO_3$，AR)、氯化钾(KCl，AR)、三水合磷酸氢二钾($K_2HPO_4\cdot 3H_2O$，AR)、六水合氯化镁($MgCl_2\cdot 6H_2O$，AR)、氯化钙($CaCl_2$，AR)、硫酸钠($Na_2SO_4$，AR)、盐酸(36%～38%，质量分数，下同，HCl，AR)、三羟甲基氨基甲烷($C_4H_{11}NO_3$，Tris，AR)，上述试剂均购自上海泰坦科技有限公司。实验用水为自制去离子水。

### 1.2 材料制备

使用600#的耐水砂纸对10 mm×10 mm×2 mm尺寸的钛钽合金(Ti∶Ta=43∶57，质量比)，进行打磨，以除去表面惰性氧化层。随后依次在去离子水、无水乙醇中超声洗涤5 min，以除去表面油污。将洗涤后的TiTa合金移入装有30 mL NaOH溶液(1 mol/L)的100 mL聚四氟乙烯水热釜中，密封后于70 ℃下反应24 h。待反应结束后，将TiTa合金取出并用去离子水多次浸泡、洗涤，以除去样品表面残余溶液。将一部分样品于50 ℃下干燥后保存，另一部分样品则继续进行预钙化处理。

预钙化处理过程：将NaOH处理过的样品放入40 ℃的饱和氯化钙溶液中浸渍12 h，然后用去离子水洗涤，转移至40 ℃的$K_2HPO_4\cdot 3H_2O$溶液(1 mol/L)中浸泡4 h，取出样品并用去离子水洗涤后于50 ℃烘干。

### 1.3 分析表征

借助X'Pert Pro型掠入射X射线衍射仪(GIXRD)对样品的晶相结构进行表征，掠入射角度为1.5°，Cu靶，Kα射线，扫描角度为10°～75°，扫描步速为2 (°)/min。使用Quanta 600F型场发射扫描电镜(FESEM)和其附属的X射线能谱仪(EDS，Oxford)对样品的形貌和元素成分进行分析。样品的化学成分和元素价态通过Kratos XSAM-800型X射线光电子能谱仪进行分析，Al靶，Kα射线作为发射源。使用DropMeter A-200型接触角测量仪对样品的静态水接触角进行测量。

### 1.4 体外生物活性评价

采用SBF浸泡实验对一步法碱热改性和碱热-预钙化两步法处理所得样品的体外成骨生物活性进行评价。SBF配制方法[17]：将8.035 g NaCl、0.355 g $NaHCO_3$、0.225 g KCl、0.231 g $K_2HPO_4\cdot 3H_2O$、0.311 g $MgCl_2\cdot 6H_2O$、39 mL HCl(1 mol/L)、0.292 g $CaCl_2$、0.072 g $Na_2SO_4$和6.118 g Tris依次溶于约940 mL去离子水中，随后逐滴滴加1 mol/L HCl，将溶液的pH值

调至 7.40(37 ℃),体积定容至 1 L。将改性样品放入 50 mL SBF 中置于 37 ℃恒温箱中进行培养,培养至预定的时间后,将样品取出并用去离子水清洗,烘干后用于后续表征分析。培养过程中每间隔 24 h需再更换一次SBF。

## 2　结果与分析

### 2.1　形貌分析

图 1 是 TiTa 合金经过碱热处理和碱热-预钙化两步处理后表面的 SEM 图。由图 1(a),(b)可知,TiTa 合金于 1 mol/L NaOH 溶液中碱热处理 24 h 后,其表面生成一层连续致密的膜。高倍显微照片显示(图 1(c)),该膜层较为粗糙,由众多细小纳米线组装而成,呈现出网状多孔结构。图 1(d)~(f)为 TiTa 合金经过碱热-预钙化两步处理后表面的 SEM 图。与一步碱热处理的样品对比可知,预钙化处理对样品的形貌基本上没有影响。图 2 为两步法改性处理 TiTa 合金表面 EDS 分析结果。可知,除检测到 Ta、Ti、O 元素外,还检测到 Ca、C、P、K 元素,表明通过后续预钙化处理成功在经碱热改性生成的网状膜层中引入 Ca、P 等元素。

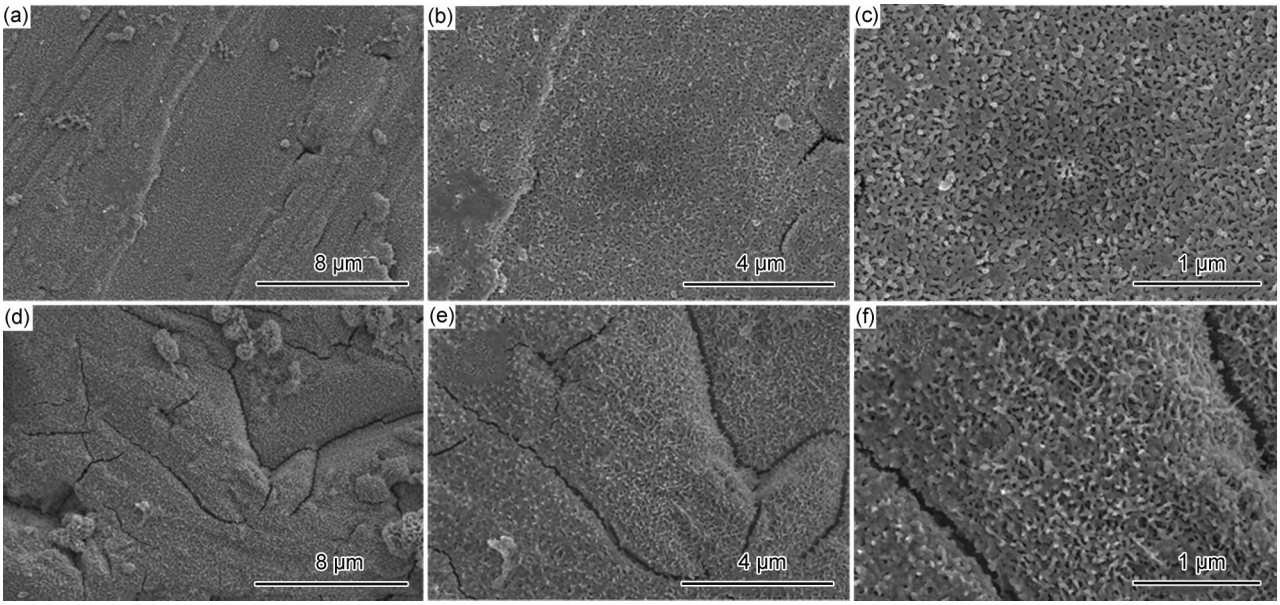



图 1　经碱热处理(a)~(c)和碱热-预钙化两步处理(d)~(f)的 TiTa 合金表面 SEM 图

Fig.1　SEM images of TiTa alloy surface modified by alkali heat treatment(a)-(c),and alkali heat-pre-calcification two-step treatment(d)-(f)

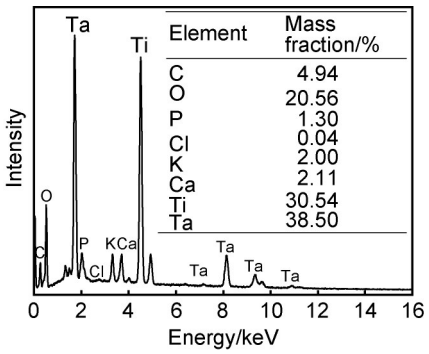



图 2　碱热-预钙化两步处理的 TiTa 合金表面 EDS 分析结果

Fig.2　EDS analysis result of surface layer on TiTa alloy with alkali heat-pre-calcification two-step treatment

### 2.2　晶相分析

图 3 为未改性 TiTa 合金、碱热改性 TiTa 合金及碱热-预钙化改性 TiTa 合金经 SBF 浸泡培养后的 XRD 谱图。可知,未改性处理的 TiTa 合金在 $2\theta$=38.72°处有一强衍射峰,对应于 TiTa 金属的(011)晶面(JCPDS No. 96-152-8104)。此外,还观察到几个微弱的衍射峰,它们分别对应于金属钛的 α 相和 β 相。TiTa 合金经碱热改性处理后的 XRD 谱图与改性前相比变化不大,未观察到有新的晶态衍射峰出现。文献报道[18-19],金属钛或钽

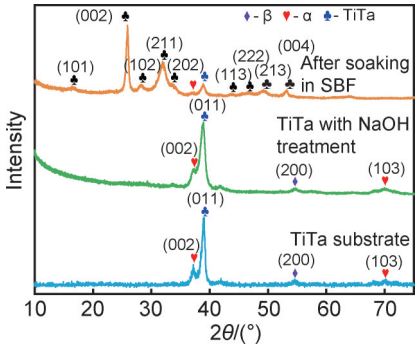



图 3　样品的 XRD 谱图

Fig.3　XRD patterns of samples

经碱热处理后表面会生成钛酸钠膜或钽酸钠膜，且膜层的结晶状态受实验时的碱热处理温度、NaOH浓度等因素影响较大。鉴于本工作所使用的NaOH浓度和碱热温度均较低，因此推测TiTa合金经碱热处理后表面形成的薄膜是无定形的钛(钽)酸钠。

### 2.3 XPS分析

采用XPS对经碱热改性处理TiTa合金表面膜层中的元素组成和化学价态进行分析，如图4所示。由图4(a)可知，在全扫描谱中检测到C1s、O1s、Na1s、Ti2p和Ta4f的特征信号，其中结合能位于284.8 eV处的C1s信号来源于检测仪器本身的碳污染。图4(b)为Ti2p的高分辨XPS谱图，在电子结合能位于458.62 eV和464.29 eV处观察到两个信号峰，它们分别归属于$Ti2p_{3/2}$和$Ti2p_{1/2}$，且两者的自旋轨道分裂值为5.67 eV，证实Ti以$Ti^{4+}$的形式存在[20]。由Ta4f的高分辨XPS谱图(图4(c))可知，$Ta4f_{7/2}$和$Ta4f_{5/2}$峰分别位于25.98 eV和27.86 eV处，表明Ta以$Ta^{5+}$的形式存在[21]。图4(d)中O1s的高分辨谱可以拟合为位于530.36 eV和531.93 eV处的两个峰，它们分别归属于Ti(Ta)—O和表面的羟基物种[21-22]。

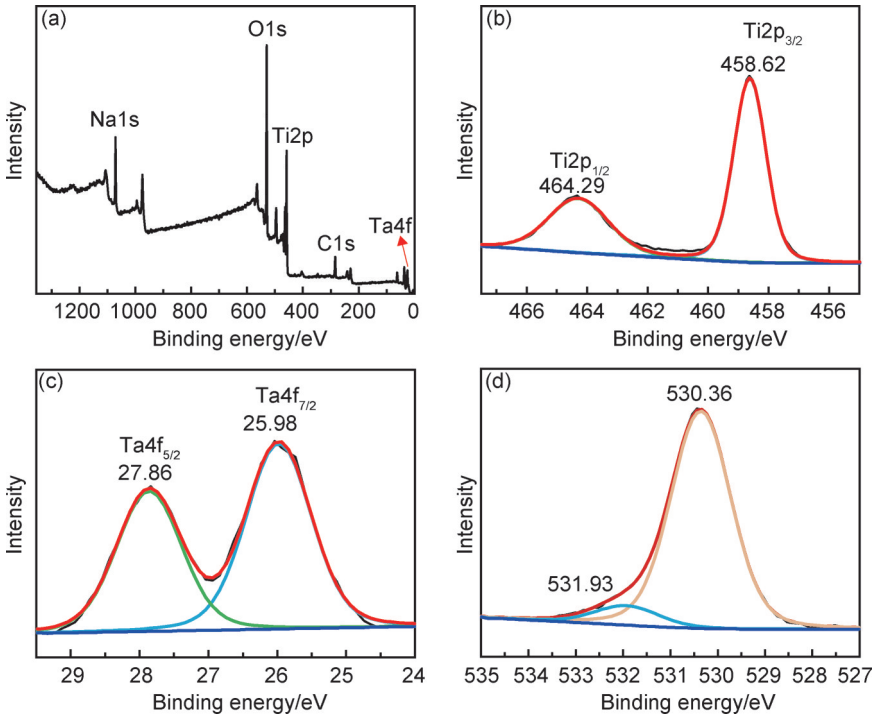



图4 碱热处理TiTa合金XPS谱图 (a)总谱;(b)Ti2p;(c)Ta4f;(d)O1s

Fig.4 XPS spectra of TiTa alloy after hydrothermal treatment with NaOH (a)survey spectrum;(b)Ti2p;(c)Ta4f;(d)O1s

### 2.4 体外成骨生物活性分析

通常采用植入体材料能否在生理环境条件下诱导体液中的$Ca^{2+}$、$PO_4^{3-}$等离子以类骨羟基磷灰石层的形式在表面沉积来评价其成骨生物活性。因此，对采用不同方式改性处理的TiTa合金样品进行SBF体外浸泡培养实验。图5为碱热改性处理TiTa合金在SBF中浸泡培养9天和18天后表面SEM图。由图5(a)～(c)可知，碱热改性TiTa合金在SBF中浸泡9天后的表面形貌与浸泡培养前基本一致，仍为纳米线组成的网状结构，未观察到有新生沉积物出现。浸泡时间延长至第18天后，如图5(d)～(f)所示，TiTa合金样品的表面形貌仍未发生明显变化。对在SBF中浸泡培养18天后的样品进行EDS面扫，如图6所示，发现除了有C、O、Ti、Ta的强信号峰及Ca的弱信号峰出现外，未检测出P元素，证实碱热改性TiTa合金经SBF浸泡后表面并无类骨组织羟基磷灰石层的生成，表明其成骨诱导性能较差。

图7为碱热-预钙化两步法处理的TiTa合金置于SBF中浸泡培养不同天数后表面SEM图。由图7(a)～(c)可知，两步法改性处理的TiTa合金在SBF中浸泡培养1天后，其表面形貌与培养前基本一致，但高倍SEM照片显示(图7(d))，其表面由纳米线组成的网状结构中有新生的沉积物填充。当SBF浸泡时间延长至3天后，如图7(e)～(g)所示，改性TiTa合金表面已完全被直径数微米的新生球簇物质所覆盖。对这些球簇状物质进行放大观察(图7(h))，发现它们是由厚度约25 nm的纳米片织连形成的多孔网状结构。此外观察到部分区域的膜层出现裂缝，表明新生

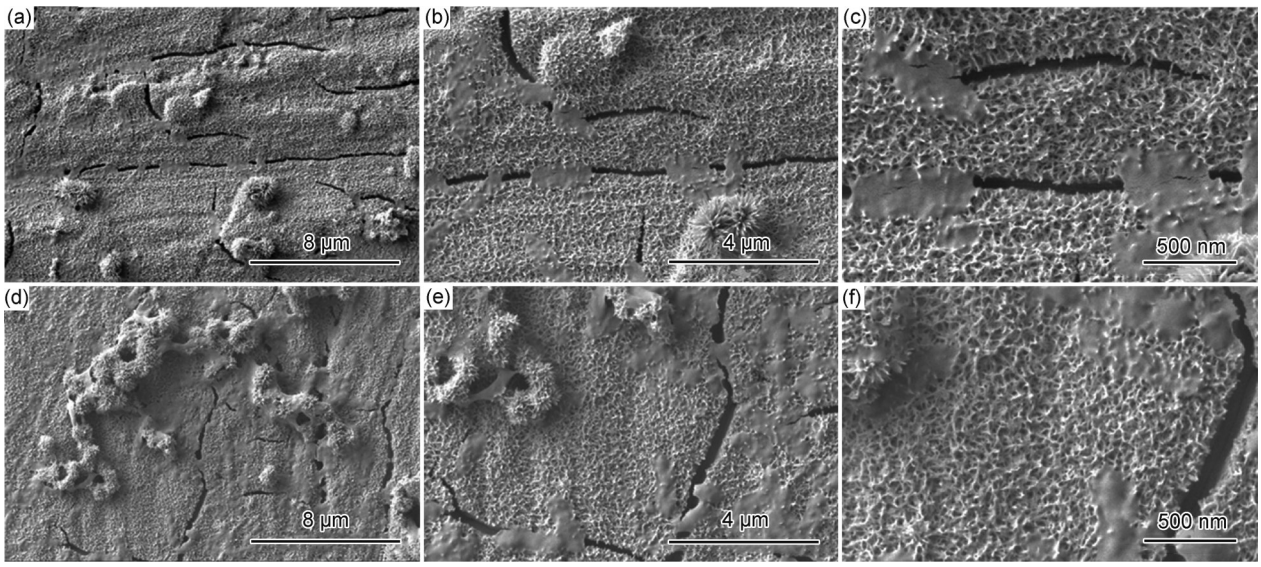



图5　碱热改性TiTa合金于SBF中浸泡9天(a)～(c)和18天(d)～(f)后表面SEM图

Fig.5　SEM images of surface morphology of TiTa alloy with alkali heat treatment immersed into SBF for 9 days (a)-(c), and 18 days(d)-(f)

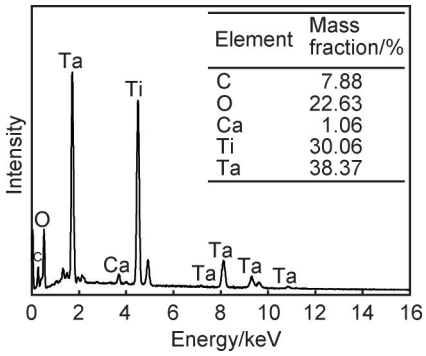



图6　碱热改性TiTa合金于SBF中浸泡18天后表面EDS分析结果

Fig.6　EDS analysis result of surface layer of TiTa alloy with alkali heat treatment immersed into SBF for 18 days

成膜层的厚度较大。当SBF浸泡时间进一步延长至5天后，如图7(i)～(l)所示，覆盖在TiTa合金表面的球簇更加扁平且球簇间的裂缝变得更宽，表明随SBF浸泡时间的延长所形成膜层的厚度也进一步增加。图8为改性TiTa合金在SBF中培养5天后表面膜层的EDS分析结果。能谱结果显示，在该膜层中检测到Ca、P、O的强信号峰，这与预期的结果一致，表明这些球簇物质可能是羟基磷灰石。生成物的Ca/P质量比为1.84(原子比为1.42)，稍低于HA的理论钙磷原子比1.67，表明其可能为缺钙磷灰石。此外，还发现来源于基体Ti、Ta元素的EDS信号强度较培养前

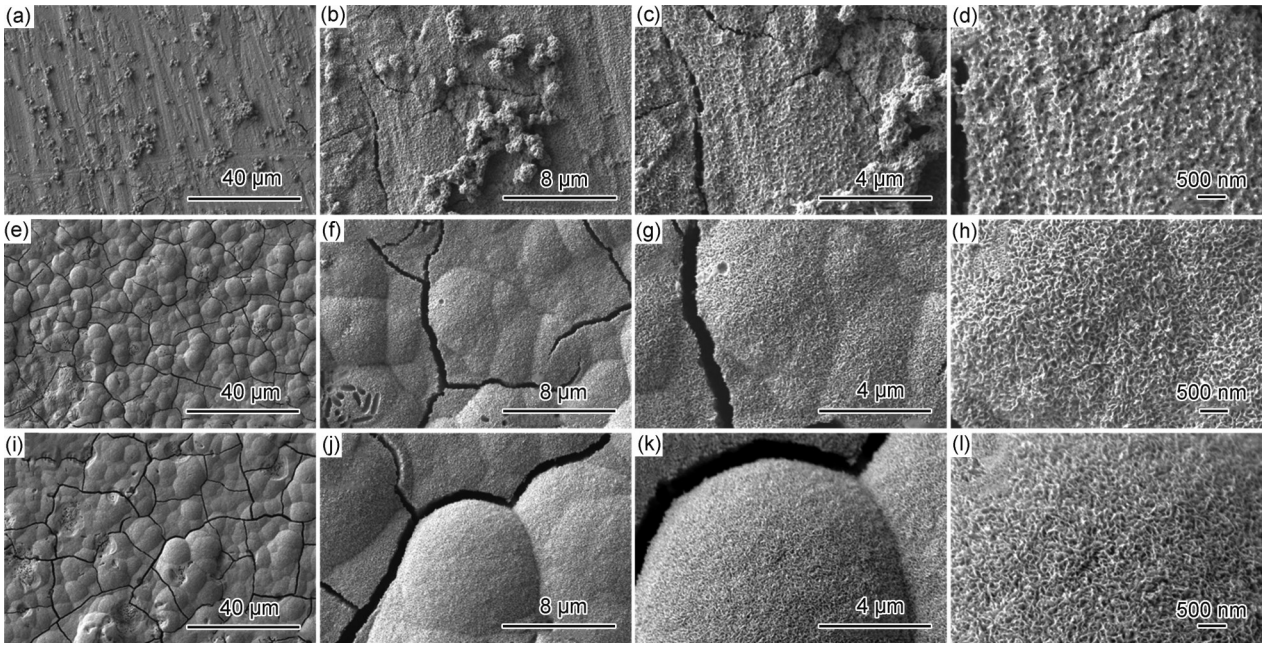



图7　两步法处理的TiTa合金于SBF中浸泡1天(a)～(d)、3天(e)～(h)和5天(i)～(l)后表面SEM图

Fig.7　SEM images of surface morphology of TiTa alloy with two-step treatment immersed into SBF for 1 day(a)-(d), 3 days(e)-(h), and 5 days(i)-(l)

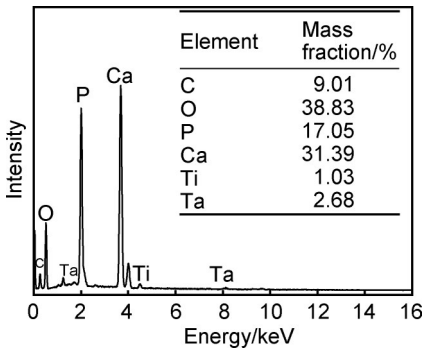



图8 碱热-预钙化两步处理的TiTa合金于SBF中浸泡5天后表面EDS分析结果

Fig.8 EDS analysis result of surface layer of TiTa alloy with alkali heat-precalcification two-step treatment immersed into SBF for 5 days

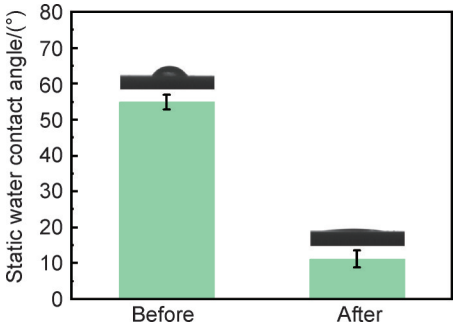



图9 碱热改性处理前后TiTa合金的静态水接触角

Fig.9 Static water contact angle of TiTa alloy before and after alkali heat treatment

明显降低，证实在改性TiTa合金表面诱导沉积的HA膜层较厚，这与SEM结果相吻合。为进一步确认这些球簇物质的物相组成，对其进行XRD分析（图3），发现$2\theta$=25°～33°范围内出现的强衍射峰与磷灰石（JCPDS No. 09-0432）的（002）、（102）、（211）和（202）晶面匹配良好，证实这些球簇状新生物质层确为磷灰石。从XRD谱图中还观察到来源于TiTa基底的衍射峰强度明显降低，再次证实在改性TiTa合金表面诱导生成的磷灰石层相对较厚。体外SBF浸泡实验结果表明，相比NaOH碱热改性处理的样品，采用碱热-预钙化两步处理的TiTa合金具有更高的生物活性，其在较短时间即可从SBF中诱导大量类骨组织HA沉积在表面，显示出其作为骨修复材料的应用潜力。

### 2.5 生物活性增强原因分析

NaOH碱热改性辅以预钙化处理提高TiTa合金生物活性的原因为：首先，TiTa合金经氢氧化钠碱热处理后，在其表面形成了由纳米线组装而成的多孔网状无定形钛（钽）酸钠膜层，而这种具有多孔、粗糙和复杂界面结构的膜层通常有利于诱导HA的形成[23]。其次，TiTa合金碱热改性前后的静态水接触角分别为（54.9±2.1）°和（11.2±2.4）°，见图9，表明TiTa合金经碱热改性后由亲水变为超亲水，这非常有利于SBF溶液在其表面的铺展[24]。再者，经碱热处理的TiTa合金浸泡于饱和$CaCl_2$溶液中时，其表面的Ti—OH和Ta—OH官能团首先去质子化形成带负电的Ti—$O^-$和Ta-$O^-$基团，随后通过库仑引力吸引溶液中的$Ca^{2+}$，当$Ca^{2+}$累积到一定程度将使得TiTa合金表面带正电。当TiTa合金在$K_2HPO_4$溶液中进一步浸泡时，其表面过量的$Ca^{2+}$会快速吸引溶液中的$HPO_4^{2-}$，从而在短时间内完成钙磷化合物的形核。众所周知，SBF是含有$Ca^{2+}$、$PO_4^{3-}$等离子的过饱和溶液，预钙化处理后的TiTa合金，由于表面已有初始形核的钙磷化合物，浸入SBF中后可快速诱导SBF中的钙、磷等离子以沉淀形式析出，并逐渐转变为热力学最稳定的钙磷化合物HA[25-26]。

## 3 结论

（1）将TiTa合金置于NaOH溶液（1 mol/L）于70 ℃碱热处理24 h，在其表面构筑出由纳米线组装而成的多孔、粗糙的无定形钛（钽）酸钠涂层，静态水接触角由碱热处理前的（54.9±2.1）°降至碱热处理后的（11.2±2.4）°；对碱热改性的TiTa合金进一步预钙化处理，成功在其表面网状膜层中引入Ca、P元素，但其表面形貌未见明显改变。

（2）经碱热处理的TiTa合金表面成骨生物活性较低，其于SBF中浸泡18天仍未能诱导磷灰石层生成；而经碱热-预钙化两步法处理的TiTa合金于SBF中浸泡仅3天，其表面即可被致密的球簇状羟基磷灰石涂层完全覆盖，表现出优异的体外成骨生物活性。

（3）碱热处理所形成的多孔、粗糙和超亲水的表面结构以及进一步预钙化引入的钙磷化合物初始晶核等因素的共同作用是改善TiTa合金成骨活性的原因，碱热-预钙化处理可推广用于其他生物医用钛合金的表面改性。

### 参考文献

[1] CHEN X P, CHENG Y P, WU H. Recent trends in bone defect repair and bone tissue regeneration of the two-dimensional material MXene[J]. Ceramics International, 2023, 49(12): 19578-19594.

[2] 任伊宾，杨柯，梁勇. 新型生物医用金属材料的研究和进展[J]. 材料导报，2002，16(2)：12-15.
REN Y B, YANG K, LIANG Y. Research and development of new biomedical metallic materials[J]. Materials Reports, 2002, 16(2): 12-15.

[3] CHEN Y H, KENT D, BERMINGHAM M, et al. Manufacturing of graded titanium scaffolds using a novel space holder technique [J]. Bioactive Materials, 2017, 2(4): 248-252.

[4] LIAO X G, XIANG X Q, HU X B, et al. Surface modification of TiNb alloy through hydrothermal treatment and its *in vitro* bioactivity[J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 125074.

[5] WANG C R, XIE Q Y, YANG L B, et al. A 3D printed porous titanium alloy rod with biogenic lamellar configuration for treatment of the early-stage femoral head osteonecrosis in sheep[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 106: 103738.

[6] CHENG J G, GAO Y, LONG Z Y, et al. Repair of distal fibular and lateral malleolus defects with individualized 3D-printed titanium alloy prosthesis: the first case report from China[J]. International Journal of Surgery Case Reports, 2022, 94: 107057.

[7] MD S S, BA E N, MD K S, et al. Clinical and radiographic outcomes of total hip replacement with a 3-part metaphyseal osseointegrated titanium alloy stem enhanced with low plasticity burnishing: a mean 5-year follow-up study[J]. Arthroplasty Today, 2019, 5(3): 352-357.

[8] 刘聘,袁波,肖占文,等.多孔钽支架表面生物活性HA涂层的构建及其初步生物学评价[J].稀有金属材料与工程,2022,51(1):225-231.
LIU P, YUAN B, XIAO Z W, et al. Construction and biological evaluation of bioactive HA coating on porous tantalum scaffolds[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(1): 225-231.

[9] 陈曼可,刘咏,徐圣航,等.碱热处理对Ti-Ta复合材料表面组织结构的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2021,26(3):272-277.
CHEN M K, LIU Y, XU S H, et al. Effect of alkali-heat treatment on the surface microstructures of Ti-Ta composite materials [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2021, 26(3): 272-277.

[10] 赵少阳,殷京瓯,王利卿,等.Ti-60Ta合金快速凝固过程中的相变研究[J].稀有金属材料与工程,2022,51(3):934-939.
ZHAO S Y, YIN J O, WANG L Q, et al. Research and phase transformation of Ti-60Ta alloy during rapid solidification [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(3): 934-939.

[11] BRODIE E G, ROBINSON K J, SIGSTON E, et al. Osteogenic potential of additively manufactured TiTa alloys[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4: 1003-1014.

[12] SINGH H, KUMAR R, PRAKASH C, et al. HA-based coating by plasma spray techniques on titanium alloy for orthopedic applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 50(5): 612-628.

[13] DOCKRAT U, NTSOANE T P, MALHERBE J B, et al. Investigating biomimetic coatings on Ti-6Al-4V substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds Communications, 2025, 7: 100082.

[14] POORRAEISI M, AFSHAR A. The study of electrodeposition of hydroxyapatite-$ZrO_2$-$TiO_2$ nanocomposite coatings on 316 stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 339: 199-207.

[15] KANG B B, QIAN C H, QI S C, et al. Structure and properties of cerium-doped $TiO_2$ coatings on Ti40Nb alloy by micro-arc oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 482: 130736.

[16] HSU H C, WONG K K, WU S C, et al. Compositional-segregation-induced dual-length-scale nanotubes for enhanced surface bioactivity of Ti-rich $Ti_{65}$-$Zr_{18}$-$Nb_{16}$-$Mo_1$ medium-entropy alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 478: 130490.

[17] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-2915.

[18] LIN S H, CHIEN C S, KUO T Y, et al. Biomedical evaluation of vacuum plasma sprayed tantalum coatings processed by alkali treatment and alkali-heat treatment with different NaOH concentrations[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126400.

[19] CHEN X, ZHU R F, GAO H, et al. A high bioactive alkali-treated titanium surface induced by induction heat treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125362.

[20] ZHANG M, XUE Y P, HUANG X B, et al. Cytocompatibility and osteogenic activity of Ta-Ti-O nanotubes anodically grown on Ti6Al4V alloy [J]. Applied Surface Science, 2023, 614: 156165.

[21] LIU J, WANG L J, YIN X H, et al. Effect of ionic radius on colossal permittivity properties of (A, Ta) co-doped $TiO_2$ (A= alkaline-earth ions) ceramics [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12059-12066.

[22] ZHOU X, YU S R, ZANG J, et al. Colorful nanostructured $TiO_2$ film with superhydrophobic-superhydrophilic switchable wettability and anti-fouling property [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 257-266.

[23] WANG F, SHI L, HE W X, et al. Bioinspired micro/nano fabrication on dental implant-bone interface[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 480-488.

[24] AMARAVATHY P, SATHYANARAYANAN S, SOWNDARYA S, et al. Bioactive HA/$TiO_2$ coating on magnesium alloy for biomedical applications [J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 6617-6630.

[25] 王勇,高家诚,张亚平,等.钛合金表面仿生矿化的热力学分析[J].稀有金属材料与工程,2004,33(4):397-399.
WANG Y, GAO J C, ZHANG Y P, et al. Thermodynamic analysis of bionic mineralizing on titanium alloy substrate [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(4): 397-399.

[26] 王文凯,胡树兵.预钙化处理提高钽的表面生物活性[J].稀有金属材料与工程,2019,48(7):2352-2357.
WANG W K, HU S B. Enhancement of the bioactivity of tantalum by pre-calcification [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(7): 2352-2357.

**基金项目**:重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202101102);重庆市巴南区科学技术研究项目(2021TJZ005)

**收稿日期**:2024-06-18;**录用日期**:2024-07-26

**通讯作者**:李纲(1981—),男,副教授,博士,研究方向为金属纳米功能材料制备及应用,联系地址:重庆市巴南区红光大道69号重庆理工大学化学化工学院(400054),E-mail:ligang2015@cqut.edu.cn

(本文责编:王 晶)