

离子注入在医用钛及其合金表面改性中的应用

李朝岚^{1a}, 程昱之^{1a}, 钟丽辉^{1b}, 于晓华², 王远^{1a}

(1.西南林业大学 a.机械与交通学院 b.大数据与智能工程学院, 昆明 650224;
2.昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 钛及其合金因具有较好的耐蚀抗磨性、生物活性、生物相容性以及在生理环境中的无毒性, 成为医用领域中最常用的一种金属材料。但是, 钛及其合金自身无抗菌性, 表面摩擦因数大, 抗塑性剪切能力低, 且长期服役中易被环境污染和易于磨损失效, 这些特性在一定程度上限制了其应用领域的扩展。因而, 学者常采用离子注入技术对医用钛及其合金进行表面改性, 以提升其表面性能, 延长其制件服役寿命和扩展材料应用范围。研究表明, 单一元素离子注入对提升钛及其合金的医用性能不够理想, 因而学者采用金属+非金属、金属+金属离子进行复合注入, 旨在提升改性层减摩抗磨、耐蚀性能的同时, 增强改性层的生物活性及服役过程中的抗菌性。另外, 对现有研究展开分析与综述后, 提出了对医用钛及其合金的离子注入改性, 将朝着进一步深入理论、模拟研究, 多复合离子(特别是金属+金属+非金属复合离子)注入研究, 高性能离子注入设备研发及其离子注入参数拟定与优化等方面发展。

关键词: 离子注入; 钛及其合金; 表面改性; 耐蚀性; 抗磨性

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0028-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.004

Application of Ion Implantation Technology in Surface Modification of Medical Titanium and Its Alloys

LI Chao-lan^{1a}, CHENG Yu-zhi^{1a}, ZHONG Li-hui^{1b}, YU Xiao-hua², WANG Yuan^{1a}

(1.a.School of Machinery and Transportation, b.School of Big Data and Intelligent Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT: Titanium and its alloys have become the most commonly used metal materials in the medical field due to their good corrosion resistance, biological activity, biocompatibility and non-toxicity in physiological environments. However, titanium and its alloys are easily polluted by environment and wore out during long-term service due to lack of antibacterial properties, high friction factor and low resistance to plastic shear, which limits the expansion of their application to a certain

收稿日期: 2020-06-15; 修订日期: 2020-07-11

Received: 2020-06-15; Revised: 2020-07-11

基金项目: 云南省农业基础研究联合专项基金(2018FG001-062)

Fund: Joint Special Fund for Basic Agricultural Research in Yunnan Province (2018FG001-062)

作者简介: 李朝岚(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: LI Chao-lan (1996—), Male, Master, Research focus: material surface modification.

通讯作者: 于晓华(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料热力学。邮箱: xiaohua_y@163.com

Corresponding author: YU Xiao-hua (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: thermodynamics of materials. E-mail: xiaohua_y@163.com

引文格式: 李朝岚, 程昱之, 钟丽辉, 等. 离子注入在医用钛及其合金表面改性中的应用[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 28-34.

LI Chao-lan, CHENG Yu-zhi, ZHONG Li-hui, et al. Application of ion implantation technology in surface modification of medical titanium and its alloys[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 28-34.

extent. Therefore, some scholars often apply ion implantation technology to modify the surface of titanium and its alloys in order to improve the surface performance and extend the service life of their parts and expand their application range. Studies have shown that a single element ion implantation is insufficient to improve the medical performance of titanium and its alloys, so some scholars use multiple implantation technology with metal + non-metal or metal + metal ions, aiming to improve the anti-friction and anti-wear properties, and the corrosion resistance of the modified layer, as well as enhance the biological activity and the antibacterial properties during service. In addition, after the existing researches were analyzed and reviewed, the development trend on medical titanium and its alloys modified by ion implantation was proposed for further in-depth theoretical and simulation research, multiple ions (especially metal + metal + non-metal multiple ions) implantation research, the development of a high-performance ion implantation equipment and formulation and optimization of its ion implantation parameters.

KEY WORDS: ion implantation; titanium and its alloys; surface modification; corrosion resistance; anti-wear property

公元前,人类便可利用自然界的一些天然材料(即早期的医用生物材料)来修补人体创伤,如3000多年前古埃及人用亚麻线进行伤口缝合,600年前玛雅人使用贝壳制作牙齿植入人体等^[1]。直至19世纪,金属材料才第一次被应用到医学领域,用来治疗大腿骨折^[2]。其间,学者们发现金属材料具有良好的抗蚀性、高强度、高硬度等性能,较适宜在生理环境中应用,至此拉开了金属材料生物医用的序幕。经过近几十年的探索与研究,学者们不断改进金属材料配方、成形方法、处理方式、表面改性等,在进一步提升金属材料性能的同时,使其性能尽量与真实生物体相适配,以缓解金属关节置换者的初期不良或相斥反应,并延长生物置换体寿命。虽说金属材料已成为一种广泛应用的生物医用材料,但其在实际应用过程中却存在生理环境对金属材料的腐蚀问题,这会造成金属离子向周围组织扩散,可能导致毒副作用,以及植入的金属材料在长时间的服役过程中,因自身性质的改变导致植入的失败^[3]。因此,对医用生物材料进行表面改性,增强其生物活性、相容性以及生理环境下的耐蚀性等,对延长其服役寿命和拓宽其医用领域具有非常重要的意义。

离子注入技术可在不改变材料本身组织结构、基体深层性能和保持基体完整等的前提下,提高基体表层性能,且所形成的表面改性层与基体无界面,结合良好,服役中不会出现表面脱落等,是材料的一种表面改性技术^[4-6]。研究表明,离子注入不受基体种类和注入元素种类限制,且现已基本实现了应用离子注入技术精准调控材料表/界面特性^[7-8]。经过近几十年的研究,不仅注入离子的种类几乎涉及所有的元素^[9-12],且注入技术也发展快速,出现了效率高的等离子体淹没离子注入、MEVVA 源强流离子注入等,注入技术的提高使其应用范围大为扩展。最重要的是,离子注入在改善材料的摩擦磨损、腐蚀、疲劳等性能方面卓有成效^[13-16]。

综上,本文将对应用离子注入技术改善生物医用钛及其合金材料方面取得的成果、研究现状及发展趋

势进行综述,以期为相关领域的研究提供一定的参考。

1 医用钛及其合金

生物医用材料是指修复或增进人体组织或器官功能的一类材料,包含天然材料和人造材料两大类^[17-18],其与生理环境直接接触,如人造骨骼、心脏、人工牙等都处于生理环境包围中,因而这些材料必须满足各种生理功能的理化性质要求。其中,医用金属材料(指应用在医学领域的金属及其合金的统称^[19-21])综合力学性能优异,硬度强度高,耐蚀性强,生物活性及生物相容性良好,且易于成形与加工,应用最为广泛。目前,在临床已经应用的医用金属材料主要有钴合金、钛合金、不锈钢、形状记忆合金等^[22-23]。在这些材料中,钛及其合金表现出更优的性能:相对于钴合金,其价格低廉;相对于不锈钢,其密度轻、耐蚀性好;相对于形状记忆合金,其组元少、易开发。因而,钛及其合金已成为生物医用金属材料中的主力军^[24-26],且其在宿主中毒性反应小,满足生物医用材料最重要的要求——长期使用的完整性及无毒性^[27-30]。但是,钛及其合金本身无抗毒性,易被生理环境污染,抗塑性剪切能力低,表面摩擦因数大而易于磨损,使其服役寿命缩短,因而学者们常采用离子注入技术来提高其表面生物医学性能,以在适配生理环境的同时,延长制件的使用寿命。

2 离子注入医用钛及其合金的应用

2.1 单一离子注入

为进一步提高医用钛及其合金在生理环境下的耐蚀性能,降低其表面摩擦因数,用离子注入技术对其进行表面改性一直是相关领域的研究热点^[31-33]。单一离子注入工艺相对简单,具有较好的可控性,现已能依据离子注入参数,在一定范围内预测改性层性能。且单一离子注入时,不会对基体产生二次辐照损伤,破坏基体性能,初期的离子注入研究也从单一离

子开始。

2.1.1 单一非金属离子注入

氮、碳因其注入要求不高，易获得高能注入离子，且注入后所形成的氮化物、碳化物的强度、硬度高，易于实现弥散强化效应，因而常被选作注入离子。氮离子注入医用 Ti6Al4V 后，表层形成了弥散分布的高强度、高硬度 TiN 相，改性层硬度显著提高。与未进行氮离子注入的 Ti6Al4V 相比，其纳米硬度在距表面 20 nm 处提高了近 200%，距表层 100 nm 处提高了 100%，摩擦因数则从 0.48 降到 0.15，磨损率下降了两个数量级，耐蚀性变好，同时还促进了细胞反应的抗菌粘附，也有效地减少了 Ti6Al4V 在磨损过程中 Ti、V 等黑色磨屑的产生，显著地提高了 Ti6Al4V 医用组件的服役寿命^[34-35]。

医用纯钛和 Ti6Al4V 表面注入碳离子后，达到了氮离子注入的相似结果，减摩抗磨性能增强，耐蚀性能变优。当碳离子以能量 60 keV、剂量 2×10^{17} ions/cm² 注入纯钛表面后，改性层显微硬度和抗腐蚀极化阻力 R_p 分别高达 22 GPa 和 2667 kΩ/cm²，分别是纯钛的 4 倍和 10 倍多。改性层摩擦因数和比磨损率分别低至 0.12 和 3.8×10^{-5} mm³/(N·m)，分别约为纯钛的 36.4% 和 32.2%^[36]。同时，碳离子注入改性层还能阻止摩擦配副材料的渗透，阻止磨屑的粘附，有效地抑制了早期的过度磨损^[37]。如当碳离子以能量 50 keV、剂量 3×10^{17} ions/cm² 注入 Ti6Al4V 表面，与超高分子量聚乙烯（Ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE）经 17 h 的销-盘对磨后，UHMWPE 的摩擦体积从离子注入前的 0.073 cm³ 降至 0.015 cm³，降幅高达 79.5%^[38]。

氮、碳作为医用钛及其合金离子注入改性的典型非金属元素，注入离子不会额外析出对生命体有害的物质，其注入形成的新相也能部分地阻止其他有害物质的析出，优点不言而喻。但是，单一氮、碳离子注入改性层硬度提高有限，特别是在高速重载下的韧性不足，结合强度不够，易导致改性层失效^[39]。

2.1.2 单一金属离子注入

为克服非金属元素氮、碳离子注入改性层存在韧性不足，不能有效提升医用钛及其合金的抗菌性能等弊端，金属离子注入应运而生，如银离子注入纯钛^[40-42]、Ti6Al4V^[43]、Ti6Al7Nb^[44-45]中。研究结果表明，注入银离子试样的表面组织均匀，耐磨性得到提升，其比磨损率分别降低了 21.9% 和 38.2%。随着银离子注入剂量的增加，抑菌性能得到大幅提升，抑菌效果高达 100%；耐腐蚀性的变化并不大，腐蚀电位在 1.3~1.5 mV 之间波动，具体数值列于表 1。但注入银离子在服役过程的析出，会让蛋白质丧失生理功能，使生命体中毒，故探索优化银离子注入参数，有效控制注入量仍需进一步研究。

表 1 离子剂量对改性层抗菌效果和腐蚀电位的影响^[41,43,46]
Tab.1 Effect of ion dose on antibacterial properties and corrosion potentials of the surface modified layer with ion implantation^[41,43,46]

Samples	Silver ion implantation			Copper ion implantation		
	Ion dose	AE/%	CP/mV	Ion dose	AE/%	CP/mV
Pure Ti	0	0	1.481	0	0	1.481
	0.5	83	1.416	0.5	31	1.325
	1	99.9	1.486	1	49	1.241
	1.5	100	1.470	2	90	1.246
	2	100	1.441	4	100	1.183
Ti alloy	0	0	1.401	0	0	1.401
	0.5	67	1.494	0.2	28	1.304
	1	99	1.389	1	42	1.279
	1.5	100	1.406	2	80	1.237
	2	100	1.378	4	99.9	1.103

铜也常被用来作为抗菌离子进行注入，在纯钛和 Ti6Al7Nb 中注入铜离子的研究表明^[46]，铜离子的注入使得纯钛和 Ti6Al7Nb 的长效抑菌性能得到提升，且抗菌活性随铜离子剂量的增加而增加，最大抑菌效果高达 100%。灭菌机制与基体类型无关，主要取决于注入铜离子的析出与细菌是否发生反应。但是，随着铜离子注入浓度的提高，纯钛和 Ti6Al7Nb 合金的耐磨、耐腐蚀性均呈现出不同程度的下降。随着铜离子注入剂量的增加，纯钛的腐蚀电位从 1.481 mV 降至 1.183 mV，钛合金则从 1.401 mV 降至 1.103 mV。因而，采用铜离子注入对医用钛及其合金进行改性时，需控制好铜离子的注入浓度，以平衡好材料的耐蚀抗磨性和抗菌性能。

镁离子的注入能改善纯钛表面的生物活性，提高纯钛表面的耐蚀性能，使其表面显微硬度提高 383%^[38]。钽离子注入 Ti6Al4V 表面后，提高了其减摩抗磨性^[47]，但其抗菌性远低于银、铜离子注入时的效果。

单一金属离子注入医用钛及其合金的研究结果表明，针对性地选取注入元素，对改善医用钛及其合金某一方面的性能较为显著，但需平衡医用钛及其合金的耐蚀抗磨性与抗菌性，调节离子注入参数，以控制注入离子浓度，是一种可选方法。然而，由于离子注入技术的特殊性，探索调节离子注入参数，控制注入离子浓度来平衡其性能，需进行大量试验、检测，这给具体的实施带来了不小的难度。因而，双离子或多离子注入随即引起了学者们的兴趣，并展开了相关研究。

2.2 双离子共注入

2.2.1 金属与非金属离子共注入

氮、碳非金属离子注入医用钛及其合金后，在服

役过程中不会析出对生命体有害的物质,却不能产生抗菌效果,铜金属离子注入能提升其抗菌性能,也能在一定程度上弥补单一氮、碳离子注入改性层在重载下韧性不足的缺陷。铜/碳离子共同注入纯钛表面的研究结果表明^[48],纯钛表面存在铜纳米离子,钛的近表面区域存在 TiC 相,改性后的表面具有良好的力学性能和耐蚀性能。在耐腐蚀性试验中,铜/碳离子共注入的纯钛表面可形成铜/碳电偶腐蚀,铜为阳极,碳为阴极,这种电蚀效应能有效地控制铜离子的释放,为其耐蚀性增强的一个主要原因。在生物相容性试验中,铜/碳离子共注入的纯钛表面未产生细胞毒性,还提升了纯钛表面的抗菌性能。铜/氮共注入钛合金表面的实验结果表明^[49],离子注入改性层中存在纳米铜离子和 TiN 相,在耐腐蚀试验中也表现出铜/碳共注入的电蚀效应。铜/氮共注入不仅增强了钛表面的抗菌性能,还提升了其血管生成性能。

2.2.2 金属与金属离子共注入

虽说银、铜离子注入改性层均具有较好的抗菌性能,但其对医用钛合金植入手体生物活性的提升有限。镁/银离子共注入医用钛合金的实验表明^[50],当镁、银离子注入浓度为 1:1 时,离子注入改性层具有最佳的细胞粘附和扩散活性,离子注入改性后的医用钛合金植入手体,不仅促进了细胞增殖,还有效抑制了细菌吸附。锌、镁离子共注入医用钛植入手体表面,在增强骨形成、骨整合和血管生成等方面均表现出优异能力,大大提高了植入手体-骨界面的结合强度^[51]。铜/锌离子共注入钛合金中后,具有良好的细胞粘附、扩散活性和增殖能力,且其抗菌性能、硬度和耐蚀性均比单一铜或锌离子注入改性层得到明显提升^[52]。医用 Ti6Al4V 表面先注银、后注钽离子的摩擦学性能实验表明,共注双离子在摩擦初期具有润滑、减摩效应,摩擦因数比未进行离子注入以及单一离子注入试样的低。共注双离子还具有“长程效应”作用,即摩擦中的磨痕深度远超过离子注入层深度后,其磨痕面积仍然比未离子注入试样小得多^[53]。

本课题组在带 MEVVA 源的强流离子注入沉积设备上,对医用 Ti6Al4V 表面进行了镍、铁离子的单一注入与共注入(先镍后铁),离子注入能量 30 keV,注入剂量 1×10^{17} ions/cm²。用 Nano Indenter II型纳米硬度计测量其硬度,在 MRTR 微摩擦磨损试验机上进行人工唾液润滑下的球-盘直线往复式摩擦学性能试验,摩擦配副为 72~74HRC、d=5 mm 的 ZrO₂ 球,载荷 12 N,往复频率 150 Hz,持续时间 20 min。实验中,纳米硬度随探针压入离子注入改性层深度的变化曲线和摩擦因数随滑行时间的变化曲线如图 1 所示,依据曲线计算统计所得实验数据列于表 2 内。

由图 1a 可知,镍/铁离子共注入改性层的纳米硬度随探针压入深度的变化平缓,铁离子注入改性层次之,镍离子注入改性层的值较为陡降。这是由于镍/

铁离子共注入后,改性层中的 Ti₂Ni、Ti₂Fe 分布浓度大,且随深度的分布更加均匀。由图 1b 可知,镍/铁离子共注入改性层的摩擦因数随滑行时间的波动最小,三种离子注入改性层在约 14 min 后,波动幅度都大为降低,这是因为此时磨损进入更为稳定的阶段,摩擦副间达到一种较好的配合与润滑状态。

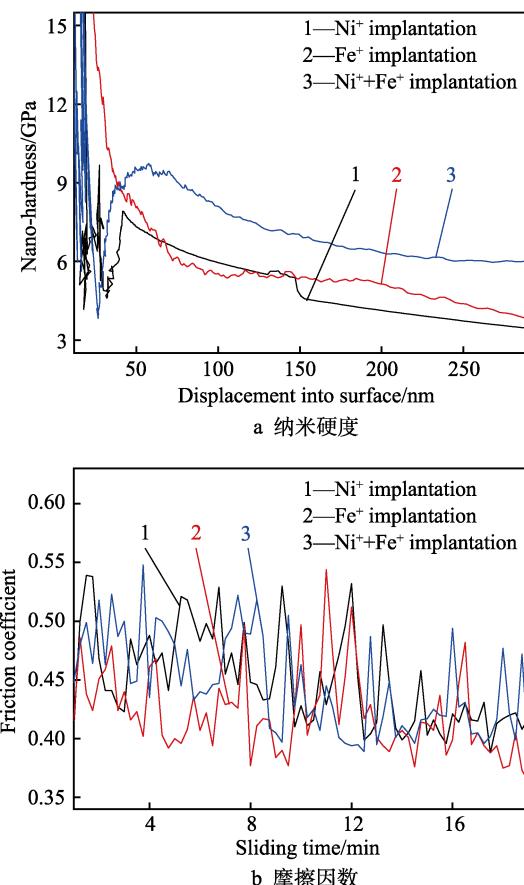


图 1 Ti6Al4V 表面离子注入改性层的性能测试曲线
Fig.1 Performance test curve of Ti6Al4V surface modified layer with ion implantation: a) nano-hardness; b) friction coefficient

表 2 Ti6Al4V 表面离子注入改性层的性能参数

Tab.2 Performance parameters of Ti6Al4V surface modified layer with ion implantation

Implanted ion	Ni ⁺	Fe ⁺	Ni ⁺ +Fe ⁺
Nano-hardness/GPa	4.8	5.4	7.1
Friction coefficient	0.45	0.42	0.38

从表 2 的实验数据可知,镍/铁离子共注入改性层的纳米硬度最高,摩擦因数却最低,说明镍/铁共注能显著提高 Ti6Al4V 表面纳米硬度和降低摩擦因数,实现了较为理想的改性目的。镍/铁共注后,改性层中分布两种强化相,弥散强化效应增强,故其纳米硬度最高。经两次离子注入处理的表面更易形成润滑膜,实现减摩^[53]。改性层纳米硬度较高,在法向载荷作用下,摩擦副相互粘着效应降低,也在一定程度起到了减摩作用。

3 结束语

钛及其合金作为医用领域最常用的一种金属材料，在生理环境中具有长期的实用性与安全性，服役中展现出一定的耐蚀抗磨性、生物活性与较好的生物相容性等。但其本身无抗菌性，易被生理环境污染，表面摩擦因数大，抗塑性剪切变形能力低，易于磨损而失效，会大为缩短其医用制件的服役寿命。因而，学者常采用几乎不改变基体结构与组织，却能显著提升表面性能的离子注入技术对其进行改性。氮、碳离子注入改性层重载下的韧性不足，也不具有抗菌性；银、铜离子注入层具有较好的抗菌性；镁离子注入使植入手体产生了生物活性。因而，学者为平衡好离子注入改性层的耐蚀抗磨性、抗菌性、生物活性等，对其进行了金属与非金属、金属与金属双离子注入，双离子注入改性层所展现出的性能均优于单离子注入改性层。

注入离子浓度、双离子注入次序和比例等在一定程度上决定离子注入改性层的性能，但目前的研究仍主要采取先进行离子注入，后进行相关性能试验，即缺乏指导性理论。因而，采用离子注入对医用钛及其合金进行改性，一是将朝着理论、模拟研究方面深入发展，以期用理论和模拟结果指导试验；二是将朝着多复合离子，不仅限于双离子，特别是金属+金属+非金属离子方面深入发展，以此结合金属与非金属离子注入改性层的优势；三是将深入展开离子注入设备的研发，以及相应设备上离子注入参数的拟定与优化，以实现多复合离子的同时注入，或应用拟定离子注入参数，预测离子注入改性层的性能等。

参考文献：

- [1] 王秀梅. 生物材料[J]. 新型工业化, 2015, 5(12): 37-68.
WANG Xiu-mei. Biomaterials[J]. New industrialization, 2015, 5(12): 37-68.
- [2] MURPHY E F. History and philosophy of attachment of prostheses to the musculo-skeletal system and of passage through the skin with inert materials[J]. Journal of biomedical materials research, 1973, 7(3): 275-295.
- [3] ANDERSON J M. The future of biomedical materials[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2006, 17(11): 1025-1028.
- [4] ZHU X M, LEI M K. Surface engineering of biomedical metallic materials by plasma-based low-energy ion implantation[J]. Current applied physics, 2005, 5(5): 522-525.
- [5] 卞战旗, 梁成浩. 耐蚀金属生物医学材料[J]. 化工腐蚀与防护, 1997(2): 11-14.
MOU Z Q, LIANG C H. Corrosion-resistant metal biomedical materials[J]. Chemical corrosion and protection, 1997(2): 11-14.
- [6] 任伊宾, 杨村, 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 C, LIANG Y. Research and progress of new biomedical metallic materials[J]. Materials reports, 2002, 16(2): 12-15.
- [7] 任玲, 杨春光, 杨柯. 抗菌医用金属材料的研究与发展[J]. 中国医疗设备, 2017, 32(1): 1-6.
REN Ling, YANG Chun-guang, YANG Ke. Research and development of antibacterial medical metallic materials[J]. China medical devices, 2017, 32(1): 1-6.
- [8] 杨柯, 任玲, 张余, 等. 新型抗菌功能医用金属研究[J]. 中国材料进展, 2012, 31(9): 20-26.
YANG K, REN L, ZHANG Y, et al. Research on new antimicrobial functional medical metals[J]. China materials progress, 2012, 31(9): 20-26.
- [9] NENADOVIC M, POTOČNIK J, RISTIC M, et al. Surface modification of polyethylene by Ag^+ and Au^+ , ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(19-20): 4242-4248.
- [10] POLLOCK J T A. Durability of ionimplanted surfaces: A review[J]. Mater forum, 1986, 9(3): 127137.
- [11] SIOSHANSI P, TOBIN E J. Surface treatment of biomaterials by ion beam processes[J]. Surface and coatings technology, 1996, 2: 175-182.
- [12] MAITZ M F, PHAM M T, MATZ W, et al. Promoted calcium-phosphate precipitation from solution on titanium for improved biocompatibility by ion implantation[J]. Surface & coatings technology, 2002, 158(3): 151-156.
- [13] LEE E H, RAO G R, LEWIS M B, et al. Ion beam application for improved polymer surface properties[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 1993, 74: 326-330.
- [14] RAO G R, LEE E H. Effects of sequential He^+ and Ar^+ implantation on surface properties of polymers[J]. J mater res, 1996, 11: 2661-2667.
- [15] 伞金福, 刘家浚, 朱宝亮, 等. 聚苯醚金属离子注入改性层的硬度和摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2001(2): 32-35.
SAN J F, LIU J J, ZHU B L, et al. Hardness and tribological properties of polyphenyl ether metal ion implantation modified layer[J]. China surface engineering, 2001(2): 32-35.
- [16] 伞金福, 朱宝亮, 刘家浚, 等. 环氧树脂表面金属离子注入改性层的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(2): 102-105.
SAN J F, ZHU B L, LIU J J, et al. Tribological properties of metal ion implantation modified layer on epoxy resin surface[J]. Tribology, 2001, 21(2): 102-105.
- [17] LYMAN D J, SEARE W J. Biomedical materials in surgery[J]. Annual review of materials science, 1974, 4(1): 415-433.
- [18] LAMPERT C M. Smart windows switch on the light[J]. IEEE circuits and devices magazine, 1992, 8-2: 19-26.

- [19] 任玲, 杨柯. 医用金属的生物功能化——医用金属材料发展的新思路[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 125-128.
REN ling, YANG ke. Biological functionalization of medical metals—New ideas for the development of medical metallic materials[J]. China materials progress, 2014, 33(2): 125-128.
- [20] 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 progress of new biomedical metallic materials[J]. Materials bulletin, 2002, 16(2): 12-15.
- [21] CHANCHAREONSOOK N, TIDEMAN H, LEE S, et al. Mandibular reconstruction with abioactive-coated cementless Ti6Al4V modular endoprosthesis in Macaca fascicularis[J]. International journal of oral and maxillofacial surgery, 2014, 43(6): 758-768.
- [22] 张文毓. 生物医用金属材料研究现状与应用进展[J]. 金属世界, 2020(1): 21-27.
ZHANG Wen-yu. Research status and application progress of biomedical metallic materials[J]. Metal world, 2020(1): 21-27.
- [23] NIINOMI M. Recent metallic materials for biomedical applications[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2002, 33(3): 477-486.
- [24] HUANG N, YANG P, LENG Y, et al. Surface modification of biomaterials by plasma immersion ion implantation[J]. Surface and coatings technology, 2004, 186(1-2): 218-226.
- [25] PURUSHOTHAM K P, LIAM P, WARD N B, et al. Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates[J]. Wear, 2003, 254: 589-596.
- [26] PURUSHOTHAM K P, LIAM P, WARD N B, et al. Wear behavior of CrN coatings MEVVA ion implantation with Zr[J]. Wear, 2004, 257: 901-908.
- [27] LANGER R, VACANTI J P. Tissue engineering[J]. Science, 1993, 260: 920-926.
- [28] ANDERSON J M. The future of biomedical materials[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2006, 17(11): 1025-1028.
- [29] LONG M, RACK H. Titanium alloys in total joint replacement—A materials science perspective[J]. Biomaterial, 1998, 19(18): 1621-1639.
- [30] ABDEL-HADY G M, NIINOMI M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2013, 20: 407-415.
- [31] CHANG Y Y, WANG D Y, WU W T. Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation[J]. Surface & coatings technology, 2004, 177-178: 441-446.
- [32] NAKAMURA N, NODA K, YAMAU C Y. Nano-structure and tribological properties of B^+ and Ti^+ co-implanted silicon nitride[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 2005, 227(3): 299-305.
- [33] 陶学伟, 王章忠, 巴志新, 等. 镁合金离子注入表面改性技术研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2014, 28(4): 112-115.
TAO X W, WANG Z Z, BA Z X, et al. Research progress in surface modification of Magnesium alloys by ion implantation[J]. Materials reports A: Review, 2014, 28(4): 112-115.
- [34] 雷姗. 医用金属表面亲水涂层的制备及其相关性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
LEI Shan. Preparation of hydrophilic coating on medical metal surface and its related properties[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
- [35] THAIR L, KAMACHI M U, RAJAGOPALAN S, et al. Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using SIMS[J]. Corrosion science, 2003, 45(9): 1951-1967.
- [36] 刘瑶, 万怡灶, 黄远. 碳离子注入纯钛表面改性的研究[J]. 热加工工艺, 2007(12): 11-14.
LIU Yao, WAN Yi-zao, HUANG Yuan. Study on surface modification of pure titanium by carbon ion implantation[J]. Heat processing technology, 2007(12): 11-14.
- [37] 刘瑶. 镁/碳离子注入医用纯钛表面改性的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
LIU Y. Study on surface modification of medical pure titanium by magnesium/carbon ion implantation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [38] SIOSHANSI P, OLIVER R W, MATTHEWS F D, et al. Wear improvement of surgical titanium alloys by ion implantation[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces and films, 1985, 3(6): 2670-2674.
- [39] WANG Wei, WANG Yuan, YU Xiao-hua. Effect of shot-peening treatment on the bio-tribological properties of a Ni^+ implantation layer formed on the surface of Ti6Al4V[J]. Materials research express, 2018, 5: 066423.
- [40] KOKUBO T, KIM H M, KAWASHITA M, et al. Bioactive metals: Preparation and properties[J]. Journal of materials science-materials in medicine, 2004, 15(2): 99-107.
- [41] WAN Y Z, RAMAN S, HE F, et al. Surface modification of medical metals by ion implantation of silver and copper[J]. Vacuum, 2007, 81(9): 1114-1118.
- [42] PAN Y S, SHEN Q Q, PAN C L, et al. Prediction of mechanical properties of multilayer gradient hydroxyapatite reinforced poly (vinyl alcohol) gel biomaterial[J]. Journal of biomedical materials research part B: Applied biomaterials, 2013, 101(5): 729-735.
- [43] 张林, 谭帽馨, 宁成云, 等. 钛表面自组装硅烷化对仿生矿化性能和细胞增殖的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 1985-1989.

- ZHANG L, TAN Y X, NING C Y, et al. Effects of titanium self-assembled silanization on biomimetic mineralization and cell proliferation[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(11): 1985-1989.
- [44] 罗勇, 程刚. 钛合金生物表面改性技术[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2013.
- LUO Yong, CHENG Gang. Biological surface modification technology of titanium alloy[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2013.
- [45] HOSSEINKHANI H, HOSSEINKHANI M, TIAN F. Osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells in self-assembled peptide-amphiphile nanofibers[J]. Biomaterials, 2006, 27(22): 4079-4086.
- [46] WAN Y Z, XIONG G Y, LIANG H, et al. Modification of medical metals by ion implantation of copper[J]. Applied surface science, 2007, 253(24): 9426-9429.
- [47] LENG C Y, ZHOU R, ZHANG X. Corrosion resistance of Ta⁺-implanted Ti6Al4V alloy in Hank's solution[J]. Nuclear techniques, 2012, 35(2): 14-19.
- [48] XIA C, MA X, ZHANG X, et al. Enhanced physicochemical and biological properties of C/Cu dual ions implanted medical titanium[J]. Bioactive materials, 2020, 5(2): 377-386.
- [49] XIA C, CAI D, TAN J, et al. Synergistic effects of N/Cu dual ions implantation on stimulating antibacterial ability and angiogenic activity of titanium[J]. ACS biomaterials science & engineering, 2018, 4(9): 3185-3193.
- [50] HAN X, JI X, ZHAO M, et al. Mg/Ag ratios induced in vitro cell adhesion and preliminary antibacterial properties of TiN on medical Ti-6Al-4V alloy by Mg and Ag implantation[J]. Surface and coatings technology, 2020, 397: 126020.
- [51] YU Y, JIN G, XUE Y, et al. Multifunctions of dual Zn/Mg ion co-implanted titanium on osteogenesis, angiogenesis and bacteria inhibition for dental implants[J]. Acta biomaterialia, 2017, 49: 590-603.
- [52] LI Q, ZHAO M, LI L, et al. Co-regulation of Cu/Zn contents enhanced the biological and mechanical properties of TiN coated Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and coatings technology, 2020, 395: 125943.
- [53] 冷崇燕, 周荣, 张旭, 等. Ag 和 Ta 离子双注入改善 Ti6Al4V 合金耐磨性能[J]. 金属学报, 2009, 45(6): 764-768.
- LENG C Y, ZHOU R, ZHANG X, et al. Improvement of wear resistance of Ti6Al4V alloy by Ag and Ta ion double injection[J]. Acta metallica sinica, 2009, 45(6): 764-768.

(上接第 8 页)

- [57] BALASUNDARAM G, CHANG Y, WEBSTER T J. TiO₂ nanotubes functionalized with regions of bone morphogenetic protein-2 increases osteoblast adhesion[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2008, 84(2): 447-453.
- [58] LAI M, CAI K, ZHAO L, et al. Surface functionalization of TiO₂ nanotubes with bone morphogenetic protein 2 and its synergistic effect on the differentiation of mesenchymal stem cells[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(4): 1097-1105.
- [59] 夏进阳, 付继江, 彭祥, 等. 载银 TiO₂ 纳米管阵列的光催化和抗菌性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(9): 2285-2288.
- XIA Jin-yang, FU Ji-jiang, PENG Xiang, et al. Study on photocatalysis and antibacterial properties of silver-loaded TiO₂ nanotube array[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(9): 2285-2288.
- [60] KODAMA A, BAUER S, KOMASTU A, et al. Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite[J]. Acta biomaterialia, 2009, 5(6): 2322-2330.
- [61] ESLAMI H, LISAR H A, KASHI T S J, et al. Poly(lactic-co-glycolic acid)(PLGA)/TiO₂ nanotube bioactive composite as a novel scaffold for bone tissue engineering: *In vitro* and *in vivo* studies[J]. Biologics journal of the international association of biological standardization, 2018, 53: 51-62.
- [62] WANG Z, XIE C, LUO F, et al. P25 nanoparticles decorated on titania nanotubes arrays as effective drug delivery system for ibuprofen[J]. Applied surface science, 2015, 324(1): 621-626.
- [63] CAI K, FENG J, ZHONG L, et al. Temperature-responsive controlled drug delivery system based on titanium nanotubes[J]. Advanced engineering materials, 2010, 12(9): B565-B570.
- [64] WANG Y, YUANL, YAO C, et al. Cytotoxicity evaluation of pH-controlled antitumor drug release system of titanium dioxide nanotubes[J]. Journal of nanoscience & nanotechnology, 2015, 15(6): 4143-4148.
- [65] JIA H, LEI L, KER. Kinetics of drug release from drug carrier of polymer/TiO₂ nanotubes composite-pH dependent study[J]. Journal of applied polymer science, 2014, 132(7): 41570.
- [66] FLAK D, YATE L, NOWACZYK G, et al. Hybrid ZnPc @TiO₂ nanostructures for targeted photodynamic therapy, bioimaging and doxorubicin delivery[J]. Materials science & engineering, 2017, 78: 1072-1085.
- [67] SAFAVIPOUR M, KHARAZIHA M, AMJADI E, et al. TiO₂ nanotubes/reduced GO nanoparticles for sensitive detection of breast cancer cells and photothermal performance[J]. Talanta, 2020, 208: 120369.