

# 医用钛镍合金表面改性技术的研究进展

王振霞, 赵远涛, 单小林, 于盛旺, 刘小萍, 贺志勇

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

**摘要:** 近等原子比 TiNi 形状记忆合金 (SMAs) 作为植入体具有良好的生物医学应用价值, 但合金的腐蚀会产生一些不利影响, 同时 Ni<sup>+</sup>析出会引起细胞和组织的过敏、中毒等反应。因此, TiNi SMAs 的生物安全性及其表面改性方法被诸多学者研究。本文就 TiNi SMAs 表面改性技术进行了综合阐述, 并提出未来发展的可能性。目前等离子体注入及沉积复合处理, 氧化处理, 羟基磷灰石等涂层技术, TiO<sub>2</sub> 纳米管表面改性方法等能够提高 TiNi SMAs 的耐蚀及生物相容性。未来纳米技术和生物技术相结合可能创造具有科学和应用价值的新材料。

**关键词:** TiNi 形状记忆合金; 生物相容性; 表面改性; Ni<sup>+</sup>析出

**中图分类号:** TG139<sup>+</sup>.7; TG174.44

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)05-1364-05

近等原子比 TiNi SMAs 具有优良的形状记忆效应 (SME)、超弹性 (SE)、力学性能、腐蚀抗力和生物相容性, 在生物医学领域被作为植入材料广泛应用<sup>[1]</sup>。TiNi SMAs 与人骨摩擦时有较小的摩擦系数和较低的磨损量<sup>[2]</sup>, 强度及疲劳性能均高于不锈钢, 弹性模量低于不锈钢, 与人骨接近, 更适合骨质生长<sup>[3]</sup>。TiNi SMAs 还被广泛应用于口腔科、心血管科、妇科和整形外科等领域。然而, 未经处理的 TiNi SMAs 植入人体后, 合金的腐蚀会产生一些不利影响, 如较差的骨生成过程、低的骨粘连蛋白生成活性以及高的细胞死亡率等<sup>[4]</sup>。同时 Ni<sup>+</sup>析出, 会引起细胞和组织的过敏、中毒甚至癌变反应。尽管在 TiNi SMAs 表面会自然形成薄的氧化钛表面层 (2~20 nm)<sup>[5]</sup>, 但这种氧化膜通常不稳定, 不致密, 容易剥脱和发生局部腐蚀。因此, 应采用合适的表面处理方法阻止 Ni<sup>+</sup>析出。本文就 TiNi SMAs 表面处理的研究进展进行综合阐述。

目前 TiNi SMAs 所采用的表面处理主要有离子注入、离子注入与沉积、氧化处理、涂覆涂层、等离子体表面合金化、低温去合金化、电化学抛光等。

## 1 等离子体注入技术 (PIII)

离子注入不会影响 TiNi SMAs 的形状记忆效应, 且形成合金过渡层, 能有效防止改性层脱落。目前 TiNi SMAs 基体中注入的主要元素包括 O、C、N、Ta、Cr、Hf、B 和 P 等。

TiO<sub>2</sub> 有良好的血液相容性和生物惰性<sup>[6]</sup>, 能够有效地阻止 Ni<sup>+</sup>析出, 故 TiO<sub>2</sub> 薄膜是一种理想的医用保护薄膜<sup>[7]</sup>。L. Tan 等<sup>[8]</sup>对 TiNi SMAs 进行 O 离子注入, 发现合金的抗点蚀性和耐磨性得到提高, 1 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> 注入处理时有最好的抗点蚀性和耐磨性, 而 3 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> 注入时抗点蚀性降低。德国的 S. Mandl 等<sup>[9]</sup>进行 O 离子注入, 表面得到 TiO<sub>2</sub> 层, 且离子注入温度越高, 改性层越厚, Ni 含量越少。400 °C 为最佳温度。

K. W. K. Yeung 等<sup>[10]</sup>进行 N、C 和 O 离子注入, 在合金表面分别得到梯度的 TiN、TiC 和 TiO 层, 合金耐磨耐蚀性和细胞相容性得到提高, Ni<sup>+</sup>析出减少, 其中 N 离子注入后合金产生了最好的生物效应<sup>[11]</sup>。M. R. Gorji 等<sup>[12]</sup>进行了 N、C、Ar 离子注入, 发现 N 和 C 注入后耐蚀性提高, 而 Ar 注入后性能降低。TiN 具有良好的耐磨耐蚀和生物相容性, 但残余应力的产生和原子溅射会对 TiNi SMAs 的力学性能和 SME 产生影响<sup>[13]</sup>。

Yan Li 等<sup>[14]</sup>对 TiNi SMAs 进行 Ta-PIII, 得到纳米结构的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 层和 Ni 的贫瘠区, 提高了合金抗蚀和生物相容性。

除上述元素外, H<sub>2</sub>O 和 Ag 也可以注入到 TiNi SMAs 中。H<sub>2</sub>O-PIII 能够把多种形式存在的氧 (例如 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, HO<sup>+</sup>和 O<sup>+</sup>) 注入到 TiNi SMAs 中, 使得 H<sub>2</sub>O-PIII 处理后产生更好的电化学性能。X. M. Liu 等<sup>[15]</sup>采用此法在 TiNi SMAs 表面制备的氧化钛层, 击穿电压从未

收稿日期: 2015-05-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51071106); 山西省自然科学基金 (2012011021-4, 2013011012-4); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2013-048)

作者简介: 王振霞, 女, 1980 年生, 博士, 讲师, 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: wangzhenxia@tyut.edu.cn

处理的 250 mV 升高到处理后的 1000 mV, 钝化电流密度降低了 10 倍。已知 TiNiAg<sup>[16]</sup>三元合金 Ni<sup>+</sup>析出量少和抗菌性好, 对 TiNi SMAs 进行 Ag 离子注入, 在 TiNi SMAs 表面得到一个三元合金区, 既具有 TiNiAg 三元合金的优良性能又不影响基体良好的形状记忆效应, Ag 离子注入是发展 TiNi 抗菌性的一个有潜力的方法。

## 2 等离子体注入与沉积技术 (PIID)

PIID 技术是一种新颖的表面处理方法, 该技术利用膜层与基体间的原子混杂区, 避免明显分界区域的产生, 既能提高膜基结合力<sup>[17]</sup>, 又能减少缺陷产生。目前, PIID 技术已被应用到医用材料上<sup>[18]</sup>。

R. W. Y. Poon 等<sup>[19]</sup>利用 PIII 法和 PIID 法在 TiNi SMAs 表面分别制备了碳化物层和梯度的 C/TiNi 层, 耐蚀性提高。其中 PIID 法更能促进细胞的增殖, 细胞相容性更好, 但 PIID 和 PIII 都增大了合金表面粗糙度<sup>[20]</sup>。

H. F. Zhang 等<sup>[21]</sup>采用 PIID 在 TiNi SMAs 表面制备了 TiC/Ti 层。TiC 层表面致密平滑, 硬度和弹性模量都高于基体, 血液相容性也得到提高。J. H. Sui 等<sup>[22]</sup>采用 PIID 在 TiNi SMAs 表面制备了成分梯度分布的类金刚石 (DLC) 膜, 合金 Ni<sup>+</sup>析出量极少, 血液相容性和耐蚀性提高, 且基体的 SME 没有受到影响<sup>[23]</sup>。Tao Sun 等<sup>[24]</sup>采用 PIID 制备了无 Ni 的 (Ti, O)/Ti, (Ti, N)/Ti 和 (Ti, O, N)/Ti 复合层。纳米级晶粒的复合层有良好耐磨性, 不具有细胞毒性。(Ti, O, N)/Ti 复合层兼备 (Ti, O)/Ti 层的生物相容性和 (Ti, N)/Ti 层的力学性能, 故 (Ti, O, N)/Ti 复合层是一种具有潜在价值的生物涂层材料。

## 3 氧化处理 (OT)

### 3.1 热氧化法

Stuart D. Plant 等<sup>[25]</sup>采用大气热氧化法在合金表面得到 TiO<sub>2</sub> 层, 发现 600 °C 为最佳处理温度, Ni<sup>+</sup>析出明显减少, 内皮细胞能够在 TiO<sub>2</sub> 层上生长。Y. W. Gu 等<sup>[26]</sup>发现在大气中 600 °C 以上加热合金时, 合金表面得到由锐钛矿和金红石组成的 TiO<sub>2</sub> 层, Ni 含量几乎为零, 此时的 TiO<sub>2</sub> 具有良好的生物活性。但 Ni 和 Ti 氧化混合物的出现使得合金的抗腐蚀性能降低<sup>[27]</sup>, 于是 A. Michiardi 等<sup>[28]</sup>在 3 Pa 氧分压环境中把 TiNi SMAs 在 400 °C 加热, 在合金表面避免了 Ni 氧化物的产生而得到高纯 TiO<sub>2</sub>, 提高了基体的抗腐蚀性和耐磨性, 降低了摩擦系数, 其与纯 Ti 表面自然形成的 TiO<sub>2</sub> 有相近的结构和电化学性能。M. Pohl 等<sup>[29]</sup>控制氧分压在  $7 \times 10^{-15}$  Pa 以下, 在 600 °C 对合金进行 Ti 选择性氧

化, 在合金表面制备了几纳米厚高纯度的 TiO<sub>2</sub> 层。在 NaCl 溶液中浸泡 168 h 后, Ni<sup>+</sup>析出量为 0.19  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , TiO<sub>2</sub> 层有效地阻止 Ni<sup>+</sup>析出。

高温氧分子束氧化法 (HOMB) 能够在金属表面制备氧化层。Michio Okada 等<sup>[30]</sup>采用 HOMB 法在 TiNi SMAs 表面制备了无 Ni 的 TiO<sub>2</sub> 层。在整个 HOMB 过程中, Ti 原子脱离与 Ni 原子扩散的过程起着关键作用。HOMB 法与表面退火处理结合, 能够制备出较厚的无 Ni 金红石层。

### 3.2 阳极氧化

众所周知, 纳米材料具有优良的综合性能, TiO<sub>2</sub> 具有良好的生物相容性, 故在 TiNi SMAs 表面制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管成为近年来研究热点之一。R. Qin 等<sup>[31]</sup>在丙三醇电解液中采用阳极氧化法, 在合金表面得到 Ni 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 发现氧化电压和温度是纳米管生长的主要影响因素, 高电压加速纳米管的生长, 高温促使两端开口的纳米管大面积生长。Ruiqiang Hang 等<sup>[32]</sup>对 TiNi SMAs 进行 35 V、40 °C、10 min 阳极氧化处理后, 在表面得到掺杂少量 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管。进行 450 和 600 °C 退火处理后, 发现 450 °C 退火时, 消除了 Ni 元素, 提高了抗蚀性能和可湿性, 降低了钙化风险, 适合作为心血管植入材料。而 600 °C 退火时表面得到 Ti-OH 团和金红石, 有良好的抗腐蚀性和生物活性, 适合作为整形材料应用。

C. L. Chu 等<sup>[33]</sup>发现化学抛光后的 TiNi SMAs 表面 Ni 含量仍高达 11.4at%, 经后续氧化处理后合金表面得到多孔 TiO<sub>2</sub> 层, 几乎没有 Ni 的存在, 提高了其血液相容性、可湿性和抗凝血性。N. Bayat 等<sup>[34]</sup>采用不同阳极电压 (2~10 V) 对纳米结晶态和退火态 TiNi SMAs 进行氧化处理, 发现随着电压增加, 纳米结晶态 TiNi SMAs 抗腐蚀性优于退火态 TiNi SMAs, 且在 6 V 时达到最好, 其原因是高密度的晶界导致钝化膜快速形成。F. T. Cheng 等<sup>[35]</sup>利用阳极氧化在 TiNi SMAs 表面制备了超过 10  $\mu\text{m}$  厚的均匀的氧化层, 此层结构严密没有裂纹, 晶粒细小, 其表面由钛酸镍构成, 内部由 TiO<sub>2</sub> 和金属 Ni 构成, 具有好的室温延展性。

### 3.3 Fenton 氧化法

Chenglin Chu, Tao Hu<sup>[36,37]</sup>课题组采用 Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%, pH=3.0) 氧化法对 TiNi SMAs 进行氧化, 合金表面原位生成无 Ni 的纳米 TiO<sub>2</sub> 层, 提高了合金的抗腐蚀性能, 阻碍了 Ni<sup>+</sup>析出。另外课题组在 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中经过长时间的氧化后, 合金的可湿性和血液相容性得到明显提高。

## 4 涂层制备

涂层把基体与细胞组织分离开, 能够有效地抑制  $\text{Ni}^{+}$  析出, 提高生物相容性。但其与 TiNi 基体的结合力较弱, 在循环应力的作用下容易与基体产生裂纹, 甚至脱离, 限制了涂层的应用。

羟基磷灰石 (HA) 具有良好的生物相容性和化学稳定性, 植入人体后会与骨组织紧密结合, 能保持人体正常代谢。在 TiNi SMAs 表面制备 HA 层, 可集金属材料的强韧性与陶瓷材料的耐磨耐蚀性和生物相容性为一体, 具有重要的临床应用价值<sup>[38]</sup>。M. F. Chen 等<sup>[39]</sup>把经酸碱处理后的 TiNi SMAs 浸泡到模拟体液中, 表面得到 HA 层。植入兔股骨后, 发现 HA 层能够促进成骨细胞的快速增殖。在植入 6 w 后, 表面被骨组织覆盖, 13 w 后, HA 层直接与骨键合。

D. Bogdanski 等<sup>[40]</sup>把 TiNi SMAs 浸泡在过饱和磷酸钙溶液中, 获得了磷酸钙涂层 (OCP/HAP)。OCP/HAP 涂层促进细胞激活和细胞因子的分泌<sup>[41]</sup>, 其细胞吸附量多于 HA 涂覆的 TiNi SMAs, 其原因为合金表面形貌的变化, 说明表面形貌对生物相容性有很大的影响。OCP/HAP 涂层有效地抑制  $\text{Ni}^{+}$  析出, 提高合金生物相容性<sup>[42]</sup>。

HA 虽然具有优良的生物相容性, 但是其力学性能较差, 强度较低, 不能直接作为骨的替代材料, 而碳纳米管有好的力学性能, 可以作为增强体, 而且最近发现碳纳米管也具有良好的生物相容性<sup>[43]</sup>。Catherine Kealley<sup>[44]</sup>、J. L. Xu<sup>[45]</sup>和 Kantesh Balani 等<sup>[46]</sup>制备了羟基磷灰石/碳纳米管的复合材料, 提高了 HA 的强度和韧性, 且没有产生细胞毒性。溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  和 HA 涂层的方法简便易行且合成温度低, 避免了杂质引入<sup>[47]</sup>。C. Y. Zheng<sup>[48]</sup>采用溶胶凝胶法在合金表面制备了  $\text{SrO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  涂层, 抑制了  $\text{Ni}^{+}$  析出, 提高了成骨细胞的吸附和增殖速率, 合金的电化学性能也得到明显改善。

## 5 其它处理方法

由于 PIII 法在 TiNi SMAs 上制备的表面改性层厚度非常薄 ( $<0.2 \mu\text{m}$ ), 在一些应用中很容易遭到破坏, 而热氧化法在较低温时要产生厚且结合力好的氧化物层需要较长时间, 而且空气湿度的变化又会影响氧化物的质量。X. Ju 等<sup>[49]</sup>采用等离子体合金化法 (PSA) 对 TiNi 进行表面处理, 表面得到  $\text{TiO}_2$  层, 与基体有好的结合力, 有效地减少了表面 Ni 的含量, 使表面硬度从 2.5 GPa 提高到 11~23 GPa, 耐磨耐蚀性得到提高。

苏向东等<sup>[50]</sup>采用低温去合金化法对 TiNi SMAs 进行了表面处理, 合金表面得到纳米结构的  $\text{TiO}_2$  层, 在距表面约 130 nm 深度内 Ni 被完全消除。结合羟基后,

合金表面具有诱导 Ca/P 沉积的能力, 提高了 TiNi SMAs 的生物相容性, 合金溶血率降低, 血小板黏附减少, 动态凝血时间延长, 血液相容性得到明显改善<sup>[51]</sup>。

C. L. Chu 等<sup>[52]</sup>对 TiNi SMAs 进行了电解抛光和化学抛光, 发现电解抛光后合金表面得到一个约 10 nm 厚的无 Ni 的氧化钛薄膜, 有效地抑制  $\text{Ni}^{+}$  析出, 可湿性、血液相容性和抗血栓性能都得到改善, 而化学抛光后表面 Ni 含量增加。

K. W. Ng 等<sup>[53]</sup>采用激光表面合金化法, 利用 Mo 和  $\text{ZrO}_2$  作为合金化材料在 TiNi SMAs 表面制备了合金化改性层。改性层中没有微裂纹和孔隙的产生, 有效地阻止了  $\text{Ni}^{+}$  析出, 提高了材料的硬度和耐磨耐蚀性。

## 6 前景展望

具有梯度成分分布的保护膜, 与单纯表面膜层相比, 既不会影响基体的性能, 又可避免出现明显的膜基界面, 与基体的结合力高, 且梯度成分保护膜能够有效地阻止  $\text{Ni}^{+}$  析出, 还可为具有更好生物相容性薄膜的制备提供结构和元素条件。PIIID 技术与复合溅射沉积技术<sup>[54]</sup>已经成功制备了梯度成分保护膜, 如果再进行有效的表面处理, 便可以获得具有活性的生物涂层, 以满足一些医学上的特殊应用。在 TiNi SMAs 表面制备纳米材料薄膜会对以后医学应用产生深远的影响。具备良好生物相容性的  $\text{TiO}_2$  纳米管已经在其表面成功制备。碳纳米管被誉为“纳米材料之王”, 其具有优秀的各方面的性能, 包括很高的比强度、极好的化学和热力学稳定性等, 其在生物医学领域也有许多应用, 包括生物传感器、药物或疫苗的载体和一些复合纳米结构的独特生物材料。现在已经在 TiNi SMAs 表面制备出了碳纳米管群。原始碳纳米管产生很少的细胞毒性, 而且碳纳米管进行后续化学处理功能化<sup>[55]</sup>后不再产生毒性<sup>[56]</sup>, 同时还可以制备带有各种官能基的碳纳米管, 可以提高与人体组织细胞的结合。

信息、生命和纳米三大科学技术是 21 世纪初科学技术发展的主流。在 TiNi SMAs 表面把纳米技术和生物技术相结合将可能创造极具科学和应用价值的新材料。

### 参考文献 References

- [1] Yang Dazhi(杨大智), Wu Mingxiong(吴明雄). *Biomedical Application of Ni-Ti Shape Memory Alloys*(Ni-Ti 形状记忆合金在生物医学领域的应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 57
- [2] Xu Yangtao, Yin Yan, Xia Tiandong. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(7): 1201

- [3] Xia Yayi(夏亚一), Chen Feng(陈峰), Wang Tianmin(王天民). *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinic Study*(生物骨科材料与临床研究)[J], 2004, 1(3): 31
- [4] Mohammed Es-Souni, Martha Es-Souni, Helge Fischer-Brandies. *Biomaterials*[J], 2002, 23(14): 2887
- [5] Wever D J, Veldhuizen A G, Vries J de et al. *Biomaterials*[J], 1998, 19(7-9): 761
- [6] Huang Nan, Yang Ping, Cheng Xuan et al. *Biomaterials*[J], 1998, 19(7-9): 771
- [7] Thorwarth G, Mändl S, Rauschenbach B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 136(1-3): 236
- [8] Tan L, Dodd R A, Crone W C. *Biomaterials*[J], 2003, 24(22): 3931
- [9] Mändl S, Gerlach J W, Rauschenbach B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 196(1-3): 293
- [10] Yeung K W K, Poon R W Y, Liu X M et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(9-11): 5607
- [11] Yeung K W K, Chan Y L, Lam K O et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2008, 28(3): 454
- [12] Gorji M R, Sanjabi S. *Materials Letters*[J], 2012, 73(5): 179
- [13] Levintant N. *Vacuum*[J], 2007, 81(10): 1283
- [14] Li Yan, Zhao Tingting, Wei Songbo et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2010, 30(8): 1227
- [15] Liu X M, Wu S L, Paul K Chu et al. *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(6): 3154
- [16] Zheng Y F, Zhang B B, Wang B L et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(6): 2758
- [17] Wang L P, Yu Y H, Wang X F et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(15): 6576
- [18] Tsyganov I, Maitz M F, Wieser E. *Applied Surface Science*[J], 2004, 235(1-2): 156
- [19] Poon R W Y, Yeung K W K, Liu X Y et al. *Biomaterials*[J], 2005, 26(15): 2265
- [20] Ray W Y Poon, Joan P Y Ho, Camille M Y Luk et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*[J], 2006, 242(1-2): 270
- [21] Zhang H F, Cheng Y, Zheng Y F. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(15): 6857
- [22] Sui J H, Cai W. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(4): 2050
- [23] Sui J H, Cai W. *Diamond and Related Materials*[J], 2006, 15(10): 1720
- [24] Sun Tao, Wang Langping, Wang Min et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2012, 32(6): 1469
- [25] Plant Stuart D, Grant David M, Leach Lopa. *Biomaterials*[J], 2005, 26(26): 5359
- [26] Gu Y W, Tay B Y, Lim C S et al. *Applied Surface Science*[J], 2005, 252(5): 2038
- [27] Ray W Y Poon, Joan P Y Ho, Liu Xuanyong et al. *Thin Solid Films*[J], 2005, 488(1-2): 20
- [28] Michiardi A, Aparicio C, Planell J A et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(14): 6484
- [29] Pohl M, Glogowski T, Kühn S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481-482: 123
- [30] Okada Michio, Souwa Makoto, Kasai Toshio et al. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(9): 4257
- [31] Qin R, Ding D Y, Ning C Q et al. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(14): 6308
- [32] Hang Ruiqiang, Huang Xiaobo, Tian Linhai et al. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 70: 382
- [33] Chu C L, Wang R M, Yin L H et al. *Materials Letters*[J], 2008, 62(20): 3512
- [34] Bayata N, Sanjabi S, Barber Z H. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(20): 8493
- [35] Cheng F T, Shi P, Man H C. *Materials Letters*[J], 2005, 59(12): 1516
- [36] Chu Chenglin, Hu Tao, Wu S L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(5): 902
- [37] Hu Tao, Chu Chenglin, Yin Lihong et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(3): 553
- [38] Zhu Xiaojun(朱小军), Wang Shuanke(王栓科), Zhao Bin(赵斌) et al. *Journal of the Fourth Military Medical University* (第四军医大学学报)[J], 2009, 30(14): 1292
- [39] Chen M F, Yang X J, Hu R X et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2004, 24(4): 497
- [40] Bogdanski D, Epple M, Esenwein S A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 378(1-2): 527
- [41] Esenwein S A, Bogdanski D, Habijan T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481-482: 612
- [42] Jongsik Choi, Denise Bogdanski, Manfred Köller et al. *Biomaterials*[J], 2003, 24(21): 3689
- [43] Shanta Raj Bhattarai, Santosh Aryal, Remant Bahadur K C et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2008, 28(1): 64
- [44] Kealley Catherine, Elcombe Margaret, Riessen Arie van et al. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2006, 385-386: 496
- [45] Xu J L, Khor K A, Sui J J et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2009, 29(1): 44
- [46] Balani Kantesh, Anderson Rebecca, Laha Tapas et al. *Biomaterials*[J], 2007, 28(4): 618
- [47] Barry M, Kennedy D, Keating K et al. *Materials and*

- Design*[J], 2005, 26(3): 209
- [48] Zheng C Y, Nie F L, Zheng Y F *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(13): 5913
- [49] Ju X, Dong H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(3-4): 1542
- [50] Su Xiangdong(苏向东), Wang Tianmin(王天民), Hao Weichang(郝维昌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 859
- [51] Yuan Lingwei(袁凌伟), Su Xiangdong(苏向东), Lu Maosen (鲁茂森). *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究与临床康复)[J], 2009, 13(34): 6663
- [52] Chu C L, Wang R M, Hu T *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2008, 28(8): 1430
- [53] Ng K W, Man H C, Yue T M. *Applied Surface Science*[J], 2008, 254(21): 6725
- [54] Voevodin A A, Capano M A, Laube S J P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1997, 298(1-2): 107
- [55] Meng Lingjie, Fu Chuanlong, Lu Qinghua. *Progress in Natural Science*[J], 2009, 19(7): 801
- [56] Smart S K, Cassady A I, Lu G Q *et al.* *Carbon*[J], 2006, 44(6): 1034

## Research Progress of Medical TiNi Alloy Surface Modification Technology

Wang Zhenxia, Zhao Yuantao, Shan Xiaolin, Yu Shengwang, Liu Xiaoping, He Zhiyong  
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** There are a number of biomedicine applications for TiNi shape memory alloys (SMAs) with nearly atomic ratio as implants, but their corrosion may cause some adverse effects and release of  $\text{Ni}^+$  can result in allergies and poisoning reactions of cells and tissues. So their biosecurity and surface modification technology have been researched by many researchers. The preparation and surface modification methods of TiNi SMAs were stated in this paper, and the possibility of the future development was put forward. Now the methods including plasma immersion ion implantation and deposition combined treatment, oxidation treatment, hydroxyapatite coating technology and  $\text{TiO}_2$  nanotube surface modification can improve corrosion resistance and biocompatibility of TiNi SMAs. The combination of nanotechnology and biotechnology can create new materials with the value of science and application.

**Key words:** TiNi shape memory alloys; biocompatibility; surface modification; release of  $\text{Ni}^+$

---

Corresponding author: He Zhiyong, Ph. D., Professor, Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: hezhiyong@tyut.edu.cn