

生物医用 NiTi 形状记忆合金腐蚀研究进展

刘明¹, 李军², 张延晓³, 薛玉娜⁴

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 微米尺度材料行为研究中心, 陕西 西安 710049)

(2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

(3. 无锡口腔医院 口腔正畸科, 江苏 无锡 214000)

(4. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 镍钛形状记忆合金 (NiTi-SMA) 具有较好的耐腐蚀和机械性能, 在口腔和临床医学中有着大量而广泛的应用。NiTi-SMA 腐蚀后释放 Ni²⁺ 会引发细胞毒性和过敏反应, 进一步提高 NiTi-SMA 的耐蚀性是目前生物医学材料领域发展的核心之一。本文对近年来国内外有关口腔医学和临床医学中常用 NiTi-SMA 的腐蚀研究现状进行了总结, 同时也对 NiTi-SMA 增材制造及表面改性技术进行了评述, 以期开发高性能抗腐蚀生物医用 NiTi-SMA 提供一定的指导。

关键词: NiTi-SMA; 生物医用; 腐蚀; 增材制造; 表面改性

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4165-09

随着医学和材料科学的快速发展, 新材料的不断涌现促使修复技术不断创新, 与传统医用金属材料相比, 形状记忆合金 (shape memory alloys, SMA) 不但具有超弹性和记忆效应, 同时还具有弹性模量低等优势, 可以弥补大部分金属材料力学相容性和柔顺性方面的不足, 在医学领域具有广泛的应用^[1-5]。而在众多 SMA 中, 近等原子比的 NiTi-SMA 除卸载恢复应变可达 8% 以外, 还具有高生物相容性、优异的耐腐蚀性、低刚度和阻尼减震性好等优点, 已在口腔牙齿矫正、人工组织或器官、矫形外科、骨科、人体内管道支架和临床介入治疗等生物医学领域具有广泛的应用^[5-8]。

NiTi-SMA 为易钝化金属, 在空气和植入环境中其表面可以形成一层主要含 TiO₂ 厚度为 2~20 nm 的钝化膜, 从而保护其免遭腐蚀^[9,10]。然而, NiTi-SMA 在人体中的腐蚀环境并非绝对稳定, 口腔唾液中的微生物、不同电解质、种植体和人体支架周围介质的局部酸化、应力等都可能造成该合金钝化膜稳定性的降低, 使得合金中 Ni²⁺ 的释放量增加引发增加细胞和过敏反应^[11]。因此, 研究生物医用 NiTi-SMA 在人体不同环境下的腐蚀行为极为必要。关于生物医用 NiTi-SMA 的腐蚀案例已有大量报道^[12-15], 本文总结了近几年国内外在口腔和临床医学中 NiTi-SMA 的腐蚀研究进展, 以期 NiTi-SMA 在生物医学领域的安全使用和修补提供理论参考。

1 医用 NiTi-SMA 腐蚀研究进展

1.1 口腔医学领域

NiTi-SMA 在口腔医学领域中具有广泛的应用。如在口腔正畸治疗中的弓丝^[16-18]、托槽^[19]、口腔内科治疗中的根管锉^[20]。口腔环境是一种包含多种电解质的低渗溶液, 当合金处于口腔环境中时, 唾液这种弱电解质易通过电化学作用使合金发生不同程度的腐蚀, 口腔环境的 pH、微生物、力学载荷均会影响腐蚀过程, 从而降低合金耐蚀性及使用强度, Ni²⁺ 的释放也会造成机体产生变态反应等不良作用^[21-23]。

NiTi-SMA 腐蚀评价一般采用在人工唾液中进行模拟实验。李娟等^[24]采用电化学测试方法对比研究了 4 种正畸合金丝 (不锈钢、CoCr、β-Ti 和 NiTi-SMA) 在人工唾液中的耐蚀性, 表明 NiTi-SMA 具有相对较低的耐蚀性。M. Mirjalili 等^[25]对比研究了 NiTi-SMA 与 SS304 不锈钢正畸弓丝在含氟离子的人工唾液中的腐蚀行为。电化学测试结果表明, NiTi-SMA 在人工唾液中未出现明显的点腐蚀, 而 SS304 不锈钢可以观察到明显的腐蚀坑; 在人工唾液中添加氟离子极大的促进了 NiTi-SMA 的点腐蚀; 预钝化处理可以提高 NiTi-SMA 在含氟人工唾液中的耐蚀性 (图 1)。P. Močnik 等^[26]采用循环电位法结合 ICP-MS、俄歇电子能谱研究了不同 pH、氟化物和摩擦腐蚀对 NiTi-SMA

收稿日期: 2020-11-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费(xjh012019048); 博士后国际交流计划派出项目(20190086)

作者简介: 刘明, 男, 1987 年生, 博士, 副教授, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, E-mail: liuming0313@xjtu.edu.cn

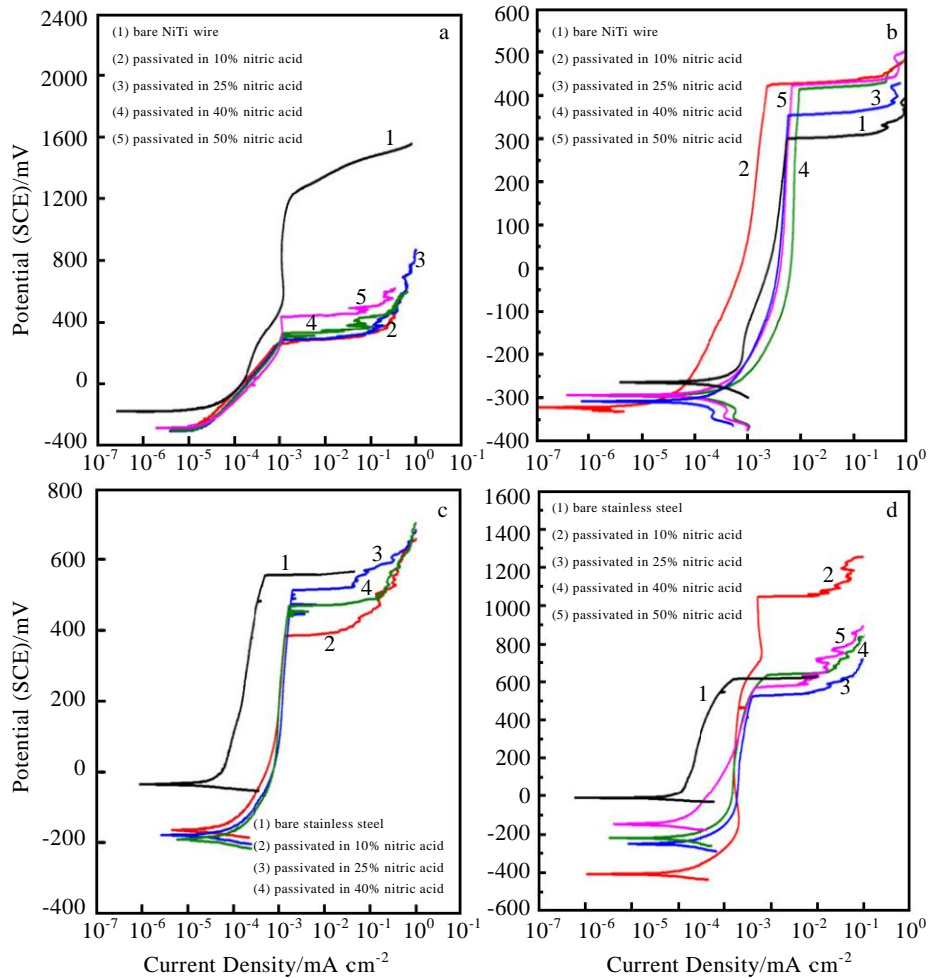


图 1 不同预钝化条件测试的动电位极化曲线: NiTi 在人工唾液; NiTi 在含氟人工唾液; SS304 不锈钢丝在人工唾液; SS304 不锈钢丝在含氟人工唾液

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves under different pre-passivation conditions: (a) NiTi in artificial saliva, (b) NiTi in artificial saliva containing fluorine, (c) SS304 wire in artificial saliva, and (d) SS304 wire in artificial saliva containing fluorine^[25]

正畸弓丝在人工唾液中的电化学性质、离子迁移和表面钝化膜的组成。结果表明, pH 的降低极大地降低了 NiTi-SMA 的耐蚀性; 含量较低的氟离子(0.024 mol/L)对合金的耐蚀性没有显著影响, 当氟离子浓度达到 0.076 mol/L 时(模拟牙膏中氟含量), 合金的耐蚀性显著下降; 在机械磨损作用下, 镍离子释放量大大超过 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{w}^{-1}$ 的上限值, 为允许释放量的 134 倍。可见, pH、氟离子、机械载荷等作用下可以显著降低 NiTi-SMA 正畸弓丝的在口腔环境中的耐蚀性。在实际实验时, 应当严格控制唾液的类型和 pH、温度、食物的类型和其所承受的应力, 也要考虑不同品牌 NiTi-SMA 的差异。因此, 上述研究具有一定的局限性, 因为饮食对口腔矫正器表面状态的影响是难以确定的, 食物的种类和成分也千差万别。为了更好地理解金属离子的释放过程, 可能需要进行更为详细的研究。

除了采用人工唾液模拟体外腐蚀实验外, 临床试验更能反应真实的腐蚀情况。M. K. Masjedi 等^[27]采用双盲平行随机临床试验方法, 对 42 例正畸患者的 84 例唾液样本在 2 个时间点进行取样。通过随机分组对治疗时间、正畸弓丝类型、性别和年龄与治疗前后及时间依赖差异进行了分析。结果表明, NiTi-SMA 正畸弓丝唾液镍含量在 2 个月后的(10.4571 \pm 0.77168) $\mu\text{g/L}$ 增加到(11.0779 \pm 0.81232) $\mu\text{g/L}$, 具有显著的统计学差异; 年龄和性别与 Ni 离子释放无明显关系; NiTi-SMA、Cu-NiTi-SMA、环氧-NiTi-SMA 的差异分别为 0.8279 \pm 0.14、0.6493 \pm 0.10 和 0.385 \pm 0.11 $\mu\text{g/L}$, 采用环氧-NiTi-SMA 正畸弓丝可以减少 Ni 离子释放量。近期, P. Chitra 等^[28]研究了 60 名接受固定矫正治疗受试者口腔氟离子对 NiTi-SMA 弓丝和托槽表面特性的影响。EDS 和 SEM 分析表明, 正畸治疗期间如果使用了氟

化物, NiTi-SMA 托槽和弓丝释放金属镍离子量会增加; 在含氟的口腔治疗环境中, NiTi-SMA 托槽和弓丝脱色、裂纹和黑斑最为明显(图 2); 如果不控制氟含量, 镍离子的过度释放可能会损伤口腔黏膜细胞; 他们建议对没有龋患风险的正畸治疗者, 应考虑使用不含氟漱口水和牙膏。

以往口腔微生物的研究主要集中在生物学特性, 近年来口腔微生物对 NiTi-SMA 的腐蚀影响逐渐引起学者关注。B. Cwalina 等^[29]研究了硫氧化细菌(SOB)和硫酸盐还原细菌(SRB)在 NiTi-SMA 正畸弓丝表面初期的黏附和生物膜的形成过程, 特别考虑了细菌腐蚀 NiTi-SMA 后可能导致炎症。他们发现, SOB 和 SRB 菌株可以在 NiTi-SMA 表面定殖; 在生物膜形成的最初阶段 SRB 对合金具有较高的亲和力, 而 SOB 菌株具有更高的环境适应性; 在模拟牙周炎症 pH 值较低的人工唾液培养基中, 可以明显观察到 SRB 菌株在 NiTi-SMA 表面的生长过程。I. M. Trolic 等^[30]采用原子力显微镜和激光拉曼光谱表面分析手段对含益生菌人工唾液中的原始 NiTi-SMA、镀铬和镀氮后的 NiTi-SMA 表面粗糙度、摩擦系数和显微硬度进行了分析。在 pH 为 4.8 含益生菌的人工唾液中浸泡 28 d 后发现, NiTi-SMA 的粗糙度增加, 摩擦系数和显微硬度没有明显改变; 表面氮化处理可以降低益生菌对粗糙度的影响, 而镀铬无明显作用。A. Marda 等^[31]研究表明 NiTi-SMA 在含变形链球菌的人工唾液中具有较高的腐蚀敏感性, 浸泡 24 h 后可以观察到明显的点腐蚀。K. S. Abraham 等^[32]通过口腔临床试验证实了变形链球菌在 NiTi-SMA 和 Cu-NiTi-SMA 表面的附着过程。2 种合金在口腔内 4 w 后表面粗糙度和表面自由能不同程度的增加, 表面相对粗糙的 Cu-NiTi-SMA 具有更强变形链球菌吸附能力。F. J. Gil 等^[33]基于电沉积技术将银纳米颗粒添加 NiTi-SMA 的表面, 含银

纳米颗粒 NiTi-SMA 镍离子释放率没有降低, 但其抗血链球菌和唾液乳酸杆菌达到 90% 以上, 含纳米银颗粒的 NiTi-SMA 可作为一种潜在新型口腔用抗菌材料。

1.2 骨科和心血管植入领域

NiTi-SMA 在骨科和心血管植入领域的大规模应用主要归因于其优异的形状记忆效应、超弹性以及良好的耐蚀性^[34-36]。在各种血管瘤的治疗中, NiTi-SMA 支架是目前最有效的器械, 利用其超弹性, 可以避免撤出造成的回缩, 有效地抑制血管再狭窄的发生。尽管植入环境没有口腔环境多变, 但血液也是一种复杂的生理环境, 包含各种腐蚀性的离子, NiTi-SMA 在植入后腐蚀不可避免, 从而降低支架的力学性能, 腐蚀过程中释放的 Ni^{2+} 又会引发炎症。因此, 保证 NiTi-SMA 在人体植入环境中长期有效的耐蚀性是其安全使用的保障。国内外对 NiTi 植入材料的耐蚀性都有大量研究报道, 其腐蚀失效形式主要以电化学腐蚀和腐蚀疲劳最为常见^[37-40]。因临床实验耗时耗力且不易开展, 早期的研究也多偏向于采用在模拟人体植入环境(Hanks、SBF、生理溶液等)对不同种类的 NiTi-SMA 进行对比。N. Figueira 等^[41]在 Hanks 溶液中测试了几种常见的金属植入体, 耐蚀性由弱到强依次为: 316L 不锈钢 < NiTi < TC4。随着 NiTi-SMA 制备工艺和加工技术不断发展, 对其耐蚀性的研究也面临一些新的挑战。

激光焊接技术是目前 NiTi-SMA 植入体最有前途的连接工艺之一^[42,43]。对于激光焊接 NiTi-SMA 植入体的腐蚀认识还很有限。例如, D. Peng 等^[44]采用透射电子显微镜对 NiTi-SMA 焊接接头各区域的微观组织进行了表征, 并对其在生理溶液和 Hanks 溶液中的腐蚀行为进行了分析。他们发现母材为单相奥氏体, 耐蚀性最高; 熔合区为奥氏体相和一些共存的沉淀相颗粒(T_2Ni 、 TiNi_3 和 Ti_3Ni_4), 耐蚀性略有下降; 热

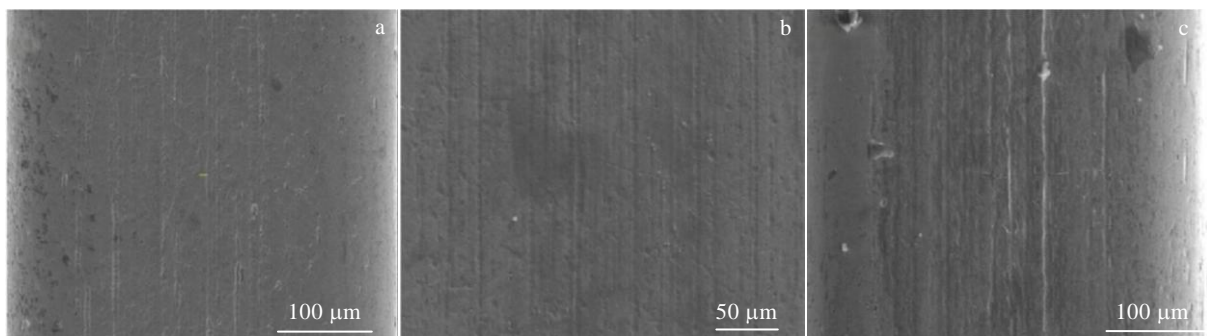


图 2 未使用, 不含氟离子和含氟离子 NiTi-SMA 正畸弓丝 SEM 表面形貌

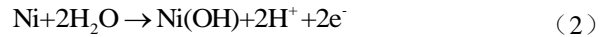
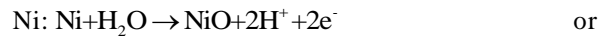
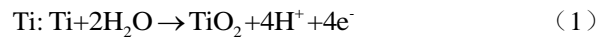
Fig.2 SEM surface morphologies of NiTi alloy wires: (a) unused, (b) fluoride-free, and (c) containing fluoride^[28]

影响区虽然主要也为奥氏体相，但随着一些耐蚀性差的相析出，大大降低腐蚀性能，成为抗腐蚀的最弱区。相反，张怡等^[45]的研究结果表明，NiTi 激光焊接组织耐蚀性优于母材，点腐蚀主要发生在杂质聚集处；尽管焊接接头耐蚀性优于母材，但其组织为树枝晶，焊接接头抗拉强度明显低于母材，激光焊接技术可能不适合用于功能 NiTi-SMA 材料连接。所以，对于不同 NiTi-SMA 焊接组织的耐蚀性还需要进一步研究。

NiTi-SMA 植入材料除发生电化学腐蚀外，还可能承受循环载荷作用，腐蚀疲劳失效也引起了广泛关注^[46-50]。NiTi-SMA 的腐蚀疲劳与传统金属材料有很大的不同，其中最关键的问题是 NiTi-SMA 在循环载荷作用下具有超过 10% 的巨大应变^[51]，是其表面钝化膜无法承受的，因此其表面局部马氏体转变和材料的非均匀多轴应变对腐蚀过程和疲劳寿命都有显著影响。这种特殊的腐蚀-力学交互过程在很大程度上取决于 NiTi-SMA 表面钝化膜的厚度、质量、化学性质和机械性能。J. Racek 等^[49]在以修复食管为背景，设计了一种新颖模拟植入环境腐蚀疲劳过程原位电化学测试装置，如图 3 所示。可以在疲劳加载中实时监测植入体的开路电位、电化学阻抗谱等变化规律。研究发现，由于 NiTi-SMA 植入体马氏体相变引起表面固有的可恢复变形性，在流体循环机械载荷作用下的局部腐蚀可由表面氧化层的开裂、裂纹的开闭和钝化作用所促进。

与上述研究类似，C. W. Chan 等^[50]利用原位电化学测试技术结合弯曲旋转疲劳实验对 NiTi-SMA 及其

激光焊件在空气和 Hanks 溶液中的腐蚀疲劳失效机制进行了阐述。样品钝化膜电阻在浸泡初期 1~24 h 增加，随后原始 NiTi-SMA 的极化电阻在 24~120 h 下降，激光焊接样在 24~72 h 之间下降，激光焊接样品在设定的 120 h 前已断裂。作者用图 4 和下述公式来解释在空气和 Hanks 溶液中疲劳寿命的差异^[50]：



试样在空气中开裂机制是纯机械的，原始试样比激光焊接试样具有更强的抗疲劳性能。当试样放入 Hanks 溶液中时，NiTi-SMA 中的 Ni 和 Ti 与 H₂O 反应生成了 H 离子（式（1）、（2）），H 离子通过焊接缺陷或微观组织扩散到基体加速了失效过程，呈现氢脆特征。激光焊接试样在植入后更易发生疲劳断裂也更容易发生氢脆。

可见，提高 NiTi-SMA 植入体的抗腐蚀性是极为必要的，除表面改性外，合金化和热处理是一种较为直接有效的方法^[52-54]。F. Salgado 等^[52]利用电化学测量分析了添加铜和不同热处理工艺下 4 at% Ni-55Ti 在 Hanks 溶液中的腐蚀行为。结果表明，NiTi-SMA 的钝化膜表现为双层结构，铜的添加和热处理（800 °C, 30 min）均可以不同程度地提高 NiTi-SMA 的耐蚀性。G. M. Simsek 等^[53]采用热处理工艺，研究了不同热处理温度对 NiTi-SMA 在 SBF 溶液中的腐蚀和腐蚀疲劳性能。研究发现，在 600 °C 处理 30 min 的 NiTi-SMA 的具有最低的腐蚀速率，而热处理温度的

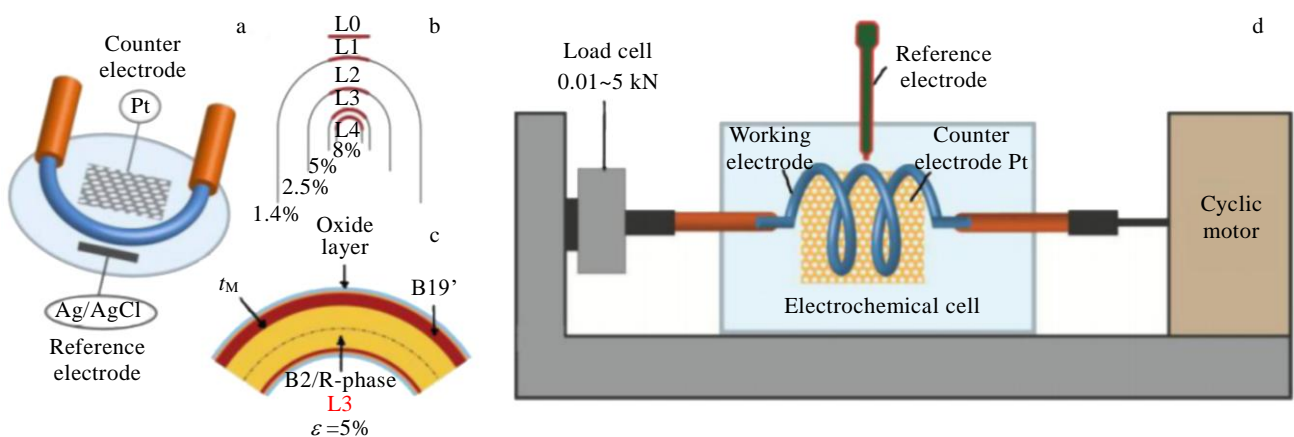


图 3 恒载 U 型弯丝样品的电化学测试的三电极体系；弯曲半径内不同表面应变；变形 B19' 厚度 t_M 的弯丝相组成；NiTi 丝/弹簧腐蚀疲劳电化学测试装置

Fig.3 Three-electrode system for electrochemical measurement of U-shaped bending wire samples under constant load (a), different surface strains within bending radius (b), phase composition of deformation B19' and thickness t_M bent wire (c), NiTi wire/spring corrosion fatigue electrochemical measurement device (d)^[49]

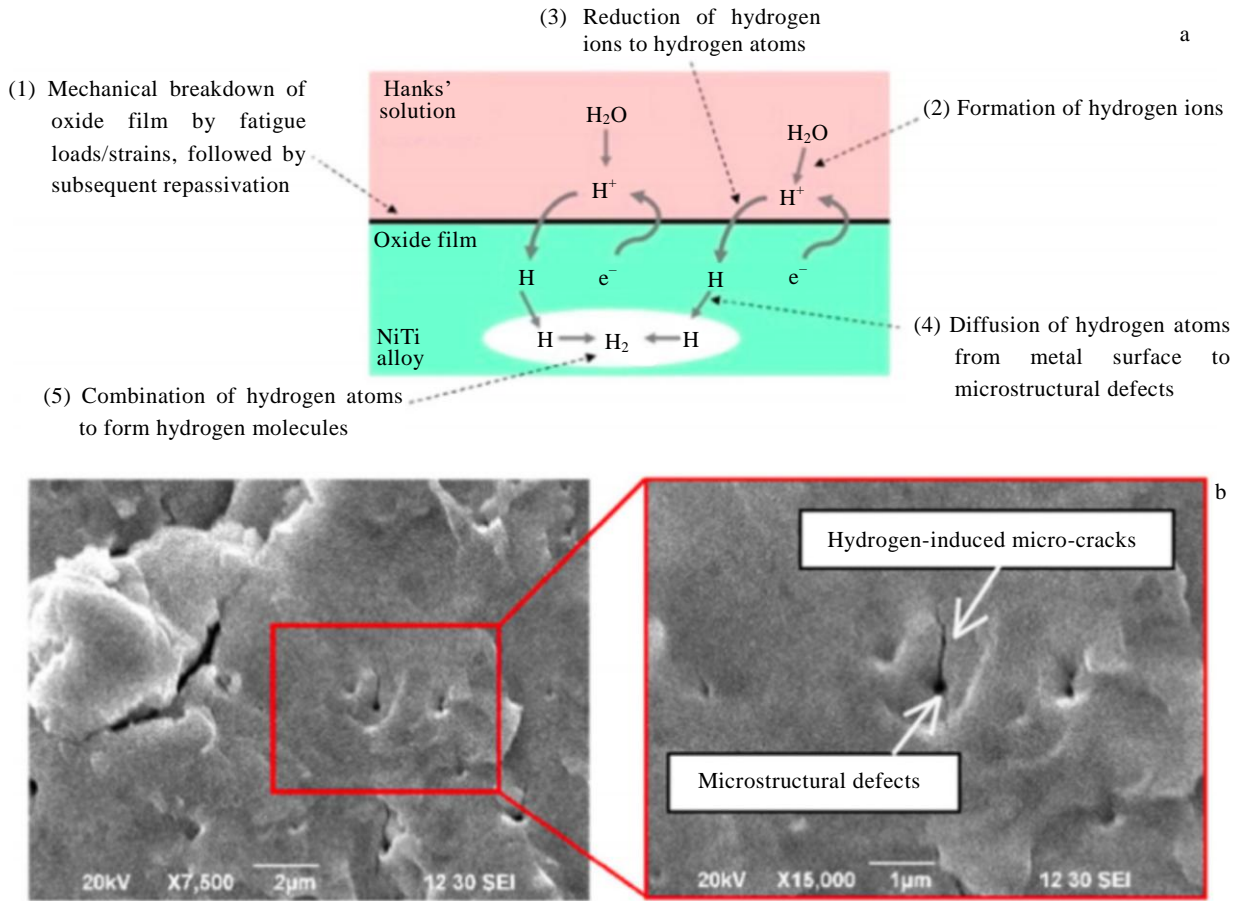


图 4 NiTi-SMA 在 Hanks 溶液中的氢脆断裂示意图；原始 NiTi 的氢致裂纹源于金属的微观组织缺陷 SEM 照片

Fig.4 Schematic diagram of hydrogen embrittlement fracture of NiTi alloy in Hanks solution (a); SEM images of the hydrogen induced cracks originated from the microstructure defects in the as-received NiTi (b)^[50]

升高可以明显提高合金的耐腐蚀疲劳性能（图 5）。N. D. Alqarni 等^[54]在 NiTi-SMA 中添加了质量分数为 1.5%和 4%的 Co 元素, Co 元素可以显著降低合金的均匀腐蚀速率, 大大提高合金的耐点蚀性能; XPS 测试还证实 Co 可以提高合金的钝化膜稳定性, 降低氯离子的吸附, 钝化膜组成仍然以钛的氧化物为主。

2 增材制造 NiTi-SMA 腐蚀行为

增材制造技术 (additive manufacture, AM) 可以有效避开传统减材制造的许多挑战, 成为近期极具发展潜力优势的加工制造技术之一^[55-59]。然而, 由于 NiTi-SMA 较差的可制造性, 严重限制了其广泛适用性。因此, 随着 AM (也称 3D 打印) 的普及, 制造复杂 NiTi-SMA 材料与结构便成为可能。K. Zhong 等^[59]评述了近期选择性激光熔化制造 NiTi-SMA 的研究进展。最近几年, 关于 NiTi 选择性激光熔化 (SLM) 已经进行了探索性的研究, 与传统的工艺相比, SLM 制备更具挑战性。SLM 制备 NiTi-SMA 不仅需要较高的

密度以获得良好的机械性能, 而且还需要严格的成分控制, 以使其具有合适的相变特性。此外, 从 SLM 制备 NiTi-SMA 样品获得良好的形状记忆效果也是极具挑战性的任务, 需要进一步了解。

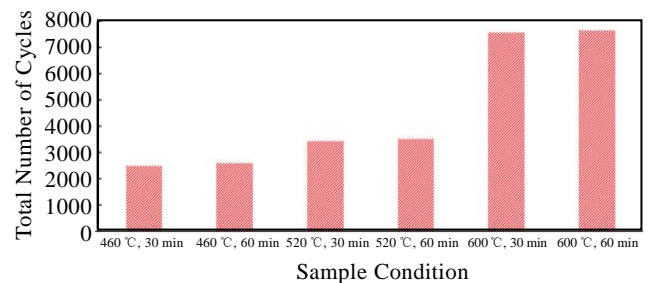


图 5 不同热处理条件下 NiTi-SMA 在 37 °C SBF 溶液中腐蚀疲劳循环次数

Fig.5 Corrosion fatigue cycles of NiTi alloy in SBF solution at 37 °C under different heat treatment conditions^[53]

目前, 很少有对 AM 制造的 NiTi-SMA 在口腔和临床医学中腐蚀的研究报道。从一些相关文献可以看出, AM 制造 NiTi-SMA 多以激光作热源, 增加能量输入可以减少样品中的组织晶界, 增强耐蚀性。J. J. Marattukalam 等^[60]研究了激光功率对 NiTi-SMA 在 Ring's 溶液中腐蚀电流密度和腐蚀速率的影响, 发现试样的腐蚀速率随着激光功率增加而降低(图 6)。晶界是 3D 打印 NiTi-SMA 抗腐蚀最薄弱的区域, 减少合金中晶界的数量可以极大地降低腐蚀速率, 从而提高其耐腐蚀性^[55, 60], 获得如下腐蚀速率计算公式^[57]:

$$C_r = (4.13I_c m) \times 10^{-3} / \rho \quad (3)$$

式中 C_r , I_c , m 和 ρ 分别为腐蚀速率 (mm/a), 腐蚀电流密度 (A/cm^2), 质量 (g), 材料密度 (g/cm^3)。

3 NiTi-SMA 表面改性

NiTi-SMA 尽管在生物医学领域得到了大量的应用。但由于其在口腔和植入环境中不可避免发生腐蚀, 如果再承受各种力学载荷, 势必会增加 Ni^{2+} 释放量, 从而引发更多的健康问题。另外, NiTi-SMA 在骨科植入手术中亦缺乏骨整合性能, 因此, 表面改性已成为提高其耐蚀性和生物相容性的最佳方法。通过表面氧化(热氧化、阳极氧化、微弧氧化)、电解抛光及钝化、表面涂层改性、表面接枝活性分子等表面改性技术, 可以改变 NiTi-SMA 构件表面的成分或组织结构, 在保持原有材料性能不变的前提下, 可以赋予 NiTi-SMA 新的性能。

国内外对通过表面改性提高 NiTi-SMA 耐蚀性做了大量研究。超声磷化技术可以提升 NiTi-SMA 耐腐

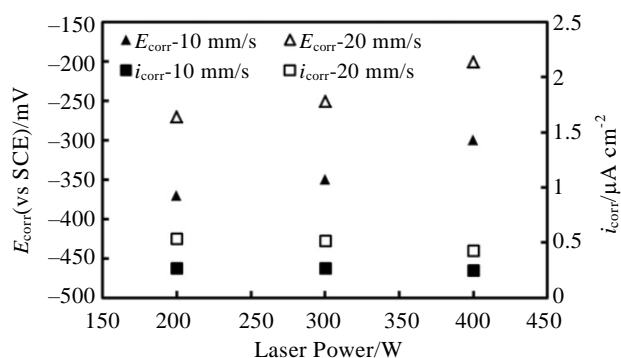


图 6 激光加工 NiTi-SMA 在 Ringer 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流

Fig.6 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (i_{corr}) of laser processed NiTi-SMA in Ringer's solution^[60]

蚀性约 2 个数量级, 从而极大地降低了 Ni^{2+} 释放量, 合金的力学及生物相容性也同时得到了提高^[61]。赵微等^[62]在 NiTi-SMA 根管锉表面采用多弧离子镀技术制备了兼具耐腐蚀性及耐磨性 TiZrNO 膜层。吴嫣然等^[63]在 NiTi-SMA 表面制备了耐蚀性较好的类金刚石涂层, 但该涂层不适用于过高的氟离子和较低的 pH 环境。H. Wang 等^[64]采用飞秒激光冲击强化技术对 NiTi-SMA 在 Hanks 溶液中进行耐蚀性研究, 由于在 NiTi-SMA 表面形成了氧化钛膜和产生了残余应力, 可以显著提高其耐点蚀和抗应力腐蚀开裂的能力。M. Chembath 等^[65]在磷酸基电解液中对 NiTi-SMA 进行了阳极氧化和进行退火处理, 阳极氧化和退火后的样品腐蚀电流密度显著下降; 在 Hanks 溶液中浸泡 14 d 后, 阳极氧化并退火的样品释放的镍离子降低了约 2.4 倍。K. Zhang 等^[66]采用电泳沉积方法在 NiTi-SMA 表面制备了亲水性好的氧化石墨烯涂层, 在 Hanks 溶液中, 该涂层样品的腐蚀电流密度下降约 2 个数量级。X. Y. Wang 等^[67]则采用阴极等离子体电沉积 (CPED) 工艺在 NiTi-SMA 表面制备了与天然羟基磷灰石 Ca/P 比值接近含 Al_2O_3 耐蚀生物活性涂层, 该涂层可以提升 NiTi-SMA 耐蚀性 2 个数量级以上, Ni 离子释放浓度降低了约 26 倍(图 7)。M. Es-Souni 等^[68]在 NiTi-SMA 氧化纳米管上修饰抗粘接聚合物, 提高了合金抗蛋白质和细菌粘附能力。

上述表面改性技术均可以在不同程度上提高生物医用 NiTi-SMA 的耐蚀性, 但是还需要关注以下问题:

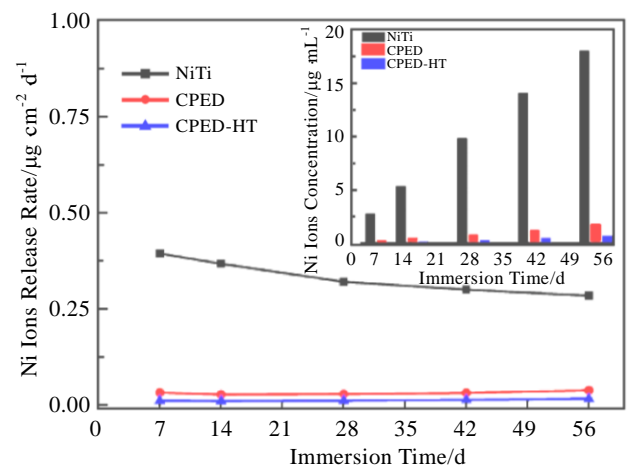


图 7 NiTi、CPED 和 CPED-HT 在 37 °C SBF 溶液中浸泡不同时间镍离子浓度和镍离子释放量

Fig.7 Ni ions concentration and release rate of NiTi, CPED and CPED-HT immersed in SBF solution at 37 °C for different time^[67]

(1) 涂层的制备及设计工艺需要从单一层结构到多功能、梯度以及复合多孔结构转化, 从而可以实现从简单功能到多种功能同时具备的跨越; (2) 探索多种表面改性方法的联合运用, 可以获得同时具备高性能和多功能特征涂层的有效方法; (3) 考虑到表面处理过程参数对 NiTi-SMA 本身性能产生不利的影响因素, 制备膜层与合金基体之间的附着力及其他可能对性能影响的技术参数。

4 结 语

本文仅对生物医用密实 NiTi-SMA 腐蚀研究现状进行综述。根据目前国内外研究成果报道, 还存在以下问题:

1) 除了 NiTi-SMA 腐蚀的临床病例报道之外, 大部分研究均在模拟液中进行, 也针对单一变量, 体外模拟与临床实际相关性需要探究。尤其对于多变复杂的口腔环境, 如何快速有效地评价合金的耐蚀性。

2) 目前的研究大多集中在 NiTi-SMA 的静态腐蚀, 不同应力应变和循环载荷作用下的合金腐蚀失效与修复机理研究还很匮乏, 也缺少相关的评价体系和标准。

3) 3D 打印增材制造 NiTi-SMA 主要集中在工艺上, 应加强对其耐蚀性的研究。

4) 建立评价体系与标准, 将性能优异的表面改性技术应用到临床实际。

参考文献 References

- [1] Sallami A, Khalil W, Bouraoui T *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2020, 124: 96
- [2] Arabi-Hashemi A, Polatidis E, Smid M *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2020, 782: 139 261
- [3] Yu C, Kang G, Sun Q *et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2019, 127: 295
- [4] Zhu X, Chu L, Dui G. *International Journal of Applied Mechanics*[J], 2020, 12(3): 2 050 038
- [5] Yang S Y, Chi M Y, Zhang J X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 455
- [6] Ramos Addo, Carlos Jda, Oliveira Hmrd *et al. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences & Engineering*[J], 2018, 40(4): 206
- [7] Wang B, Kang G, Kan Q *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 142: 38
- [8] Elahinia M H, Hashem M, Tabesh M *et al. Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(5): 911
- [9] Shanaghi A, Chu P K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 365: 52
- [10] Phukaoluan A, Khantachawana A, Kaewtatip P *et al. Materials Science Forum*[J], 2018, 917: 197
- [11] Ruhi Y, Filiz K, İnkıroğlu E E *et al. Applied Physics A*[J], 2018, 124(8): 572
- [12] Kosec T, Mocnik P, Legat A. *Applied Surface Science*[J], 2014, 288: 727
- [13] Wang H, Juergensen J, Decker P *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 501: 144 338
- [14] Shanaghi A, Chu P K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 790: 1067
- [15] Velmurugan C, Senthilkumar V, Kamala P S. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2019, 26(10): 1311
- [16] Razali M F, Mahmud A S, Mokhtar N. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2018, 77: 234
- [17] Ribeiro M T, Martins L P, Parsekian M R. *Dental Press Journal of Orthodontics*[J], 2018, 23(3): 58
- [18] Ahmad M N, Mahmud A S, Razali M F *et al. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J], 2019, 50(3): 289
- [19] Tantiwinyupong N, Chintavalakorn R, Santiwong P *et al. Key Engineering Materials*[J], 2019, 801: 39
- [20] Eshaghali S, Narges F M, Shima B *et al. International Journal of Dentistry*[J], 2018(3): 1
- [21] Zhang Y X, Liu M, Chen X *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(1): 292
- [22] Liu M, Hao Y Q, Zheng L R *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(12): 7527
- [23] Schacher Hrds, Menezes Lmd. *Clinical Oral Investigations*[J], 2020, 4: 2109
- [24] Li Juan(李娟), Chen Qilin(陈启林), Xu Xiaoming(徐小明) *et al. Journal of Clinical Stomatology*(临床口腔医学杂志)[J], 2014, 30(10): 596
- [25] Mirjalili M, Momeni M, Ebrahimi N *et al. Mater Eng C Mater Biol Appl*[J], 2013, 33(4): 2084
- [26] Močnik P, Kosec T, Kovac J *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2017, 78: 682
- [27] Masjedi M K, Niknam O, Jahromi N H *et al. Biological Trace Element Research*[J], 2016, 174: 27
- [28] Chitra P, Prashantha G S, Rao A. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*[J], 2020, 10(4): 435
- [29] Cwalina B, Dec W, Michalska J K *et al. Journal of Materials in Medicine*[J], 2017, 28(11): 173
- [30] Trolic I M, Todoric Z, Acev D P *et al. Microscopy Research*

- and Technique*[J], 2019, 82(9): 1384
- [31] Marda A, Mouflih K, Bellaouchou A *et al. Mediterranean Journal of Chemistry*[J], 2019, 8(6): 435
- [32] Abraham K S, Jagdish N, Kailasam V *et al. Angle Orthodontist*[J], 2016, 87(3): 449
- [33] Gil F J, Espinar-Escalona E, Clusellas N *et al. Metals-Open Access Metallurgy Journal*[J], 2020, 10(6): 702
- [34] Sawaff Z, Yahya Y, Kandemirli F *et al. Neuro Quantology*[J], 2020, 18(3): 37
- [35] Parizi F S, Mehrabi R, Karamooz-Ravari M R. *Journal of Engineering in Medicine*[J], 2019, 233(10): 1042
- [36] Loehr L R, Soliman E Z, Poon A K *et al. American Heart Journal*[J], 2019, 216: 1
- [37] Marattukalam J J, Balla V K, Das M *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2018, 744: 337
- [38] Velmurugan C, Senthikumar V, Kamala P S. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2019, 26(10): 1311
- [39] Marattukalam J J, Balla V K, Das M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 337
- [40] Ogawa C M, Faltin K, Maeda F A *et al. Microscopy Research and Technique*[J], 2020, 83(8): 928
- [41] Figueira N, Silva T M, Carmezim M J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(3): 921
- [42] Oliveira J P, Miranda R M, Fernandes F M B. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 412
- [43] Marattukalam J J, Singh A K, Datta S *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2015, 57: 309
- [44] Peng D, Runhua Y, Zheng Y *et al. Materials*[J], 2018, 11(5): 842
- [45] Zhang Yi(张怡), Wang Yu(王宇), Ye Jing(叶晶) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(3): 52
- [46] Racek J, Stora M, Petr Š *et al. Shape Memory & Superelasticity*[J], 2015, 1: 204
- [47] Hiřmanová K, Pilch J, Racek J *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23: 2650
- [48] Sedlář P, Frost M, Hiřmanová K *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23: 2591
- [49] Racek J, Ittner P, Heller L *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2: S965
- [50] Chan C W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 320: 574
- [51] Kang G, Song D. *Theoretical & Applied Mechanics Letters*[J], 2015, 5(6): 245
- [52] Salgado F. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11(11): 9 282
- [53] Simsek G M, Sayinbas Y K, Uysal M *et al. AIP Conference Proceedings*[J], 2019, 2146(1): 020 018
- [54] Alqarni N D, Wysocka J, El-Bagoury N *et al. RSC Advances*[J], 2018, 8(34): 19 289
- [55] Elahinia M, Moghaddam N S, Andani M T *et al. Progress in Materials Science*[J], 2016, 83: 630
- [56] Chen X, Liu K, Guo W *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2019, 25(8): 1 421
- [57] Deng Huaibo(邓怀波), Chen Yuhua(陈玉华), Li Shuhan(李树寒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4119
- [58] Wan C, Tan X P, Du Z *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 271: 152
- [59] Zhong K, Yong L, Jia A *et al. Materials*[J], 2018, 11(4): 519
- [60] Marattukalam J J, Singh A K, Datta S *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2015, 57: 309
- [61] Shao Honghong(邵红红), Chen Tingting(陈婷婷), Zhu Zihong(朱姿虹) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(1): 23
- [62] Zhao Wei(赵微), Zhang Jun(张钧), Sun Liting(孙丽婷) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2016, 53(6): 70
- [63] Wu Yanran(吴嫣然), Yang Luyi(杨陆一), Liu Jun(刘军) *et al. Journal of Jilin University, Medical Edition*(吉林大学学报, 医学版)[J], 2016, 42(3): 517
- [64] Wang H, Jürgensen J, Decker P *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 501: 144 338
- [65] Chembath M, Balaraju J N, Sujata M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 302: 302
- [66] Zhang K, Zhang H, Liu P *et al. Vacuum*[J], 2019, 161: 276
- [67] Wang X Y, Liu F, Song Y. *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 344: 288
- [68] Es-Souni M, Wassel E, Dietze M *et al. Materials & Design*[J], 2019, 182: 108 031

Recent Advances in Corrosion Research of Biomedical NiTi Shape Memory Alloy

Liu Ming¹, Li Jun², Zhang Yanxiao³, Xue Yuna⁴

(1. Center for Advancing Materials Performance from the Nanoscale (CAMP-Nano), School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

(3. Department of Orthodontic, Wuxi Hospital of Stomatology, Wuxi 214000, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Due to good corrosion resistance and mechanical properties, NiTi shape memory alloy (NiTi-SMA) has been widely used in oral and clinical medicine. However, the release of Ni²⁺ after NiTi-SMA corrosion can trigger cytotoxicity and allergic reactions. Improving the corrosion resistance of NiTi-SMA is one of the key technologies in biomedical materials field. In this paper, the corrosion status of NiTi-SMA commonly used in oral and clinical medicine in recent years was summarized. At the same time, the additive manufacturing and surface modification of NiTi-SMA technology was also reviewed in order to provide some guidance for the development of high performance anti-corrosion NiTi-SMA.

Key words: NiTi-SMA; biomedicine; corrosion; additive manufacturing; surface modification

Corresponding author: Liu Ming, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: liuming0313@xjtu.edu.cn