

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610124394.7

[51] Int. Cl.

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 1/08 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月25日

[11] 公开号 CN 101003868A

[22] 申请日 2006.12.25

[21] 申请号 200610124394.7

[71] 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路381号

[72] 发明人 张新平 张宇鹏 钟志源 朱剑豪

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 何淑珍

权利要求书2页 说明书8页 附图4页

[54] 发明名称

一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，该方法包括：(1)将纯钛粉和纯镍粉混合均匀；(2)按0~40%的重量比例，将造孔剂碳酸氢铵粉末与步骤(1)所得的混合料充分混合；(3)将步骤(2)所得粉末压制成原始孔隙率为30%~50%，并呈梯度孔隙率分布的样品坯料；(4)将坯料加热，使造孔剂碳酸氢铵分解而去除；(5)按梯级加热方式升温并保温，进行梯级烧结，制得具有梯度孔隙率的镍钛形状记忆合金。本发明工艺适应性好，工艺过程简单，有利于压坯成型；去除造孔剂的过程简单方便，无需高温；所制备产品的孔隙率高且孔隙率可控性好，可以得到不同孔隙特征及梯度孔隙率，并具有良好线性超弹性变形能力。

1、一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于包括如下步骤和工艺条件：

(1) 按照原子比为 50~51%、49~50%，将纯钛粉和纯镍粉混合均匀；

(2) 以重量百分比计，按 0~40%的比例，将造孔剂碳酸氢铵粉末与步骤(1)所得的混合料充分混合；

(3) 将步骤(2)所得粉末在室温下，按照径向梯级分层或轴向梯级分层压制原始孔隙率为 30%~50%；

(4) 将压制成的坯料放入惰性气体保护下的加热炉中预热 1~2 小时，控制温度至 200~300 度，使造孔剂碳酸氢铵分解而去除；

(5) 按梯级加热方式升温，梯级加热温度范围分别为：610~640 度为一级梯度温度范围；770~810 度为二级梯度温度范围；850~1050 度为三级梯度温度范围；将坯料以 60~70 度/分的速率加热至一级梯度温度范围，保温 3~5 分钟，然后以 20 度/分的速率加热至第二级梯度温度范围，保温 3~5 分钟；最后加热到第三级梯度温度范围保温 3~4 小时，制得具有梯度孔隙率的镍钛形状记忆合金。

2、根据权利要求 1 所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于所述步骤(1)的纯钛粉平均粉粒尺寸为 70 μm ，纯镍粉平均粉粒尺寸为 61 μm 。

3、根据权利要求 1 所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于所述步骤(2)所述的造孔剂碳酸氢铵的平均粉粒尺寸为 250 μm 。

4、根据权利要求 1 所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于所述步骤(4)的惰性气体为氩气，其纯度高于 99.99%。

5、根据权利要求 1 所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于所述加热炉为热等静压烧结炉或电加热烧结炉。

6、根据权利要求 1 所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于所述步骤(3)是将步骤(2)所得粉末在室温下按照以下三种方法制坯：(a) 在轴向使 0~40wt.%不同造孔剂含量的原料粉末呈梯度分布；(b) 在径向使 0~wt.40%不同造孔剂含量的原料粉末呈梯度分布；(c) 同一造孔剂含量的粉末分别各自制坯；其中步骤(a)和(b)分别用来制备梯度孔隙率样品，

步骤(c)用来制备均匀孔隙率样品,孔隙特征和孔隙率由造孔剂形态和含量决定。

7、根据权利要求1所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法,其特征在于所述步骤(5)的梯级加热方式升温是指以70°C/min的加热速度加热至610°C左右后,保温5分钟,再以20°C/min的加热速度加热到800°C后保温5分钟,最后以70°C/min速度升温至900°C并保温3小时。

8、根据权利要求1所述的一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法,其特征在于所述步骤(5)的梯级加热方式升温是指以60°C/min的加热速度加热至630°C并保温5分钟,再以20°C/min的加热速度加热到760°C后保温5分钟,最后以60°C/min升温至850°C后保温3小时。

9、根据权利要求1所述的一种具有高孔隙率、大孔隙尺寸镍钛形状记忆合金的制备方法,其特征在于所述步骤(5)的梯级加热方式升温是指以65°C/min的加热速度将其加热至640°C左右后,保温5分钟,再以20°C/min的加热速度加热到780°C后保温5分钟,最后以60°C/min速度升温至900°C并保温4小时。

10、根据权利要求1所述的一种具有低孔隙率、小孔隙尺寸镍钛形状记忆合金的制备方法,其特征在于所述步骤(5)的梯级加热方式升温是指在50MPa热压力下,以60°C/min的加热速度将其加热至620°C左右后,保温5分钟,再以20°C/min的加热速度加热到770°C后保温5分钟,最后以70°C/min速度升温至1050°C并保温3小时。

一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法

技术领域

本发明涉及多孔镍钛形状记忆合金领域，特别是涉及具有梯度孔隙率及多种孔隙特征多孔镍钛形状记忆合金的制备方法。

背景技术

现代生活中，人体硬组织（股骨、牙齿、关节、脊椎骨等）损伤是体力劳动者、运动从业者、各种事故以及中老年人的常见问题。目前主要的医治手段是植入人工的生物医学材料来替换或修补受损的人体组织，从而达到治疗和功能恢复的目的。所以，研制适合植入人体的生物医学材料具有十分重要的意义。

致密的镍钛形状记忆合金具有很好的生物相容性。其形状记忆效应和超弹性，使其作为生物医学材料具有独特的优势。目前，致密镍钛形状记忆合金已经被作为生物医学材料应用在牙科、骨科、心血管系统、泌尿系统等医学领域。但是，致密镍钛形状记忆合金（以及其它医用钛合金、不锈钢等）的力学性能包括弹性模量都大大高于人体硬组织的相应指标，由于人体承重时应力集中作用于植入材料上，易产生“应力屏蔽效应”，从而会造成植入材料邻近区域的骨质疏松、骨头坏死等问题，这给患者造成了很大的痛苦；另外，致密镍钛形状记忆合金刚性而致密的表面也不利于人体组织与其形成生物整合，长期来看，也会成为问题隐患。针对这些问题，人们发展了多孔镍钛形状记忆合金，并在近年来成为该领域研究的一个热点。

多孔镍钛形状记忆合金独特的多孔结构，使其力学性能和弹性模量与人体组织更为接近；而且，通过对其孔隙率和孔隙特征的调节可以改变其力学性能和相变特性，从而满足其不同条件下的使用要求。此外，研究表明人体组织能够长入表面孔洞尺寸为100~600微米的多孔镍钛形状记忆合金中，这可以提高人体组织与植入材料之间的结合强度，进而提高其生物力学性能。不过，适合生物医学用多孔镍钛形状记忆合金的制备仍然有很多问题亟待解决；概括来说，这些问题主要集中在制备样品性能的可控性和工艺的稳定性方面。

制备多孔金属和合金的方法主要有：熔体铸造法、金属沉积法及粉末冶金法。虽然熔体铸造法制备多孔铝、铅、锌、铜以及合金等材料时已经很成功，但是由于 NiTi 合金具有较高的熔点（1310 °C）和相对较高的密度（6.45 g/cm³），采用这种制备工艺则很困难。另外，熔体铸造工艺很难制备出组织和性能理想的多孔镍钛合金，其中一个重要原因是 NiTi 合金熔体较高的反应性常常导致偏析缺陷产生，进而影响多孔 NiTi 合金的功能性和力学性能。因此，目前比较可行的工艺是粉末冶金法。即利用单元 Ni、Ti 金属粉或 NiTi 预合金粉进行粉末冶金烧结，其中常用的方法是：常规烧结法（Conventional Sintering, 简称 CS）、自蔓延高温合成法（Self-propagation High-temperature Synthesis, 简称 SHS）、热等静压烧结法（Hot Isostatic Pressing, 简称 HIP）以及闪光等离子烧结法（Sparking Plasma Sintering, 简称 SPS）。

常规烧结工艺是将 Ti、Ni 粉末混合压制成型后在高温下进行长时间烧结；其优点是工艺简单、反应过程容易控制、合金成分均匀化程度高、成品率高；缺点是烧结时间长，多孔材料孔隙率低（<45%）、孔隙尺寸小、孔隙形状不规则。自蔓延高温合成工艺实际上是称燃烧合成，它可以按燃烧的方式分为层燃模式和热爆模式两种。前者是在一定的温度下借助外部能量点燃坯料使反应从一端向另一端自蔓延传播；后者则是通过控制加热速率，以较快的加热速率将样品加热到很高的温度使坯料自发发生由外向内的反应。层燃模式通常可以得到三维连通的多孔 NiTi 合金，而且孔隙率可以通过改变预热的温度在较大的范围之内调整(30%~70%)。其主要优点是工艺简单、制备时间短、节能；但明显不足是反应过程难以控制、孔隙具有偏向性、材料较脆（这一缺点对生物医用材料应用的安全性和可靠性来说是致命的），而且材料成分和性能易受粉料规格、生坯状态和工艺参数的影响而不易均匀化。热爆模式多用来制备致密的 NiTi 形状记忆合金，可得到与常规熔铸法相当甚至更好的产品。不过，近来的研究表明，如果将加热速度控制在合理的门槛值以内并辅以对冷压力和预热时间的调整，也可以制备出较高孔隙率的多孔 NiTi 合金。这种方法冶金反应彻底、产品的杂质相比较少，可提高合金的性能；但对热爆工艺和烧结后续热处理工艺的要求较严格，因而这种方法的应用不多。热等静压烧结法制备的多孔 TiNi 形状记忆合金具有目前来说最好的综合性能，但仍与生物医学应用的要求有一定差距；

例如，在医学应用中多孔 TiNi 形状记忆合金的超弹性极为重要，但是目前报道的结果都不能令人满意，与致密 TiNi 形状记忆合金的超弹性能力还有差距；再就是，当材料的力学性能满足要求时，而微孔结构形态则并不理想、孔隙尺寸及分布特征还难以精确地控制，而且微孔的空间结构也与真实骨结构有一定差别；另外就是制备工艺的稳定性还不好。

总体来说，现有技术存在三方面不足：一是所制备样品的孔隙率的可控性不高；二是很难得到大尺寸孔隙结构、孔隙分布均匀、高孔隙率的多孔镍钛合金；三是单一孔隙特征的多孔镍钛合金构件的力学性能和结构特点与人体硬组织存在较大差异。具体来说，传统的粉末烧结法和 HIP 方法所得到的样品的孔隙率偏小，而且孔隙特征难以控制；而自蔓延法的孔隙率较大，但反应剧烈，孔隙存在严重的各向异性。

发明内容

本发明的目的是针对粉末冶金法制备多孔镍钛合金三个不足的方面，提供一种孔隙特征和孔隙率可控、孔隙分布均匀、高孔隙率的多孔镍钛形状记忆合金的制备方法。

本发明的目的通过如下技术方案实现。

一种具有梯度孔隙率镍钛形状记忆合金的制备方法，其特征在于包括如下步骤和工艺条件：

(1) 按照原子比为 50~51%：49~50%，将纯钛粉和纯镍粉混合均匀；

(2) 以重量百分比计，按 0~40%的比例，将造孔剂碳酸氢铵粉末与步骤

(1) 所得的混合料充分混合；

(3) 将步骤 (2) 所得粉末在室温下，按照径向梯级分层和轴向梯级分层压制原始孔隙率为 30%~50%，并呈梯度孔隙率分布的样品坯料；

(4) 将压制成的坯料放入惰性气体保护下的加热炉中预热 1~2 小时，控制温度至 200~300 度，使造孔剂碳酸氢铵分解而去除；

(5) 按梯级加热方式升温，梯级加热温度范围分别为：610~640 度为一级梯度温度范围；770~810 度为二级梯度温度范围；850~1050 度为三级梯度温度范围；将坯料以 60~70 度/分的速率加热至一级梯度温度范围，保温 3~5 分

钟，然后以 20 度/分的速率加热至第二级梯度温度范围，保温 3~5 分钟；最后加热到第三级梯度温度范围保温 3~4 小时，制得具有梯度孔隙率的镍钛形状记忆合金。

所述步骤 (3) 是将步骤 (2) 所得粉末在室温下按照以下三种方法制坯：(a) 在轴向使不同造孔剂含量 (0~40wt.%) 的原料粉末呈梯度分布；(b) 在径向使不同造孔剂含量 (0~wt.40%) 的原料粉末呈梯度分布；(c) 同一造孔剂含量的粉末分别各自制坯。其中步骤 (a) 和 (b) 分别用来制备梯度孔隙率样品，步骤 (c) 用来制备均匀孔隙率样品，孔隙特征和孔隙率由造孔剂形态和含量决定。最终用模具将它们压制成为原始孔隙率为 30%~50% 的坯料。

本发明上述方法可以得到梯度孔隙率分布及不同孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金，孔隙率范围为 30~75%，孔的平均尺寸大小可根据不同预处理工艺在 50~500 μm 之间变化，开孔度可达 90%，相变特征和温度可按具体使用要求进行调整，以适合不同条件下人体硬组织修复和植入的需要。

本发明原理：首先利用固态的造孔剂颗粒在冷压坯中预制孔隙，然后利用 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$ 分解反应来完全去除造孔物质；再结合 $\text{Ni} + \text{Ti} \rightarrow \text{NiTi}$ 的放热反应来制备孔隙可控性好的多孔镍钛合金。造孔剂分解后的产物均属对最终产物 NiTi 影响很小的气体，在镍钛冶金反应之前已除去；已经证实造孔剂分解产物对产品性能影响很小，只在产物表面发现了极微量的 TiN 生成（对镍钛合金进行表面改性以减少 Ni 离子溶出，也常在表面通过注入等方法生成 TiN 层），这来源于高温下残留的极微量氨气与 NiTi 的作用，实验证实材料的相关性能并无改变。

相对于现有技术，本发明具有如下优点：

1) 本发明所制备产品的孔隙率高且孔隙率可控性好。根据本方法，孔隙率可以通过控制造孔剂（低温可分解）的加入量来控制，最终可以得到孔隙率达 75% 的多孔镍钛形状记忆合金样品。

2) 可以得到不同孔隙特征及梯度孔隙率特征的产品。本方法既可以通过改变造孔剂粉末颗粒形态来调整孔隙特征，也可以通过控制造孔剂在坯料中的分布制备出梯度孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金。

3) 工艺适应性好。本方法既可以采用热等静压烧结方式，也可以采用普通

的粉末烧结辅以梯级加热反应方式，制备出理想的多孔镍钛形状记忆合金，从而克服单独采用热等静压烧结或粉末烧结工艺时存在的样品孔隙率不足、孔隙尺寸不够大的问题。

4) 工艺过程简单。本方法有利于压坯成型，去除造孔剂的过程简单方便，无需特别高的反应温度。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的轴向孔隙呈梯度分布的多孔镍钛形状记忆合金扫描电镜图。

图 2-1 为实施例 2 园棒型多孔镍钛形状记忆合金样品孔隙率沿径向呈大小两层分布扫描电镜图。

图 2-2 为实施例 2 具有径向梯度孔隙的园棒型多孔镍钛合金样品受压时呈现良好的超弹性图。

图 3-1 为实施例 3 制备的大孔隙特征样品截面的金相图。

图 3-2 为实施例 1、3、4 制备样品的 X 射线衍射图谱。

图 3-3 为实施例 3 制备的 $Ti_{49}Ni_{51}$ 大孔隙特征样品的差示扫描量热图。

图 4-1 为实施例 4 制备的小孔隙特征样品截面的金相图。

图 4-2 为实施例 4 制备的 $Ti_{49.2}Ni_{51.8}$ 小孔隙特征样品的差示扫描量热图。

具体实施方式

为更好理解本发明，下面结合附图和实施例对本发明做进一步地详细说明，但是本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

实施例 1

制备园棒型轴向孔隙梯度分布的多孔镍钛形状记忆合金：

用纯钛粉（平均粉粒尺寸为 70 微米）和纯镍粉（平均粉粒尺寸为 61 微米）按照等原子比的钛和镍配料充分混合 20 小时后得到原料粉末 A。然后，按 10 wt.%、20 wt.%、30 wt.% 的配比将造孔剂碳酸氢铵（ NH_4HCO_3 ，平均粉粒尺寸为 $250\ \mu m$ ）加入 A 中配制成粉末 B、粉末 C、粉末 D 三种粉末。分别将粉末 B、粉末 C、粉末 D 进行 3 小时混合后，与 A 各自分别放置。用模具将其按照粉末 A→粉末 B→粉末 C→粉末 D 顺序分四层压制直径为 16 毫米、长度为 24 毫

米、孔隙率为 40% 的坯料，然后放入电加热管式炉中在纯度高于 99.99% 的氩气保护下加热到 200℃ 并保温 2 小时，目的是去除造孔剂并活化坯料。然后以 70℃/min 的加热速率将其加热至 610℃ 后，保温 5 分钟，再以 20℃/min 的加热速率加热到 800℃ 后保温 5 分钟，最后以 70℃/min 的加热速率升温至 900℃ 并保温 3 小时后，最终合成了孔隙率沿轴向呈梯度分布的多孔镍钛形状记忆合金。

图 1 为本实施例制备的轴向孔隙呈梯度分布的多孔镍钛形状记忆合金扫描电镜图。如图 1 所示，本实施例所制备的产品孔隙率分为四层沿轴向分布。从左到右各层的孔隙率分别为 25.5%、30.7%、44.2% 和 61.3%。左面两层的孔隙的开孔率分别为 30.4% 和 40.2%；右面两层的开孔率分别为 64.3% 和 75.6%（从左到右看）。

实施例 2

制备园棒型径向梯度孔隙率、具有良好线性超弹性的多孔镍钛形状记忆合金样品：

用纯钛粉（平均粉粒尺寸为 70 μm ）和纯镍粉（平均粉粒尺寸为 61 μm ）按照原子比 49% 的钛和原子比 51 % 的镍充分混合 20 小时后得到原料粉末 A。再取部分 A 粉末加入 30 wt.% 的 NH_4HCO_3 （平均粉粒尺寸为 250 μm ），混合 3 小时得到粉末 B。此时将 A、B 按照内外两层加入模具并压制成直径为 12 毫米、长度为 18 毫米、孔隙率为 40% 的粗坯。然后放入电加热炉中在纯度高于 99.99% 的氩气保护下加热到 250℃ 并保温 1 小时 30 分钟，以去除造孔剂并活化坯料。然后以 60℃/分的加热速率将其加热至 630℃ 左右后，保温 5 分钟，再以 20℃/分的加热速率加热到 760℃ 后保温 5 分钟，最后以 70℃/分的加热速率升温至 850℃ 并保温 3 小时后，最终合成了孔隙率在径向呈梯度分布的多孔镍钛形状记忆合金。

所制备的样品如图 2-1 所示，内层孔隙率为 19.5%，外层孔隙率为 60.9%。样品整体具有良好的力学性能。如图 2-2 所示（注：实验方法依照 ASTM E9-89a 进行），线性超弹性变形能力大于 4%。该样品外层拥有较高的孔隙率，可以保证材料植入生物体后组织细胞的向内生长要求，能有效提高植入材料的生物力学相容性、改善力学性能匹配；该样品内层较低的孔隙率保证了植入材料具有

足够的力学性能和超弹性。

实施例 3

制备高孔隙率、大孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金样品：

用纯钛粉（平均粉粒尺寸为 $70\ \mu\text{m}$ ）和纯镍粉（平均粉粒尺寸为 $61\ \mu\text{m}$ ）按照原子比 49.%的钛比 51%的镍配料充分混合 20 小时后，加入 40 wt.%的造孔剂 NH_4HCO_3 （平均粉粒尺寸为 $250\ \mu\text{m}$ ），继续混合 3 小时。用 100 MPa 的压力在室温下将混好的粉末压制成为直径为 16 毫米、长度为 24 毫米、孔隙率为 30%的坯料。然后在纯度高于 99.99%的氩气保护下，置于电加热炉中加热至 300°C 并保温 1 小时，去除造孔剂。再以 $65^\circ\text{C}/\text{分}$ 的加热速率将样品加热至 640°C 并保温 5 分钟，然后以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的加热速率加热到 780°C 并保温 5 分钟，最后以 $60^\circ\text{C}/\text{分}$ 的加热速率升温至 900°C 后保温 4 小时，最终得到高孔隙率、大孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金。

如图 3-1 所示，所制备的具有高孔隙率、大孔隙特征样品截面的金相形貌，其孔隙率可达 67.6%，平均孔隙尺寸 $467\ \mu\text{m}$ ，开孔率达到 90.5%。所制备多孔合金样品的 X 射线衍射图谱如图 3-2 中曲线 4 所示（图中曲线 1、2、3、4 分别对应孔隙率为 32.3%、44.2%、61.3%、67.6%的样品）；衍射分析结果表明，合金主要成份为 NiTi 相。所制备样品的差示扫描量热图 3-3 所示，图中 P_m 代表马氏体转变和其逆转变， P_r 代表 R 相转变和其逆转变， P_{m_v} 代表马氏体和其变体之间的转变。图中结果表明，样品在降温 and 升温过程中发生了三个对应的相变（即 R 相变、马氏体相变和马氏体与其变体之间的转变）及其逆相变过程；可以看出在室温时该样品相介于 R 相和马氏体相之间；此时材料内部大量的相界面使 NiTi 合金具有很好的阻尼性能，同时样品所具有的高孔隙率对阻尼也会有附加贡献；所以，该样品也适合作为吸震、减震的高阻尼材料。

实施例 4

制备低孔隙率、小孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金样品：

用纯钛粉（平均粉粒尺寸为 $70\ \mu\text{m}$ ）和纯镍粉（平均粉粒尺寸为 $61\ \mu\text{m}$ ）按照原子比 49.2 %的钛和 50.8%的镍充分混合 20 小时。然后在模具中压制成为直径为 16 毫米、长度为 24 毫米、孔隙率为 50%的粗坯（这里不用造孔剂）。然后置

于热等静压（HIP）炉中抽真空，而后向炉中充以纯度高于 99.99%的氩气使氩气压力达到 20 MPa；以 60℃/分的加热速率加热至 620℃保温 5 分钟，再以 20℃/分的加热速率加热到 770℃保温 5 分钟，同时将氩气压力调节到 50 MPa，再以 70℃/分的加热速率加热到 1050℃并调节氩气压力使之保持在 50 MPa，最后保温 3 小时可以得到低孔隙率、小孔隙特征的多孔镍钛形状记忆合金。

所制备的具有低孔隙率、小孔隙特征样品截面的金相形貌如图 4-1 所示。所制备的样品的孔隙率为 32.3%，平均孔隙尺寸 54 μm ，开孔度 40.5%。所制备的多孔合金样品的 X 射线衍射图谱图 3-2 中曲线 1，可见合金主要成分为 NiTi 相。所制备样品的差示扫描量热图见图 4-2。图中 P_m 代表马氏体转变和其逆转变； P_r 代表 R 相转变和其逆转变。图中结果表明，样品在降温时先发生 R 相变，然后才发生马氏体相变，而在升温时则直接发生马氏体逆转变，不发生 R 相变；可以看出，样品在人体体温附近（36~37℃）时为奥氏体相，这保证了样品的超弹性，可以发挥其作为生物医学材料时可以承受更大变形的优势。



图 1

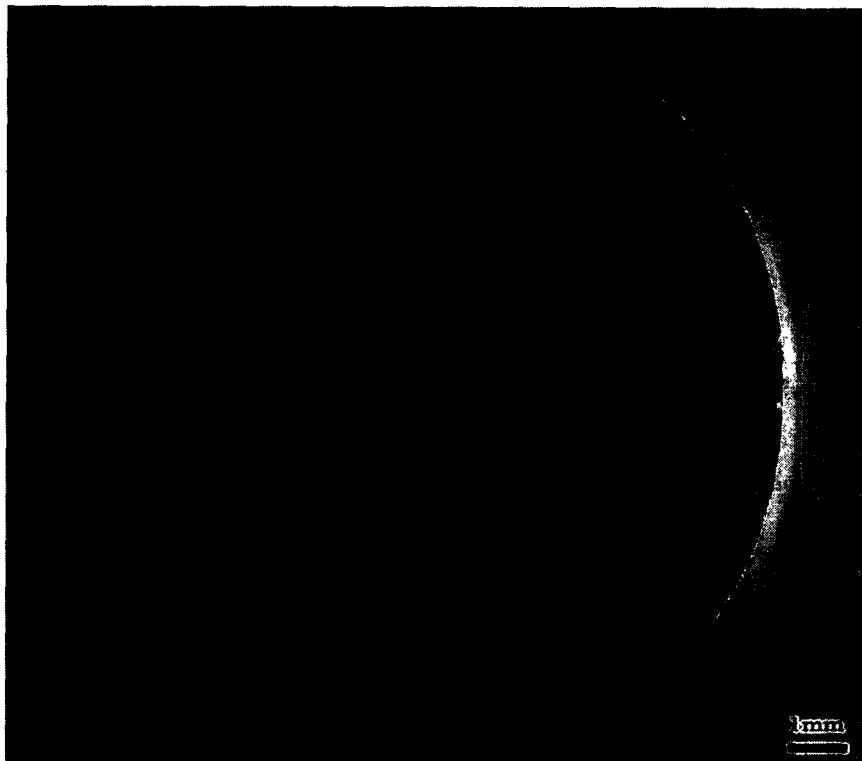


图 2-1

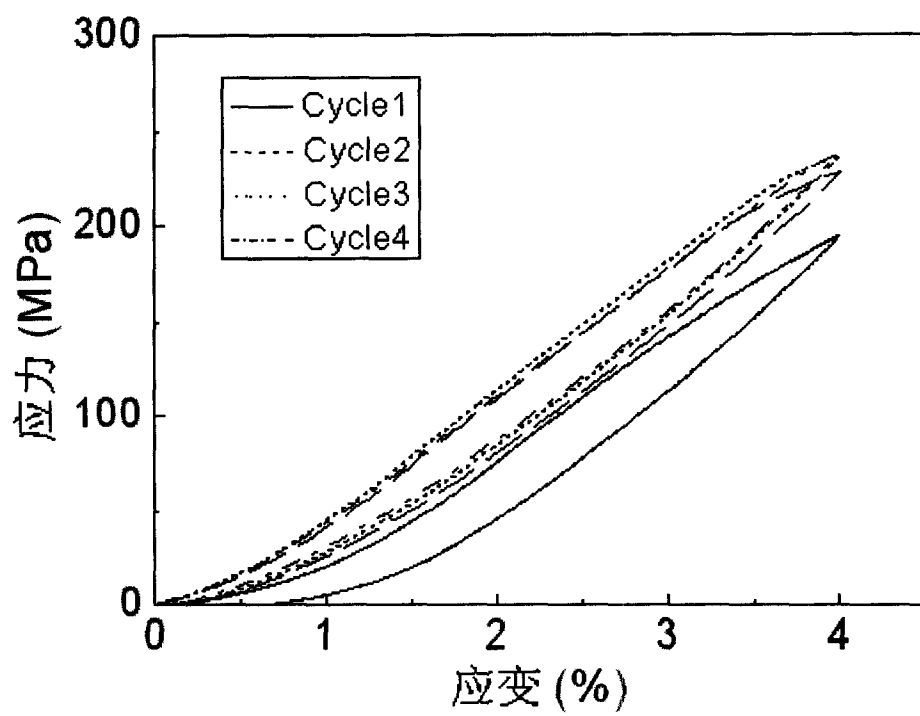


图 2-2

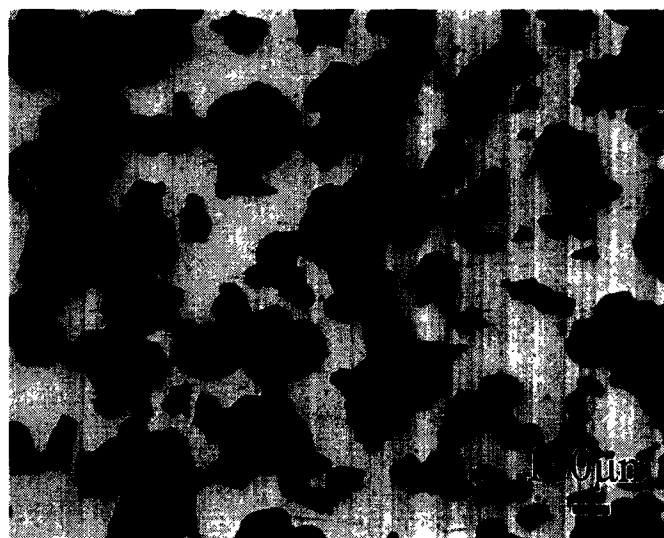


图 3-1

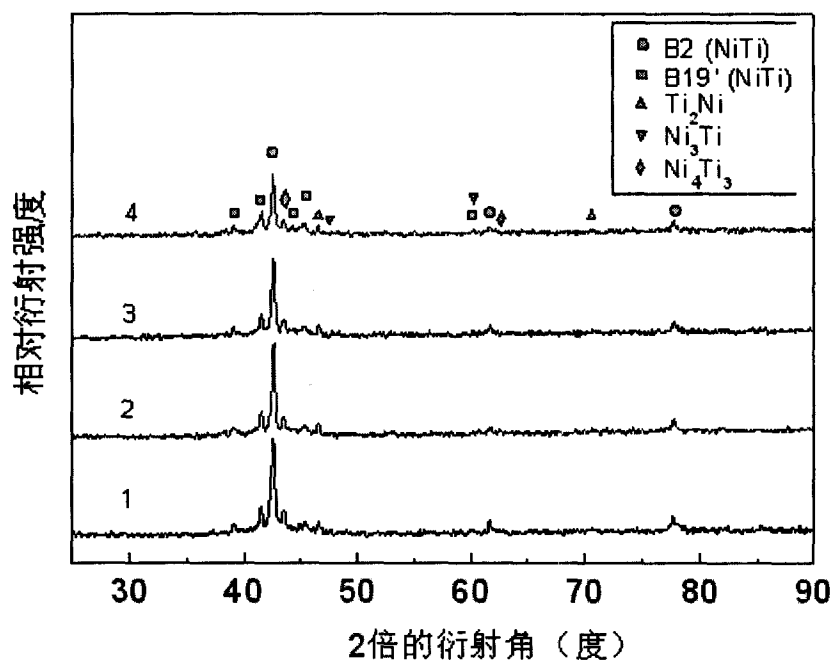


图 3-2

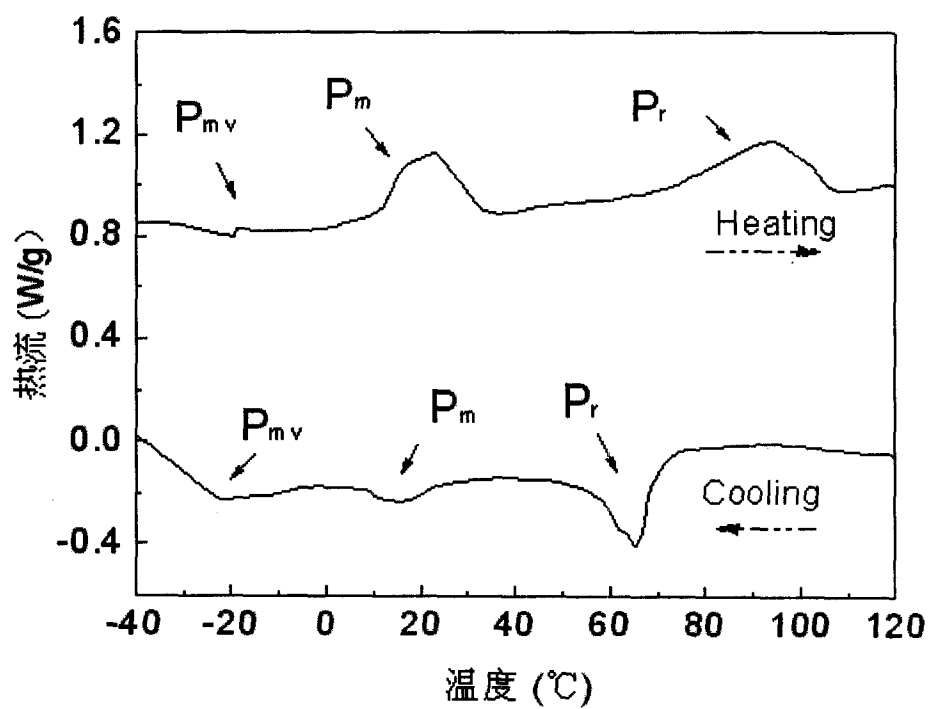


图 3-3

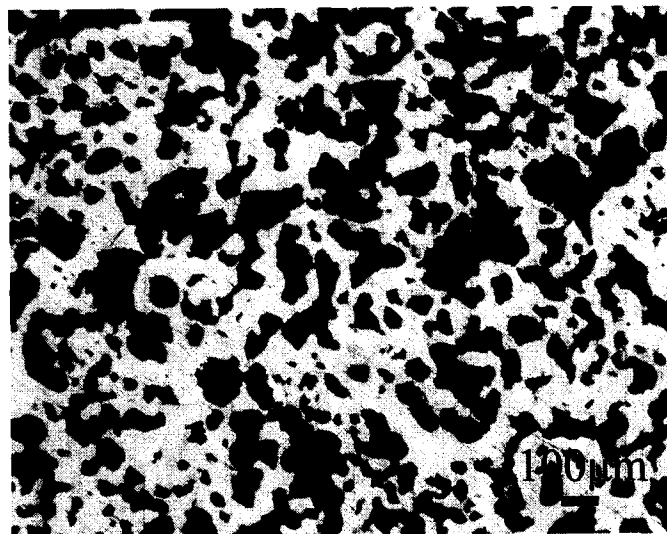


图 4-1

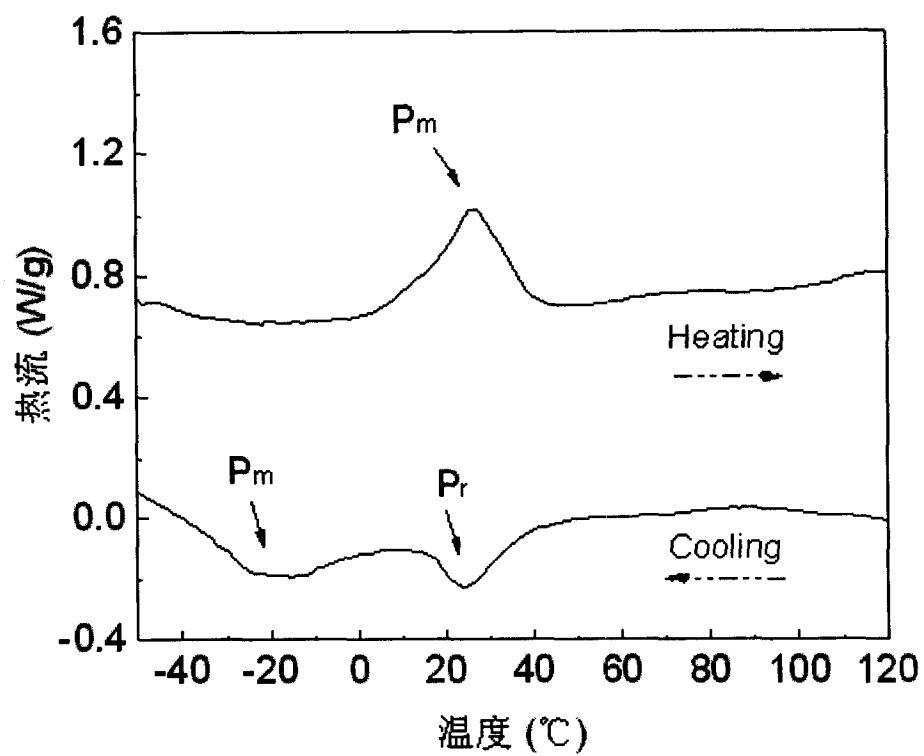


图 4-2