

生物医用多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的 研究进展

李丙运 戎利建 李依依

(中国科学院金属研究所)

V.E.Gjunter

(医用材料与形状记忆植入物研究所, 俄罗斯托姆斯克市, 634034)

摘 要 综述了多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的发展历史、制备技术、生物相容性、力学性能及其应用等方面的研究进展。一种用于人体硬组织修复和替换的新型生物医用材料—多孔 Ti-Ni 形状记忆合金, 由于其多孔结构及独特的形状记忆与伪弹性、优良生物相容性和力学性能等特点, 伴随其制备工艺的改进, 已经引起世界各国科学家的极大关注。

关键词 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金 自蔓延高温合成 生物材料

分类号 TB381

文章编号 1005-3093(2000)06-0561-07

DEVELOPMENT OF BIOMEDICAL POROUS TI-NI SHAPE MEMORY ALLOYS

LI Bingyun RONG Lijian* LI Yiyi

(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

V.E.Gjunter

(*Institute of Medical Materials and Shape Memory Implants, Tomsk 634034, Russia*)

ABSTRACT As a new kind of biomedical material for human hard tissue repair and replacement, porous NiTi shape memory alloy (SMA) has arisen great concern due to its special superelasticity, excellent biocompatibility, good mechanical property and unique porous structure. In this paper, the development history, fabrication technique, biocompatibility, mechanical property and application of porous NiTi SMA have been reviewed. The characterization of elemental powder sintering, pre-alloyed powder sintering and self-propagating high-temperature synthesis for the fabrication of porous NiTi alloy has been compared. It is indicated that mechanical property of porous NiTi SMA is dependent on its porosity and distribution of pores. Also, porosity and heat treatment have great effect on shape

2000年3月7日收到初稿; 2000年7月5日收到修改稿。

本文联系人: 戎利建, 沈阳市 110015, 中国科学院金属研究所

* To whom correspondence should be addressed .

memory effect and superelasticity of porous NiTi SMA. The porous NiTi SMA has not only similar biocompatibility to that of bulk NiTi SMA, but also its porous structure favors ingrowth of bone tissue, which indicates that porous NiTi SMA is ideal material for human hard tissue repair and replacement. In Russia and other countries, porous NiTi SMA has been successfully used in orthopedics, cardiovascular surgery and other medical fields. With the improvement of fabrication technique, there should be a promising prospect for porous NiTi SMA.

KEY WORDS porous Ti-Ni shape memory alloys, self-propagating high-temperature synthesis, biomaterial

1963年 Buehler 等首次发现某些合金具有形状记忆性能,从此形状记忆合金 (Shape Memory Alloy), 尤其 Ti-Ni 形状记忆合金的研究和应用引起了人们极大的关注. 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金研究大约始于 1969 年^[1], 直到 70 年代末期才开始对其晶体结构、相组成、机械性能和形状记忆参数等进行较为广泛的研究.

研究发现, 自然界的承力构件 (如骨头、树木等) 都是多孔的, 这些多孔材料在强度、刚度及重量分布等方面具有最合理的组合. 而且这些生物体的变形行为与普通材料不同, 它们具有高的可恢复应变 ($\geq 2\%$), 在金属材料中只有形状记忆合金的超弹性与之相似. 因此, 从力学相容性等角度出发, 由于其多孔结构和独特的超弹性能, 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金在骨替换材料方面显示出很大的优越性. 全世界生物材料产业在硬组织替换和修复方面的年产值达 23 亿美元, 并且其应用需求以每年 7%~12% 的增长速率增长^[2]. 因此, 作为骨、关节和牙根等承力植入材料的修复和替换材料, 多孔 Ti-Ni 合金具有广阔的应用前景. 目前, 俄罗斯、乌克兰已广泛地将多孔 Ti-Ni 医用形状记忆合金应用于牙根种植和骨的替换 (如齿根假体、脊椎替换件). 加拿大、日本、德国、韩国和印度等正在努力加强这方面的合作与研究. 中国科学院金属研究所自 1995 年以来, 率先在国内开展了生物医用多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的研究, 并已成功研制出多孔 Ti-Ni 形状记忆合金.

1 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的制备

制备多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的方法有多种, 目前主要采用粉末冶金方法, 包括元素粉末混合烧结法^[3~6]、(预)合金粉烧结法^[7,8]和自蔓延高温合成法等^[4,9~11]. 这些方法具有粉末冶金方法的一般特点, 克服了传统熔铸方法易产生严重偏析的现象, 使合金成分更趋均匀. 同时, 可制备形状复杂、加工困难的元件, 减少加工程序, 获得近终形产品.

1.1 元素粉末混合烧结制备 Ti-Ni 形状记忆合金

研究表明^[4,12], Ti、Ni 粉末混合体进行冷/热成型后烧结, 可制备形状记忆效应优良的多孔 Ti-Ni 合金. 若采用羰基 Ni 粉, 则可进一步提高合金的强度和记忆性能. 通过添加 TiH_2 取代 Ti 可提高合金中的孔隙分布均匀性, 减小烧结过程中生坯尺寸变化出现的各向异性, 改善合金的记忆性能, 制得孔隙度范围在 30%~40%(体积分数)、孔隙小于 $100\mu\text{m}$ 、开孔率在 95% 以上的多孔 Ti-Ni 合金^[3].

与机械合金化粉末相比, Ti、Ni 混合粉的硬度低得多, 在同样的压制条件下, 可以获得较高的密度. 如在 774MPa 的压力下, 机械合金化粉末压结体的密度为理论密度的 66%, 而 Ti、Ni 粉末混合压结体的密度则为理论密度的 81%.

1.2 (预)合金粉烧结制备多孔 Ti-Ni 形状记忆合金

预合金化技术可以显著提高粉末冶金产品的机械性能。目前制备(预)合金粉的方法主要有以下三种: 氢化研磨制粉法、快速凝固及机械合金化。

氢化法制备预合金粉是将合金锭经过“氢化-粉碎-脱氢”工艺制备粉末, 所制得的粉末形状不规则, 含氧量比原材料增加。同时, 在制备过程中粉末不可避免地会被污染。因此, 该工艺还有待于进一步完善。一般, 采用氢化法制备预合金粉的成本较高, 而采用直接从熔融合金快速凝固制取预合金粉的方法则能缩短制备过程, 降低成本, 同时获得细晶粒预合金粉, 有利于改善最终产品的力学性能^[8]。这种方法包括通常的雾化工艺及在此基础上发展的一些新工艺, 如旋转电极工艺、真空雾化制粉工艺、电子束旋转圆盘工艺等。使用这种方法制备的预合金粉经过随后的烧结可获得孔隙度高达 57% 的多孔 Ti-Ni 形状记忆合金。近年来发展的机械合金化是一种合成材料新技术。它是将 Ti、Ni 元素混合粉末高能球磨, 得到非晶态合金, 再经过长时间球磨, 非晶体产生晶化, 得到晶化产物为 TiNi、Ti₂Ni、TiNi₃ 等金属间化合物的混合物^[13]。之后经过一定的热处理, 如成型、烧结可获得多孔 Ti-Ni 形状记忆合金。用这种方法可以在常温下制得非晶粉末, 同时可扩大形成非晶的成分范围, 制备出用急冷法无法得到的非晶合金。通常, 机械合金化粉末的硬度很高, 在给定条件下压缩, 获得较低的密度。另外, 机械合金化还有在球磨过程中容易使粉末氧化和吸附杂质, 并受到球磨罐和磨球的污染等缺点。

与元素粉末混合烧结法相比, (预)合金粉的烧结需要更高的烧结温度。这是因为在同样烧结条件下, 对于(预)合金粉而言, 烧结过程中的驱动力除外部提供的能量外, 还包括粉末颗粒表面能的减少、预热过程中储存的热能以及反应生成热等, Ti、Ni 粉末混合烧结还存在合金化放热驱动力。分析表明^[14], 合金化放出的热量比减少的表面能大 4 个数量级, 因此 Ti、Ni 粉末混合烧结在相对较低的温度下(如 1173K)即可进行, 而(预)合金粉的烧结则需要较高的烧结温度(1323K 以上)。

(预)合金粉末压结体在烧结过程中逐渐致密化, 而元素粉末混合体在烧结过程中体积往往发生膨胀, 孔隙增加。这主要是在元素粉末混合体烧结过程中, 由于 Ti、Ni 元素相互扩散速度不同而产生 Kirkendall 微孔。同时, 在达到一定温度(1215K)时, 由于微区内成分不均匀形成微量具有共晶成分的过渡液相(Ti-24.5%Ni, 原子分数), 也会生成孔隙。

1.3 自蔓延高温合成多孔 Ti-Ni 形状记忆合金

自蔓延高温合成是近 30 年发展起来的制取材料特别是陶瓷、复合材料和金属间化合物的新方法, 它是在一定的温度下和一定的气氛中点燃粉末压坯使之产生化学反应, 反应放出的热量使邻近粉末坯层温度骤然升高而引发新的化学反应, 这些化学反应以燃烧波的形式蔓延通过整个粉末压坯而生成新物质的过程。自蔓延高温合成有两种燃烧方式, 即热爆模式^[10,11,15~17]与燃烧模式^[9,18]。热爆模式即把原料压坯加热至较高的温度自发生火, 整个压坯自外向内发生反应; 燃烧模式则是将原料压坯预热到一定温度后用外部能源点火, 使反应由压坯的一端自发蔓延到另一端。用热爆模式可获得致密的铸态 Ti-Ni 合金锭, 用燃烧模式则可制取多孔 Ti-Ni 合金, 之后经过一定的热处理表现出形状记忆效应, 同时具有较好的形状恢复力^[15]。实验发现, 采用燃烧模式时必须将粉末体预热到 423K 以上, 后继反应才能自行维持下去。同时, 采用这种模式其燃烧温度 T_c 约为 1513K, 稍低于 Ti-Ni 化合物的熔点。

自蔓延高温合成的多孔 Ti-Ni 合金均包含 TiNi 相和 Ti₂Ni 相^[4], 其中 Ti₂Ni 相偏聚在晶界上, 随着自蔓延高温合成起始温度的提高, Ti₂Ni 相减少, 材料强度提高。同时, 自蔓延高温合

成温度高, 反应物所吸附的气体和挥发出的杂质剧烈膨胀逸出, 这样既能纯化产物, 又能提高其孔隙度和开孔率, 孔隙度高达 70%, 孔洞尺寸约为 $400\mu\text{m}$, 孔隙呈三维网络状分布 (图 1).

采用元素粉末混合烧结制备 Ti-Ni 合金的孔隙度及孔隙尺寸较小, 而采用自蔓延高温合成的燃烧模式则可制备高孔隙度、较大孔隙的多孔 Ti-Ni 合金. 而且采用后者可制备大尺寸试样, 同时具有节能省时、投资少、产品纯度高等优点. 因此, 越来越多的人开始采用自蔓延高温合成方法制备多孔 Ti-Ni 形状记忆合金.

2 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的性能

在所有形状记忆合金中, Ti-Ni 合金是最有应用前景的, 它具有许多优越的性能, 如好的抗蚀性能、抗疲劳性能和生物相容性等. 表 1 列出了块体 Ti-Ni 合金与多孔 Ti-Ni 合金的机械性能和形状记忆参数. 可见, 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金具有高的恢复应力、优良的机械性能 (塑性、抗拉强度) 和形状记忆性能.

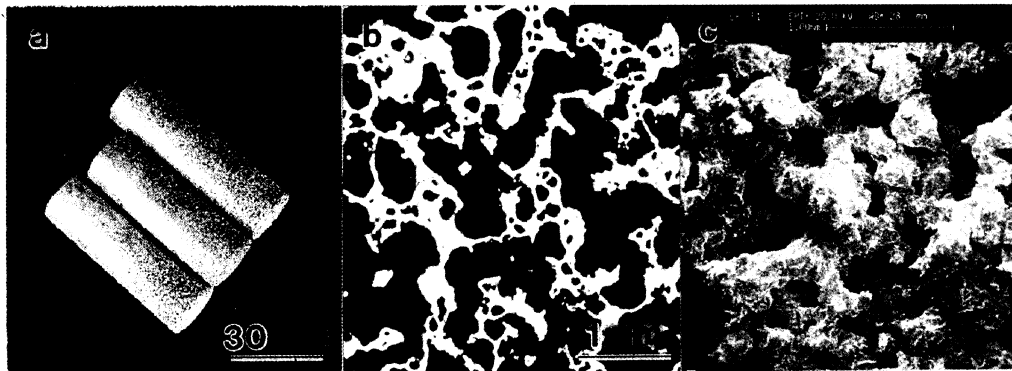


图 1 自蔓延高温合成多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的宏观形貌及孔隙分布⁹

Fig.1 Macro-morphology and pore distribution of porous Ti-Ni SMAs produced by SHS⁹
(a) macro-morphology (b) pore distribution (c) pore morphology

2.1 机械性能

多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的性能取决于孔隙的形状、种类、大小、数量、分布均匀性及表面积等. 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的机械强度取决于材料中孔隙的数量、粉末颗粒的均匀性、颗粒尺寸的大小、烧结温度和时间等. 通常, 粉末颗粒尺寸越小, 烧结体密度越高, 相应的烧结体硬度和强度也越高. 同时, 颗粒相互接触的数目和面积越多, 烧结体的机械性能越好. 另外, 其机械性能对孔隙形状也很敏感, 孔隙不规则的尖锐处往往是应力集中区, 这在很大程度上降低了材料的强度, 尤其是材料的塑性^[20]. 对于高孔隙度材料 ($\epsilon > 50\%$), 特别是未燃烧充分的记忆合金而言, 其孔隙多是尖锐的, 因而其强度相对较低, 尤其是抗拉强度.

2.2 形状记忆性能及伪弹性

一般地, 在 Ti、Ni 等原子比附近的多孔 Ti-Ni 合金经过一定的热处理, 都能表现出形状记忆效应和伪弹性. 而且孔隙度越高, 形状恢复率也越高^[21]. 多孔 Ti-Ni 合金的变形是不均匀的, 即使在极小的载荷作用下, 其局部区域的应变也有可能超过 Ti-Ni 合金可恢复变形的极限

(10%), 产生塑性变形, 导致多孔体在加热到马氏体相变温度以上时不能完全恢复^[22], 这与块体合金是不同的. 进一步的实验表明, 多孔 Ti-Ni 合金即使在极小的变形量下, 通过加热使其形状恢复的程度也不会超过 70%. 但经过少量的加载-卸载循环就能使其形状恢复达到 100%, 然而这种循环却导致可恢复变形量的降低. 另外, 块体材料在变形过程中遵守体积不变原理, 但多孔材料的体积在压缩或拉伸等变形过程中发生变化. 在压缩过程中孔隙收缩, 材料的体积减小. 但在形状记忆恢复过程中, 孔隙又有不同程度的“记忆”胀大, 并趋向于恢复其压缩前的孔隙形貌、大小. 因此多孔形状记忆合金的体积也随之恢复, 从而产生特有的“体积记忆效应”.

多孔 Ti-Ni 合金的屈服强度、形状恢复率、贮存的可恢复应变受其孔隙度影响很大. 高的孔隙度、小的塑性变形导致高的形状恢复率和可恢复应变^[4]. 多孔 Ti-Ni 合金的孔隙还对其相变行为有影响. 由于微区内可能存在的成分变化, 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的相变热峰宽化, 出现类似双峰的现象(图 2)^[19]. 同时, 孔隙的存在可能降低马氏体相变驱动力, 促进马氏体相变, 提高 M_s 点, 减小相变滞后 (A_s-M_s), 并使 M_s 高于 A_s ^[23]. 与此相反, 用快速凝固技术制备的预合金粉烧结后所得的多孔 Ti-Ni 合金其 M_s 点降低^[8], 主要是由于快速凝固过程中极快的冷却速度导致了晶粒细化, 而晶粒越细晶界越多, 晶界阻碍马氏体相变, 使 M_s 点降低.

2.3 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的生物相容性

1972 年, Andreasen 和 Brady 小组研究了 Ti-Ni 矫形丝用于牙齿错位的矫正, 取得了很好的效果^[24]. 其后, Ti-Ni 形状记忆合金作为下腔静脉过滤器、血管内修复体或支撑架也取得了成功. Ti-Ni 形状记忆合金在日本、

德国、中国和俄罗斯的临床应用已积累了近 20 年的经验. Ni 具有致癌性, 但是在有氧的情况下, Ti-Ni 形状记忆合金的表面瞬间就会形成 TiO_2 氧化层, 阻碍了 Ni 离子的析出, 同时, Ti-Ni 形状记忆合金具有很高的生物相容性和优良的抗蚀性. 大量的体内体外测试^[25,26] 和长期的临床应用表明^[27,28], Ti-Ni 形状记忆合金无细胞毒性, 具有与不锈钢、钴铬合金及金属钛等生物材料相似的生物相容性.

多孔 Ti-Ni 形状记忆合金植入物不仅具有优良的生物相容性, 而且有利于骨组织的长入及附着. 在兔子背部肌肉中植入多孔 Ti-Ni 形状记忆合金^[29], 未产生任何副作用, 在植入后的第三周即可观察到纤维组织长入孔隙内, 并且在植入物周围形成一薄层纤维包裹物. 植入物与肌肉组织间的结合强度也随时间的增加而增加. 在兔子腓骨中植入多孔 Ti-Ni 合金的结果表明, 在皮层中形成了造骨细胞和坏骨细胞, 这充分显示多孔 Ti-Ni 形状记忆合金植入后发生了骨重构, 其多孔结构有利于骨生长.

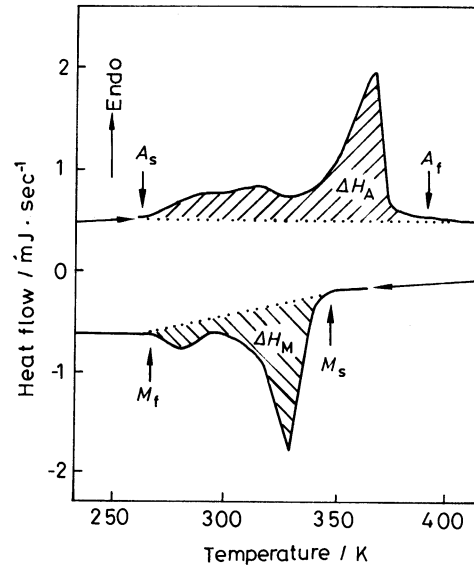


图 2 多孔 Ti-Ni SMA 典型 DSC 曲线
Fig.2 Typical DSC curve of porous Ti-Ni SMAs

3 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的应用

改变制备工艺可以调整多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的孔隙度, 从而使其弹性模量满足生物力学相容性的要求; 多孔合金的可压缩性与多孔结构有利于新生骨组织的长入, 使植入物的固定更自然、更可靠; 其形状记忆效应和独特的体积记忆效应使植入过程变得简单, 大大减轻了病人的痛苦; 其超弹性能保障了植入物与肌体组织间的生物力学兼容性. 同时, 多孔 Ti-Ni 合金还具有优良的生物相容性, 并可与块体 Ti-Ni 合金结合使用以实现复杂的功能特点. 因此, 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金在医用领域具有广阔的应用前景.

Ti-Ni 形状记忆合金作为植入物在牙科中的应用时间最长也最广泛, 也被临床应用于正畸、心血管外科、面部烧伤外科及其他医学领域^[28,30,31]. 俄罗斯生产的 Ti-Ni 医疗器件已在俄罗斯许多大医院获得广泛的临床应用, 并已远销欧洲. 他们将多孔 Ti-Ni 形状记忆合金应用于骨伤科、脸部整形外科等方面, 并可作为标准膝关节假体以弥补管状骨头存在的长短缺陷. 他们研制用于上、下颌齿根假体的多孔 Ti-Ni 植入物套件, 可加固基体, 保障骨组织往假体孔隙里生长, 从而使齿根假体与颌骨或其它骨组织结合牢固; 研制用于脊椎假体椎体间的支撑及脊椎体的更换套件, 保障了脊椎碎片的固定, 并促使长出新生骨组织, 排除了附属固定的必要性; 研制替代脸部骨架组织缺陷的多孔渗透材料, 可用于额头、上颌的窦壁、腔隔膜、耳朵内声音通道壁、眼颧骨等的缺陷替代. 同时, 还研制了治疗外伤的多孔材料, 用以替代骨组织的缺陷. 如脚趾趾骨的替换件、腿骨的替换件等. 这些植入物能促进骨组织与软骨组织及血管的生长, 而且材料的伪弹性保障了植入物与肌体组织间的生物力学兼容性.

目前, 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的研究已受到加拿大、日本、德国、韩国、印度和美国等国科学家的极大关注. 我国在块体 Ti-Ni 形状记忆合金的医用方面居世界先进水平, 应用领域已扩展至骨科、矫形科、外科及内科等. 但我国对生物医用多孔 Ti-Ni 形状记忆合金的研究尚处于初级阶段. 有资料表明, 我国 1996 年骨科植入物和器械市场销售总额约为 1.5 亿元, 估计到 2000 年将达到 10 亿元. 但我国在世界生物材料及制品市场上所占份额不足 1%, 国内用于硬组织替换、修复的外科植入件大量依赖进口, 其中齿科材料进口量超过 70%.

4 结 论

生物材料在多学科的共同合作、互相渗透、互相借鉴下发展, 为人类的健康和发展作出了极大的贡献. 最近 20 年, 与发展迅速的医用高分子、生物陶瓷、生物衍生材料等其它生物材料相比, 医用金属材料是一个发展较缓慢的领域. 但由于金属材料具有其它材料不能比拟的高的机械强度和优良的疲劳性能, 目前仍然是临床上应用最广泛的承力植入材料. 多孔 Ti-Ni 形状记忆合金具有形状记忆效应、伪弹性、生物相容性和高的力学性能, 其多孔结构使植入物的固定更可靠, 有利于人体体液营养成分的传输, 可大大缩短病人的康复期. 多孔 Ti-Ni 合金作为骨、关节和牙等硬组织的修复和替换外科植入材料, 在生物材料领域有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- 1 S.Abkowitz, J.M.Slerglej, R.R.Regan, United States Patent, **3,700**, 434(1969)
- 2 W.Bonfield, S.Best, A.Krajewski, A.Ravaglioli, In proceedings of fourth euroceramics, edited by A Ravaglioli (Biomater. 1995) p.83
- 3 Bing-Yun LI, Li-Jian RONG, Yi-Yi LI, J.Mater.Res., **13**(10), 2847(1998)
- 4 V.I.Itin, V.E.Gjunter, S.A.Shabalovskaya, R.L.C.Sachdeva, Mater.Character., **32**, 179(1994)
- 5 J.C.Hey, A.P.Jardine, Mater.Sci.Eng., **A188**, 291(1994)
- 6 S.M.Green, D.M.Grant, N.R.Kelly, Powder Metall., **40**(1), 43(1997)
- 7 H.Kato, T.Koyari, M.Tokizane, S.Miura, Acta Metall.Mater., **42**(4), 1351(1994)
- 8 M.Igharo, J.V.Wood, Powder Metall., **29**(1), 37(1986)
- 9 Bing-Yun LI, Li-Jian RONG, Yi-Yi LI, V.E.Gjunter, J.Mater.Res., **15**(1), 10(2000)
- 10 T.C.Li, Y.B.Qui, J.T.Liu, F.T.Wang, M.Zhu, D.Z.Yang, J.Mater.Sci., **11**, 845(1992)
- 11 张小明, 殷为宏, 郭继红, 粉末冶金技术, **13**(2), 121(1995)
- 12 LI Bingyun, RONG Lijian, LI Yiyi, Sci. in China (Series E), **42**(1), 94(1999)
- 13 王晓林, 梁国宪, 王尔德, 霍文灿, 材料科学与工艺, **3**(3), 87(1995)
- 14 M.Igharo, Ph D.Thesis, Open University, 1987
- 15 John B Wiley, Richard B kaner, Science, **255**, 1093(1992)
- 16 缪曙霞, 殷 声, 叶宏煜, 赖和怡, 稀有金属, **17**(2), 110(1993)
- 17 H.C.Yi, J.J.Moore, Script Metall., **22**, 1889(1988)
- 18 Z.A.Munir, U.Anselmi-Tamburini, Mater.Sci.Rep., **3**, 277(1989)
- 19 Bing-Yun LI, Li-Jian RONG, Xing-Hong LUO, Yi-Yi LI, Metall.Trans., **30A**, 2753(1999)
- 20 G.J.Davies, Shu Zhen, J.Mater.Sci., **18**, 1899(1983)
- 21 I.Martynova, V.Skorohod, S.Solonin, S.Goncharuk, J.de Phys., **C4**, 421(1991)
- 22 李丙运, 戎利建, 李依依, 金属学报, **35**(4), 362(1999)
- 23 M.Igharo, J.V.Wood, Powder Metall., **28**(3), 131(1985)
- 24 I.P.Lipscomb, L.D.M.Nokes, The application of shape memory alloys in medicine (the Publishing Editor, Mechanical Engineering Publications Limited, Northgate Avenue, Bury St. Edmunds, Suffolk, IP32 6BW, UK, 1996) p.141
- 25 L'H.Yahia, S.Lombardi, N.Hagemeister, G.Drouin, C.H.Rivard, M.Assad, M.Okuyama, J.Appl.Biomech., **10**, 19(1995)
- 26 M.Assad, L'H.Yahia, N.Lemieux, C.H.Rivard, Biomed.Mater.Eng., **9**(1), 1(1999)
- 27 V.E.Gjunter, Superelastic shape memory implants in maxillofacial surgery, traumatology, orthopaedics and neurosurgery (Tomsk, Russia, Tomsk University Publishing House, 1995) p.13
- 28 G.Z.Dambaev, V.E.Gjunter, A.A.Radionchenko, V.I.Itin, I.G.Kouzenko, V.N.Hodorenko, L.R.Bazilevich, K.A.Goural, Porous permeable superelastic implants in surgery (Tomsk University Publishing House, Tomsk, Russia, 1996) p.25
- 29 S.Rhalmi, M.Odin, M.Assad, M.Tabrizian, C.H.Rivard, L'H Yahia, Biomed.Mater.Eng., **9**, 151(1999)
- 30 C.Trepanier, T.K.Leung, M.Tabrizian, D.Bienvenu, J.F.Tanguay, D.L.Piron, L.Bilodeau, J.Appl.Biomater., **48**, 165(1999)
- 31 I.D.Tazin, In: shape memory alloy'86: proceedings of the international symposium on advanced biomaterials (ISAB) (Montreal, Canada, 1997) p.186