

УДК 539.4.015

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТАНТАЛА

**И.И. Папиров, М.А. Тихоновский, В.С. Шокуров, А.И. Пикалов, В.С. Сивцов,
Г.Е. Сторожилов, Т.Г. Емлянинова, А.И. Мазин, В.А. Шкуропатенко**

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1
Поступила в редакцию 19 мая 2005 г.*

В работе представлены результаты по получению ультрамелкозернистого (размер зерен 3 – 5 мкм) тантала. Такой металл обладает повышенными механическими свойствами: прочность ~ 600 МПа, относительное удлинение - 30-35 %. Ультрамелкозернистый тантал был получен путем деформационной обработки давлением и рекристаллизационного отжига. Показана перспективность его использования в качестве материала коронарных стентов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ультрамелкозернистый тантал, деформационная обработка, рекристаллизационный отжиг, коронарный стент.

В настоящее время в кардиологии и онкологии широко применяются инструменты, изготавливаемые из нержавеющей стали и титана. В частности, после проведения операции ангиопластики в месте сужения коронарного сосуда устанавливают один или несколько специальных эндопротезов – стентов. Суть операции заключается во введении в коронарные сосуды сердца специального баллончика, способного расширяться за счет подводимого к нему газового давления. В большинстве случаев на баллончик надевают коронарный стент, который расширяется совместно с баллончиком при установке в сосудах. Коронарный стент представляет собой ажурную трубчатую конструкцию (более 90 % поверхности трубы удалено), сохраняющую после удаления баллончика необходимый зазор в канале сосуда для обеспечения достаточного питания сердечной мышцы [1]. Введение системы баллончик-стент в коронарный сосуд осуществляет хирург через кровеносную систему человека, начиная от бедренной артерии. С аналогичной целью стенты устанавливаются, например, в периферийных сосудах.

Основным материалом для изготовления стентов является нержавеющая сталь. Нержавеющая сталь типа Х18Н9Т (зарубежный аналог ASTM 316) обладает вполне приемлемым для этого сочетанием прочностных (предел прочности ~ 700 МПа) и пластических свойств (относительное удлинение – более 40 %). Вместе с тем у нее имеется существенный недостаток: она слабо рентгеноконтрастна - недостаточно хорошо видна в ангиографе и рентгеновском томографе. В связи с этим у оперирующего хирурга возникают проблемы точной фиксации стента в нужном месте сосуда, усложняемые при необходимости установки больному в одном сосуде нескольких близкорасположенных стентов. Проблема замены нержавеющей стали другими материалами значительно усложняется требованием биосовместимости конструкционного материала, так как стенты после установки, как правило, не извлекаются из организма.

Тантал – один из немногих материалов, приемлемых для решения проблем биосовместимости и рентгеноконтрастности стентов, однако современные сорта этого материала не удовлетворяют техническим условиям, предъявляемым к таким устройствам. Прочность (< 300 МПа) и пластичность (< 20 %) существующего тантала заметно ниже уровня требований, предъявляемых к материалам стентов (прочность > 450 МПа; относительное удлинение образцов при испытаниях на растяжение > 30 %) и поэтому не может быть использован для изготовления сосудистых стентов.

Существует достаточно большой арсенал технологических средств повышения прочности металлических материалов. Это, например, легирование упрочняющими добавками, механический наклеп или деформационное упрочнение, закалка, дисперсионное твердение и т.п. Однако недостатком всех перечисленных методов является депластификация материала, идущая параллельно с его упрочнением. Как мы уже отмечали, в случае тантала необходимо одновременное и существенное повышение как прочности, так и пластичности. Поэтому в прямом виде для решения поставленной задачи все перечисленные методы оказываются неприемлемыми. Возможность одновременного увеличения как прочностных, так и пластических характеристик материала в настоящее время может быть реализована, по-видимому, только путем существенного уменьшения среднего размера зерен поликристаллов.

В 1970 году одним из авторов настоящей работы предложены два метода получения ультрамелкозернистого бериллия:

- метод так называемой программированной разнонаправленной деформации [2];
- метод интенсивной пластической деформации [3 с. 62].

В результате удалось получить бериллий с размером зерна до 5 мкм с повышенными прочностью и пластичностью при комнатной температуре. Такой металл оказался сверхпластичным при деформации при температурах вблизи 923 К [4,5].

В дальнейшем, методы измельчения зерен, разработанные для бериллия, были применены нами для диспергирования структуры других материалов, в частности сверхпроводящих сплавов НТ-50 (50% Nb-50% Ti), титана и некоторых других материалов. В частности, при измельчении слитков сплава НТ-50 указанным методом с последующей многостадийной деформацией с огромными обжатиями удалось получить сверхпроводящие провода с размером зерна до 0,3 мкм [6].

В настоящей работе мы применили указанную технологию для измельчения зерен в заготовках чистого тантала.

Цель работы - получение мелкозернистого тантала с повышенными прочностными и пластическими характеристиками для его использования в качестве материала медицинских стентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований был выбран тантал чистотой > 99,9 %. Из исходного крупнозернистого слитка вырезали цилиндрические заготовки диаметром 28,5 мм и длиной 67 мм. Образцы деформировали путем чередующихся выдавливания и осадки при температурах в области 1073 – 973 К. Поскольку механические свойства тантала очень чувствительны к содержанию газовых примесей, мы деформировали только зачехленные заготовки, а рекристаллизационные отжиги проводили в высоковакуумных печах. Обжатие заготовок осуществляли чередованием осадки и выдавливания с диаметра 40 мм до диаметра 30 мм. При необходимости – в случае нарушения герметичности оболочек – заготовки перечехловывали.

Учитывая многостадийный характер деформационной обработки заготовок тантала, для контроля степени деформационного упрочнения мы использовали измерения микротвердости (вдавливание алмазной пирамидки под нагрузкой 50 г) или твердости по Бринеллю (вдавливание шарика диаметром 5 мм под нагрузкой 1000 кг). Во избежание образования микротрещин заготовки подвергали вакуумному рекристаллизационному отжигу каждый раз, когда твердость тантала в наклепанном состоянии превышала $H_v - 200-210 \text{ кг/мм}^2$ или $H_\mu - 290 \text{ кг/мм}^2$. Температуру рекристаллизационного отжига тантала на разных стадиях деформации варьировали в области температур 1073 – 1223 К.

После нескольких циклов осадки-выдавливания заготовки тантала подвергали экструзии с диаметра 40 мм до диаметра 8 мм (в три приема), а затем последовательно – волочению до диаметра 6 мм, прокатке на ручьевых валках до диаметра 4 мм и финишному волочению до диаметра 0,72 мм (с деформациями от 50 до 75% за цикл между промежуточными отжигами). Указанные операции выполнялись при комнатной температуре с использованием очехлованных заготовок.

Кроме измерения твердости и размера зерна на разных стадиях деформации заготовок тантала, главным критерием приближения к поставленной цели были механические свойства полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механических свойств полученных материалов выявило две особенности: во-первых, сильное деформационное упрочнение тантала в наклепанном состоянии и, во-вторых, очень сильную зависимость пластических характеристик от вакуумных условий отжига. В наклепанном состоянии прочность тантала возрастает до 920 МПа (предел текучести) и 980 - 990 МПа (предел прочности), а относительное удлинение падает до 1 – 3 %. Рекристаллизационный отжиг снижает прочностные характеристики до 530 и 290 МПа (пределы прочности и текучести соответственно) и повышает относительное удлинение до 26 – 30 %. Величина микротвердости такого материала снижается с 286 кг/мм^2 в наклепанном состоянии до 120 кг/мм^2 в рекристаллизованном. Средний размер зерна, достигнутый в таком материале после программированной деформационной обработки, составляет 3 - 5 мкм (рис. 1). Использование метода интенсивной деформации, по-видимому, позволит продолжить дальнейшее уменьшение среднего размера зерна в тантале.

В таблице представлены механические свойства мелкозернистого тантала в зависимости от режимов рекристаллизационных отжигов (приведены средние значения по результатам 2 - 3 измерений).

Относительное удлинение образцов измерялось на базе 50 мм, однако увеличение базы до 100 мм ведет лишь к незначительному снижению пластичности, что свидетельствует о высокой однородности деформации по длине мелкозернистого образца тантала.

Однако величина достигнутой пластичности очень чувствительна к вакуумным условиям отжига: даже небольшое ухудшение вакуумных условий отражается на механических характеристиках тантала, что объясняется сильным поглощением остаточных газов в камере нагретым танталом. Именно этим объясняются некоторые результаты, приведенные в таблице 1, в частности – рост прочностных и снижение пластических характеристик мелкозернистого тантала, отожженного при 1093 К в течение 1,5 часов (в этом случае в камере был высокий, но динамический вакуум). Наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик тантала достигается в условиях отжига, отвечающих самому началу рекристаллизации (1093 К, 6 ч. или 1143 К, 1,5 ч.). В обоих случаях полученный тантал имеет свойства, полностью удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к стентам.

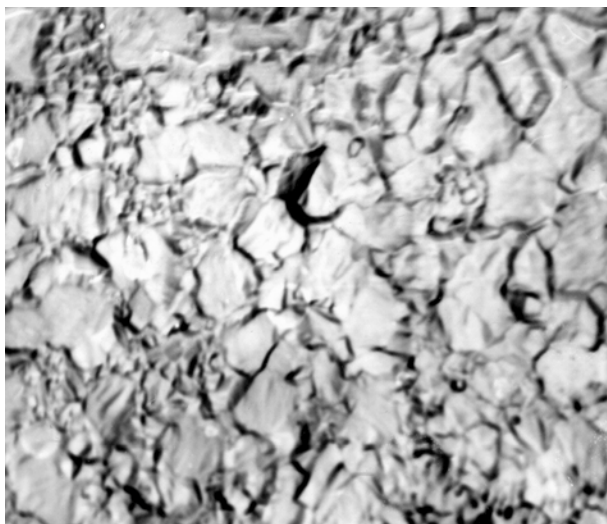


Рис. 1. Микроструктура тантала после программированной деформационной обработки, $\times 1000$.

Таблица. Изменение механических свойств тантала в зависимости от температуры и продолжительности рекристаллизационных отжигов.

Температура отжига, °К	Продолжительность, час.	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1073	1	309	613	25,5
1093	1,5	435	677	17,0
1093	3	275	550	25,5
1093	6	292	597	29,6
1143	1,5	287	531	28,5
1173	1	261	486	24,5
1223	1	263	461	30,1

ВЫВОДЫ

1. Путем использования программированной разнонаправленной обработки тантала впервые получен материал со средним размером зерна 3 - 5 мкм.
2. Выяснено, что механические характеристики такого материала весьма чувствительны к условиям вакуумного отжига: при вакууме хуже 1×10^{-5} мм рт. ст. растут прочностные и резко снижаются пластические характеристики мелкозернистого металла.
3. При оптимальных условиях обработки давлением и рекристаллизационного отжига получен мелкозернистый тантал с прочностью около 600 МПа и относительным удлинением, приближающимся к 30 % (на образцах с базой 30 мм удлинение достигает 35 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of coronary stents. Second ed. Rotterdam. Thorax Center Group. Ed. By P.W. Serrugs, V.Y. Kutzuk, M.Dunitz. – London, 1998. -343p.
2. Структура и механические свойства мелкозернистого деформированного бериллия // ФММ. -1970. -Т.29(5). -С. 1057-1060.
3. Папилов И.И., Тихинский Г.Ф. Пластическая деформация бериллия. М: Атомиздат. -1973. -304с.
4. Иванов В.Е., Папилов И.И. и др. Сверхпластическая деформация бериллия // ДАН СССР. -1974. -Т.216. -С. 1258-1260.
5. Ivanov V.E., Papirov I.I. e.a. Plastic and superplastic deformation of fine-grained high-purity beryllium. In Beryllium 77. The Royal Society, London, 1977. -680p.

6. Chernyi O.V., Andrievskaya N.F., Ilicheva V.O., Storozhilov G.E., Lee P.J., Squitieri A.A. The Microstructure and Critical Current Density of Nb-48wt.%Ti Superconductor with Very High Alpha-Ti Precipitate Volume and Very High Critical Current // Advances in Cryogenic Engineering. -2002. -V. 48B. -P. 883-890.

RECEPTION OF FINE-GRAINED TANTALUM

**I.I. Papirov, M.A. Tikhonovsky, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, V.S. Sivtsov,
G.E. Storozhilov, T.G. Emljaninova, A.I. Mazin, V.A. Shkuropatenko**

*Institute of solid-state physics, materials science and technologies NNC KIPT
Kharkov, Akademicheskaya, 1*

Results of ultra fine-grained tantalum (grain size of 3 - 5 microns) reception are presented in the article. Such metal possesses the improved mechanical properties: ultimate strength ~ 600 MPa, relative elongation - 30-35 %. Ultra fine-grained tantalum has been received by an alternating of pressure processing and heat treatment. Perspective of its using as a material of coronary stents is shown.

KEY WORDS: ultra fine-grained tantalum, deformation processing, recrystallization annealing, coronary stent.