

УДК 539.4.016:621.789.

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

**И.И. Папиров, В.С. Шокуров, А.И. Пикалов, С.В. Сивцов, А.И. Мазин,
В.А. Шкуропатенко**

*Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
ул. Академическая, 1, 61108 г. Харьков, Украина*

E-mail: papirov@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 5 января 2007 г.

Методами интенсивной программированной деформации получены заготовки ультрамелкозернистого магниевого сплава с повышенными механическими характеристиками (предел прочности – 298 МПа, относительное удлинение – 25%). Программированную деформацию осуществляли по двум схемам: чередование выдавливания и осадки при постепенно понижающейся температуре и экструзия через равноканальную угловую пресс-форму. На основе анализа скоростной чувствительности напряжения течения определены вклады механизмов высокотемпературного течения полученного ультрамелкозернистого материала в области температур 280-380°C.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: магниевый сплав, интенсивная деформационная обработка, ультрамелкозернистая структура

В последние годы повысился интерес к магниевым сплавам, как к конструкционному материалу коронарных стентов, которые применяют для лечения и предупреждения инфаркта миокарда.

Основной причиной инфарктов миокарда является сужение коронарных сосудов сердца, которые питают его кислородом. Наиболее эффективным методом деблокирования кровеносных сосудов является операция Percutaneous Transluminal Coronary Angioplasty (PTCA). В процессе такой операции хирург продвигает полый катетер с баллончиком через систему кровеносных сосудов к месту блокирования коронарной артерии. Затем сосуд за счет раздутия баллончика газом высокого давления расширяют до необходимого размера просвета канала.

В большинстве случаев при такой операции в просвет разблокированного сосуда устанавливают специальное устройство – стент. Стент – это ажурная трубчатая конструкция, используемая как "подпорка" для стенки кровяного сосуда, которая не позволяет стенкам сосуда захлопнуться и обеспечивает нормальный приток крови к мышце сердца.

В 1986 году J. Puel и U. Sigwart [1] установили первый стент в коронарную артерию человека. С этого времени применение коронарных стентов для подавления рестеноза непрерывно возрастает, совершенствуется их конструкция и медицинская эффективность.

Стенты могут быть изготовлены из нержавеющей стали, сплавов кобальта, тантала, никеля, титана и других материалов. Стенты в общем случае имеют трубчатую форму и бывают разных конструкций (рис. 1) [2]. Длина таких стентов составляет 8-30 мм, толщина труба (элемента конструкции стента) – 70-150 мкм.



Рис.1. Конструкции стентов различных фирм.

К этим устройствам предъявляются очень высокий уровень требований по физико-механическим свойствам:

- высокая гибкость (для легкого продвижения по кровеносной системе к месту установки);
- высокая пластичность (для обеспечения возможности увеличения диаметра стента до необходимого размера в месте установки);
- высокая прочность и жесткость (для обеспечения радиальной устойчивости в процессе эксплуатации);
- биосовместимость с организмом (для предотвращения возможных реакций отторжения стента).

Известным следствием ангиопластики является быстрый рост клеток гладких мускулов стенки сосуда в

результате механического воздействия на нее при установке стента. Эти клетки быстро прорастают сквозь отверстия в стенке и, в конечном счете, через 1-3 недели стент врастает в стенку сосуда. За это время стенка сосуда становится более прочной, и нет потребности в дальнейшем присутствии стента в организме. Напротив, постоянное присутствие стента может стать вредным для пациента. Например, стент может повреждать стенки сосуда или стать причиной возникновения различных воспалений либо аневризмы. Это объясняет, почему разработчики стентов обратились к биоразборимым материалам.

Важное преимущество стента, сделанного из биоразборимого материала, состоит в медленном растворении стента в тканях и постепенном исчезновении этого устройства после того, как оно выполнило свою медицинскую функцию [3].

Современные биоразборимые стенты производят из сплавов магния. Главный недостаток биоразборимых эндопротезов (стентов) на основе магния - низкая прочность и пластичность этого металла. Существующие промышленные методы термомеханической обработки сплавов не обеспечивают достаточной прочности и пластичности магниевых сплавов.

Таким образом, разработка технологии обработки магниевых сплавов для улучшения (по сравнению с существующей) комбинации прочности и пластичности, является актуальной задачей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран сплав из группы магний-иттрий-редкоземельные металлы следующего состава: иттрий – 3,7%, РЗМ – 2,8%, примеси (Cu, Ag, Si, Zr и др.) – до 1,5%, остаток - магний. Механические свойства (при растяжении) такого сплава, изготовленного промышленными методами, в гомогенизированном состоянии (предел текучести – 190 МПа, предел прочности – 276 МПа, удлинение до разрушения – 16%), и особенно его пластичность, оказываются недостаточными для его применения в качестве конструкционного материала стентов. Для использования магниевых сплавов в таких целях желательно получить такой магниевый сплав, который будет иметь предел текучести при комнатной температуре более 250 МПа, предел прочности более 350 МПа и удлинение до разрушения более 25 %.

Исследование структуры промышленного магниевых сплава позволило выяснить, что средний размер зерна в промышленных заготовках равен 10 мкм. Как известно, прочность и пластичность металла резко повышаются при уменьшении размера зерна этого металла. Отношения между пределом прочности (σ_b) и размером зерна (d) определены уравнением Петча - Стро:

$$\sigma_b = \sigma_{0b} + K_b d^{-1/2},$$

где σ_{0b} и K_b – постоянные материала.

Таким образом, при прочих равных условиях, прочность материала увеличивается в обратной пропорции к квадратному корню из размера зерна [5]. Поэтому нашей задачей стало измельчение зерна в сплаве до 1 мкм или менее. С этой целью мы использовали две схемы обработки: программированную пластическую деформацию по схеме чередования выдавливания и осадки исходной заготовки при постепенно понижающейся температуре деформации (рис. 2) и интенсивную деформацию с использованием равноканальной угловой пресс-формы (рис. 3) [6, 7].

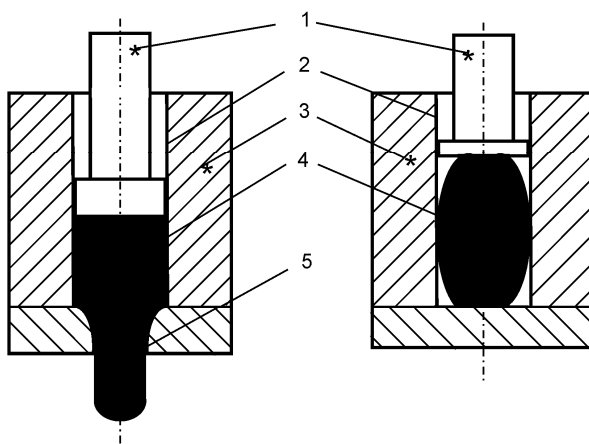


Рис. 2. Схема деформации: выдавливание-осадка

1- плунжер, 2- входной канал, 3 - пресс-форма, 4 - деформируемый образец, 5 - выходной канал.

В первом случае исходные заготовки диаметром 50 мм подвергали выдавливанию до диаметра 30 мм при температуре 350-380°C с последующими 5 циклами обработки осадка-выдавливанию с деформацией 40% за каждый цикл при постепенно понижающейся температуре.

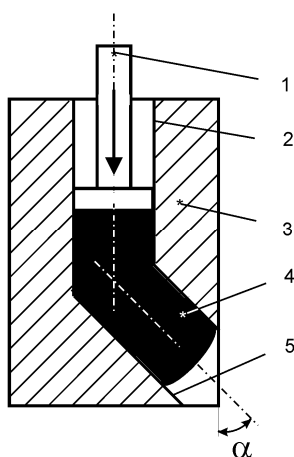


Рис. 3. Схема деформации при равноканальном угловом выдавливании. Угол $\alpha = 45-90^\circ$
1- плунжер, 2 – входной канал, 3 – пресс-форма, 4- деформируемый образец, 5 - выходной канал.

Во втором случае предварительно выдавленные заготовки диаметром 20 мм подвергали 4-12 циклам деформации в равноканальной угловой пресс-форме. Температура деформации в этом случае варьировалась в интервале $370-320^\circ\text{C}$. Для обеспечения равномерной деформации выдавливание осуществляли, меняя каждый раз направление выдавливания (верх-низ заготовки) и поворачивая заготовку в пресс-форме на 90° градусов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуру и свойства деформированных заготовок исследовали в состоянии после деформации и после разных термообработок, направленных на оптимизацию прочностных и пластических характеристик одновременно.

Исследования показали, что после 5 циклов выдавливания и осадки магниевого сплава измельчение зерен происходит неоднородно (рис. 4), так что наряду с зонами мелких зерен имеются области со слабо измельченной структурой: размеры зерен в разных зонах заготовки при этом варьируются от 1 до 10 мкм. Хотя в деформированном состоянии прочность такого материала превышает 300 МПа, пластичность резко снижается, а в полностью рекристаллизованном состоянии (после отжига при 280°C в течение одного часа) свойства мало отличаются от свойств исходного сплава (табл. 1).

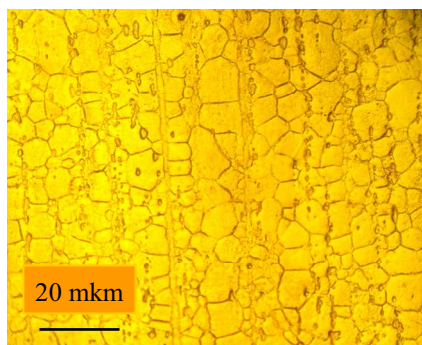


Рис. 4. Структура магниевого сплава после циклирования выдавливания и осадки.

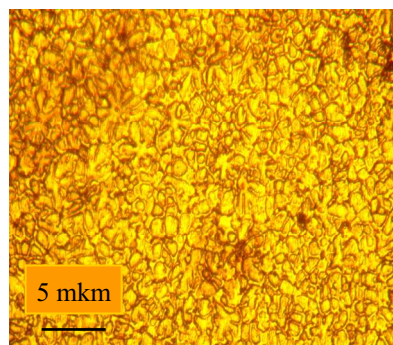


Рис.5. Структура ультрамелкозернистого магниевого сплава (размер зерна $< 1 \text{ мкм}$)

Более высокие результаты получены после циклической деформации магниевого сплава в равноканальной угловой пресс-форме (рис.3). Результаты исследования структуры и свойств, полученных таким образом материалов, представлены в табл. 1 и на рис. 4. На рис. 5 представлены кривые деформации исходного материала и лучшего из образцов с размером зерна менее 1 мкм.

Мы видим (табл.1), что с увеличением количества циклов равноканальной угловой деформации происходит прогрессирующее измельчение среднего размера зерна и соответствующий этому рост прочностных и пластических характеристик исследуемого сплава.

В таблице 2 приведено сравнение свойств исходного и ультрамелкозернистого (УМЗ) магниевого сплава. Ясно видно, что прочность ультрамелкозернистого магниевого сплава повысилась на 30%, а пластичность - на 40% по сравнению с исходным промышленным материалом.

Таблица 1. Механические свойства магниевого сплава после измельчения структуры

Метод обработки	Количество циклов	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	Размер зерна, мкм
Исходный, промышленный	-	265	195	16	7 – 15
Осадка/выдавливание исходный, деформированный отжиг 280°C, 1 час.	5	305	270	7	-
		265	180	14	1 – 10
Равноканальное угловое выдавливание исходный, деформированный отжиг 250°C, 1 час. отжиг 360°C, 1 час. отжиг 400°C, 1,5 часа	4	301	265	11	-
		290	230	16	3 – 4
		270	200	18	3 – 4
		245	171	21	3 – 5
Равноканальное угловое выдавливание исходный, деформированный отжиг 250°C, 1 час.	8	327	305	9	-
		285	236	21	2 – 3
Равноканальное угловое выдавливание исходный, деформированный отжиг 360°C, 1 час.	12	340	291	12	-
		298	253	25	0,5 – 1

Таблица 2. Сравнительные данные о свойствах исходного и УМЗ магниевого сплава

Материал	Свойства		
	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходный	195	265	16
Мелкозернистый	253	298	25

С целью выяснения температурной зависимости механических свойств (предела прочности σ_B , условных пределов текучести $\sigma_{0,01}$ и $\sigma_{0,001}$, где 0,01 и 0,001 - величины деформации в относительных единицах, соответственно, относительного удлинения δ и скоростной чувствительности напряжения течения m) полученного ультрамелкозернистого (УМЗ) материала и оценки механизмов его деформации было проведено испытание полученных материалов при температуре 300°C с двумя скоростями деформации ($\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и 10^{-3} c^{-1}). Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис.6.

Таблица 3. Механические свойства УМЗ магниевого сплава, $T_{\text{исп.}}=300^\circ\text{C}$

Метод обработки	Количество циклов	σ_T , МПа		σ_B , МПа	δ , %
		скорость деформации			
		$\dot{\epsilon}=10^{-4} \text{ c}^{-1}$	$\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ c}^{-1}$		
Исходный	-	63, 3	92, 8	123, 9	50
Осадка/выдавливание	5	8, 5	26, 9	38, 7	155
Равноканальное угловое выдавливание	8	4, 3	7,9	16, 3	211
Равноканальное угловое выдавливание	12	4, 7	11, 5	19, 5	270

Видно, что по мере уменьшения среднего размера зерна происходит непрерывное снижение предела текучести материала при 300°C с одновременным ростом пластичности, причем при малых скоростях деформации ультрамелкозернистый материал практически переходит в сверхпластичное состояние (относительное удлинение достигает 270%). Это подтверждается и ростом параметра $m = \partial(\log \sigma) / \partial(\log \dot{\epsilon})$. Параметр m , как известно, характеризует склонность материала к сверхпластическому течению и указывает на механизм деформации. Если величина $m < 0,1$, то основной вклад в деформацию вносят дислокационные процессы. В интервале значений $0,1 < m < 0,2$ дислокационное течение совмещается с диффузионными

механизмами пластической деформации, а при $m > 0,25 - 0,3$ начинают доминировать диффузионные механизмы и возможна сверхпластичность (см. рис. 6).

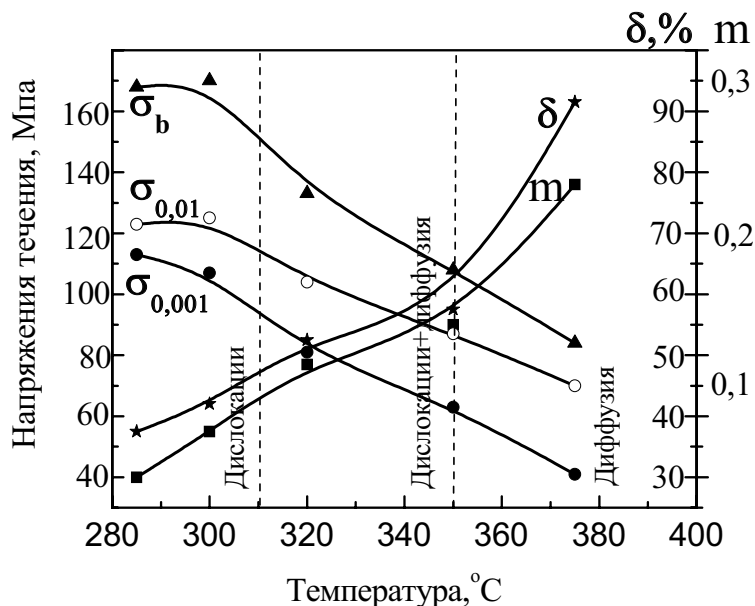


Рис. 6. Механические свойства УМЗ магниевого сплава при повышенных температурах испытаний со скоростями деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

1. Методами интенсивной программированной деформации получены заготовки магниевого сплава со средним размером зерна менее 1 мкм и изучены его механические свойства при комнатной и повышенной температурах.
2. Показано, что путем измельчения зерна можно увеличить прочностные и пластические характеристики УМЗ сплава соответственно на 30 и 40%.
3. На основе анализа скоростной чувствительности напряжения течения оценены механизмы высокотемпературного течения полученного УМЗ материала в области температур 280-380°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Puel, U. Sigwart, N. Engl Intravascular stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty // J. Med. - 1987. - Vol.316. - P.701-706.
2. Handbook of coronary stents. / Second ed. Rotterdam. Thorax Center Group. / Ed. By P.W. Serrugs, V.Y. Kutzuk, M.Dunitz. London, 1998. - 343p.
3. B. Heublein, R. Rohde e.a. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // Heart (British Cardiac Society). - 2003. - Vol.89, №6. - P.651-656.
4. Патент 098 108 США. Endoprosthesis. H. Claus, G. Bodo; Оpubл. 20.05.2004.
5. I.I. Papirov, G.F. Tikhinskij Modern Investigations of the Beryllium. - Kharkov: Garinizdat, 1998. - 227p.
6. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. Процессы пластического структурообразования металлов. - Минск: Наука і техника, 1994. - 232 с.
7. Р.З. Валиев, И.В. Александров Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. - М.: Логос, 2000. - 272 с.

IMPROVEMENT OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM ALLOYS FOR THE MEDICAL PURPOSES

I.I. Papirov, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, V.S. Sivtsov, A.I. Mazin, V.A. Shkuropatenko

*Institute of solid-state physics, materials science and technologies NNC KIPT
Kharkov, Akademicheskay, 1, E-mail: papirov@kipt.kharkov.ua.*

Preforms of a ultra fine-grained magnesium alloy with the improved mechanical characteristics (UTS - 298 MPa, elongation up to rupture - 25 %) were received by methods of the intensive programmed deformation. The programmed deformation was carried out under two schemes: alternation of an extrusion and an upsetting at gradually lowering temperature and extrusion through equal-channel angular press-form. The estimation of high-temperature deformation mechanisms of the received ultra fine-grained material was made on the base of sensitivity analysis of flow stress vs. strain-rate (m) in the field of temperatures 280-380°C.

KEY WORDS: magnesium alloy, intensive deformation processing, ultra fine-grained structure