

На правах рукописи



Тёммес Александр

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ  
СПЛАВОВ Ti-Nb, ПОЛУЧЕННЫХ ЛИТЬЕМ В МЕДНЫЕ ФОРМЫ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, доцент **Батаев Иван Анатольевич**

**Официальные оппоненты:**

**Шаркеев Юрий Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики наноструктурных биокomпозитов, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник;

**Илларионов Анатолий Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра термообработки и физики металлов, доцент, ведущий научный сотрудник.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Защита диссертации состоится «18» декабря 2020 г. в 16<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» и на сайте организации [www.nstu.ru](http://www.nstu.ru).

Автореферат разослан «    » ноября 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических  
наук, доцент



Андрей Геннадиевич Тюрин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Материалы системы  $Ti-Nb$  на сегодняшний день являются одними из наиболее перспективных двухкомпонентных сплавов на основе титана, представляющих большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции их практического применения. С практической точки зрения повышенный интерес к указанным сплавам в значительной степени обусловлен началом их использования в 1990-х годах для эндопротезирования, когда было показано, что высокий модуль Юнга широко применяемых в медицине нержавеющей сталей ( $\sim 210$  ГПа) и кобальт-хромовых сплавов ( $\sim 240$  ГПа) является причиной так называемого «эффекта экранирования напряжений», приводящего к резорбции слабонагруженной костной ткани и ослаблению зоны закрепления имплантата. Модуль Юнга ряда метастабильных сплавов  $Ti-Nb$  может быть менее 80 ГПа, что гораздо ближе к модулю Юнга кортикальной костной ткани (10...40 ГПа). Следует также отметить, что многие из наиболее перспективных титановых сплавов биомедицинского назначения, разработанных в течение двух последних десятилетий (например, сплав  $TNZZT$ ), основаны на системе  $Ti-Nb$ . Таким образом понимание особенностей фазовых превращений, имеющих место в этой системе, имеет принципиальное значение для разработки более сложных многокомпонентных составов с комплексом повышенных механических и эксплуатационных свойств.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных сплавам системы  $Ti-Nb$ , большая их часть описывает структуру и свойства заготовок, подвергнутых пластической деформации и последующей закалке из  $\beta$ -области, что позволяет получить в материале метастабильную  $\alpha''$ -фазу, отличающуюся низким модулем Юнга. Лишь в относительно малом количестве работ анализируются структура и свойства сплавов  $Ti-Nb$ , полученных методом литья без последующей термической обработки. В то же время, применяя современные точные виды литья, в частности, литье в водоохлаждаемые кокили, можно добиться высоких скоростей охлаждения материалов и уже на этапе формирования заготовок эндопротезов получить метастабильную структуру, обеспечивающую требуемый комплекс механических свойств.

Многообразие структур, появление которых возможно в условиях нагрева и охлаждения сплавов  $Ti-Nb$ , существенно усложняет понимание происходящих в них структурно-фазовых преобразований. В процессе анализа этих материалов методами рентгеновской дифракции специалисты сталкиваются с определенными сложностями. Так, для многофазных сплавов  $Ti-Nb$  характерно перекрытие пиков различных фаз, для разделения которых целесообразно использовать монохроматические источники рентгеновского излучения. Одна из проблем проявляется при исследовании мелкодисперсных фаз, в том числе  $\omega$ -фазы. Низкая интенсивность и большая ширина дифракционных максимумов  $\omega$ -фазы осложняет выделение их на уровне фонового шума. Учитывая отмеченные выше факты, а также принимая во внимание уникальную возможность исследования структур-

ных преобразований в режиме *in-situ*, большой объем экспериментальных исследований в представленной работе был выполнен с использованием метода дифракции рентгеновского синхротронного излучения.

Работа выполнялась в рамках проекта 2019-0931 «Исследование метастабильных структур, формируемых на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальном внешнем воздействии».

### **Степень разработанности темы исследования**

Проблемы, связанные с разработкой и исследованием титан-ниобиевых сплавов, в течение длительного времени находятся в центре внимания как зарубежных, так и российских специалистов. Особо следует отметить ранние работы групп Ю.А. Багаряцкого, С.Г. Федотова и *D. de Fontaine*. В настоящее время в России эти сплавы подробно исследуются представителями уральской, белгородской, томской, московской, уфимской и других научных школ. Актуальную информацию о структурно-фазовых преобразованиях в сплавах системы титан-ниобий можно найти в работах, выполненных под руководством А.А. Попова, А.Г. Илларионова, Ю.П. Шаркеева, М.И. Петржика, О.М. Ивасишина и др. Среди современных зарубежных специалистов, изучающих *Ti-Nb* сплавы, следует выделить *J. Eckert*, *M. Bönisch*, *M. Niinomi* и др.

**Цель диссертационной работы** заключается в выявлении закономерностей формирования структуры в метастабильных литых сплавах *Ti-Nb* с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения, а также в установлении влияния структурно-фазового состояния на упругие свойства материалов. Для достижения отмеченной цели решались следующие задачи:

1. Проведение металлографических и электронно-микроскопических исследований структуры слитков *Ti-Nb*, синтезированных в защитной среде из чистых элементов путем дугового переплава и последующего литья в медную водоохлаждаемую форму.

2. Анализ влияния ниобия на фазовый состав сплавов *Ti-Nb*, а также на параметры кристаллических решеток обнаруженных фаз с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ*.

3. Исследование особенностей формирования фаз, их термической стабильности, расширения и сжатия в процессах нагрева и охлаждения отливок из сплавов системы *Ti-Nb* с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ*.

4. Определение влияния структуры и фазового состава на комплекс механических свойств литых метастабильных титан-ниобиевых сплавов.

### **Научная новизна**

1. Методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения определены температуры начала образования  $\omega$ -фазы ( $\Omega_S$ ) при охлаждении сплавов *Ti-Nb* в диапазоне концентраций от 25 до 35 % ниобия.

2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в метастабильных сплавах *Ti-37,5Nb* и *Ti-45Nb*, полученных методом литья в водоохлаждаемые формы, обнаружено формирование двух разновидностей  $\beta$ -фазы, обусловленных эффектом спинодального распада высокотемпературной

$\beta$ -фазы. Показано, что наличие двух типов  $\beta$ -фазы не оказывает существенного влияния на механические свойства сплавов.

3. Установлено, что модуль Юнга в метастабильных сплавах  $Ti-Nb$ , доминирующей фазой в которых является  $\alpha''$ -мартенсит, тем меньше, чем больше соотношение параметров решетки  $c/a$  и чем ближе показатель орторомбичности  $\alpha''$ -фазы к единице. На примере сплава  $Ti-17,5Nb$  показано, что при степени орторомбичности 0,965 в полученных методом литья заготовках модуль Юнга составляет 48 ГПа.

4. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения на образцах из сплавов  $Ti-xNb$  ( $x = 20, 25, 27,5, 30, 32,5, 35$ ) количественно измерена зависимость фракционной координаты  $Z_\omega$ , характеризующей расположение атомов в решетке  $\omega$ -фазы, от температуры нагрева предварительно закаленных заготовок. Установлено, что при увеличении температуры нагрева в титан-ниобиевых сплавах всех составов величина  $Z_\omega$  уменьшается вплоть до момента полного растворения  $\omega$ -фазы.

5. Экспериментальные результаты, полученные методом дифракции синхротронного излучения, свидетельствующие о малых объемных изменениях в процессе  $\beta \rightarrow \omega$  превращения в титан-ниобиевых сплавах, подтверждают гипотезу о том, что отмеченный тип преобразования кристаллической решетки не является фазовым превращением исключительно сдвигового типа.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные экспериментально результаты, характеризующие последовательность структурно-фазовых превращений при нагреве и охлаждении титан-ниобиевых сплавов, а также определяющие интервалы формирования и распада метастабильных фаз, представляют интерес с научной и прикладной точек зрения. Использование выявленных в работе закономерностей, характеризующих влияние структуры сплавов на их модуль Юнга, открывает новые возможности для поиска низко модульных титановых сплавов биомедицинского назначения, а также оптимизации режимов их термической обработки. Обоснованные в работе методические рекомендации по оценке параметров структуры титановых сплавов в процессе их нагрева и охлаждения в виде методических пособий переданы в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова», а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Полученные при выполнении диссертации результаты используются в учебном процессе на кафедре материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета.

### **Методология и методы исследования**

Слитки сплавов  $Ti-Nb$  с содержанием ниобия от 10 до 45 мас. % были синтезированы из чистых элементов в дуговой печи производства фирмы *BÜHLER* в атмосфере аргона. Далее из них методом вакуумного всасывания формировали

стержни диаметром 5 мм и длиной 80...100 мм. Микроструктурный анализ образцов проводили с использованием светового микроскопа *Carl Zeiss AxioObersver Z1m*, растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50* и просвечивающего электронного микроскопа *FEI Tecnai G2 20*. Элементный состав сплавов определяли с использованием энергодисперсионного детектора *Oxford Instruments X-Act*. Микротвердость по Виккерсу измеряли на поперечных шлифах с помощью микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD*. Измерения модуля упругости образцов проводили с использованием эластомера *Physical Engineering SONELASTIC ATCP*. Фазовый состав материалов определяли методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Эксперименты проводили в режиме «на просвет» на источнике синхротронного излучения *Petra III* немецкого электронного синхротрона (*Deutsches Elektronen-Synchrotron – DESY*) на линии высокоэнергетического материаловедения (*P07*). Полученные двумерные картины дифракции были азимутально интегрированы. Интегрирование и анализ дифрактограмм проводили с использованием языка программирования *Python* и пакета с открытым исходным кодом *PyFAI*. При выполнении профильного анализа дифрактограмм для определения положения пиков использовали функцию *Pearson VII*.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Большая величина соотношения параметров решетки  $c/a$  и близкая к единице орторомбичность  $\alpha''$ -фазы, а также отсутствие  $\omega$ -фазы в сплаве *Ti-17,5Nb* являются факторами, обуславливающими его низкий модуль Юнга (48 ГПа), близкий к упругим свойствам кортикальной кости человека (4...30 ГПа), что позволяет считать сплав *Ti-17,5Nb* перспективным материалом для применения в биомедицине.

2. Спинодальный распад  $\beta$ -фазы, имеющий место в процессе ускоренного охлаждения в медной форме сплавов, содержащих более 35 % *Nb*, является причиной формирования двух типов  $\beta$ -фазы, значительно отличающихся параметрами решетки.

3. Уменьшение параметра  $b$  при одновременном увеличении параметров  $a$  и  $c$   $\alpha''$ -фазы в процессе нагрева литых титан-ниобиевых сплавов, содержащих от 20 до 27,5 % ниобия, свидетельствует о возможности проявления в них инвар-эффекта в диапазоне температур от 22 до 385 °С.

4. Зона ускоренного охлаждения слитка, возникающая в процессе литья в медную форму, и слабо поддающаяся химическому травлению увеличивается с ростом содержания ниобия в сплаве, что обусловлено сопутствующим повышением температуры плавления материала и увеличением разницы между линиями ликвидуса и солидуса.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечивается применением современного аналитического и технологического оборудования, в том числе источника синхротронного излучения с малым эмиттансом, а также использованием взаимодополняющих методов исследования. Представ-

ленные в диссертации численные значения результатов обработаны статистически. Полученные при выполнении исследований результаты хорошо согласуются с имеющимися в российской и зарубежной литературе представлениями о структуре и свойствах титановых сплавов и дополняют их.

Основные результаты и положения работы представлены на следующих конференциях: на XX Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов – молодых ученых, г. Екатеринбург, 2020 г.; на Международном форуме по стратегическим технологиям (*IFOST 2019*), г. Томск, 2019 г.; на 5-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении», г. Новосибирск, 2018 г.; на 6-й Международной научно-технической молодежной конференции «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 2017 г.; на Всероссийских научных конференциях молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 2016 – 2018 гг.; а также на научных семинарах по материаловедению в Новосибирском государственном техническом университете (г. Новосибирск, 2017 – 2020 гг.).

По теме диссертации опубликовано 19 печатных научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, соответствующих перечню российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (перечень ВАК РФ), 10 статей в научных изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных *Scopus* и *Web of Science*, 7 публикаций в сборниках материалов и трудов научных конференций, форумов всероссийского и международного уровня.

**Личный вклад** автора состоял в формулировании задач, подготовке и проведении экспериментов по синтезу сплавов, проведении структурных исследований, компьютерной обработке результатов дифракции синхротронного рентгеновского излучения, проведении механических испытаний материалов, обобщении экспериментальных данных и сопоставлении их с известными литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

#### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности «Материаловедение (в машиностроении)» и пунктам 1, 3 и 4 паспорта специальности 05.16.09.

#### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и 3 приложений. Полный объем диссертации составляет 217 страниц, включая 64 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 251 наименование.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана характеристика области исследования, отражена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны значимость и научная новизна диссертации, приведены защищаемые положения.

**В первом разделе** работы представлен литературный обзор по теме исследования. Проанализированы требования, предъявляемые к материалам, используемым в медицине, описаны достоинства титановых сплавов, применяемых для изготовления эндопротезов. Проведен анализ классических и современных работ, посвященных структуре и свойствам титановых сплавов, легированных  $\beta$ -изоморфными элементами. Особое внимание уделено сплавам системы  $Ti-Nb$ .

**Во втором разделе** подробно описаны методы подготовки образцов, технологический процесс дугового переплава слитков в атмосфере аргона, отражена процедура литья стержней в медные формы. Описаны использованные в работе методы исследования. Особое внимание уделено методу дифракции синхротронного рентгеновского излучения, который был использован для исследования структурно-фазового состояния сплавов как в режиме *ex-situ* (для анализа образцов в литом состоянии), так и в режиме *in-situ* (для наблюдения за структурно-фазовыми превращениями непосредственно в процессе нагрева и охлаждения отливок).

**Третий раздел** работы посвящен металлографическому анализу цилиндрических образцов, полученных методом литья вакуумным всасыванием. Типичные структуры слитков, полученных при кристаллизации сплавов в медных формах, представлены на рисунке 1. На большей площади поперечных сечений наблюдаются дендритные построения, главные оси которых ориентированы преимущественно в направлении теплоотвода.

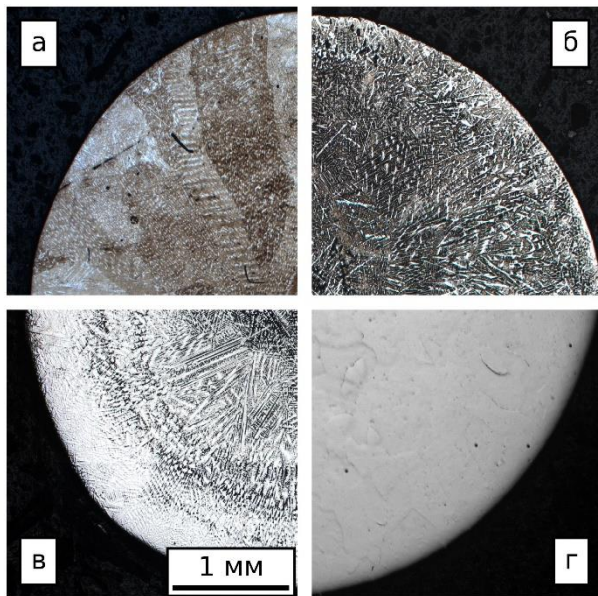


Рисунок 1 – Структура отливок, титан-ниобиевых сплавов, содержащих (а) 10 %, (б) 27,5 %, (в) 35 % и (г) 37,5 %  $Nb$

Для периферийных зон отливок характерно ускоренное охлаждение материала и формирование множества центров кристаллизации. Однако в ряде сплавов эти зоны визуально не проявляются. В зависимости от строения слитка анализируемые в работе сплавы системы  $Ti-Nb$  могут быть разделены на три группы. Первая группа включает в себя сплавы, содержащие до 25 %  $Nb$  (рисунок 1а). Структура материалов этой группы практически полностью представлена столбчатыми построениями, растущими от поверхности отливок в радиальном направлении. При этом явно выраженного влияния ускоренного охлаждения на структуру периферийных зон образцов первой группы не наблюдается. Структура образцов из сплавов, соответствующих второй группе (от 25 до 35 %  $Nb$ ), заметно отличается. На поперечных сечениях образцов наблюдаются светлые каемки – периферийные полосы, характеризующиеся пониженной травимостью материала (рисунок 1б,в). Их формирование вызвано особенностями распространения фронта кристаллизации при

образцов первой группы не наблюдается. Структура образцов из сплавов, соответствующих второй группе (от 25 до 35 %  $Nb$ ), заметно отличается. На поперечных сечениях образцов наблюдаются светлые каемки – периферийные полосы, характеризующиеся пониженной травимостью материала (рисунок 1б,в). Их формирование вызвано особенностями распространения фронта кристаллизации при



ускоренном охлаждении слитка вблизи медной формы. С повышением содержания ниобия зона ускоренного охлаждения расширяется, что было объяснено повышением температуры плавления материала и линзовидной формой двухфазной области (жидкость +  $\beta$ -фаза) на диаграмме состояния  $Ti-Nb$ . Сплавы, содержащие более 35 % ниобия, были отнесены к третьей группе. Даже после обработки раствором Кролла, являющимся сильным химическим травителем титановых сплавов, различий в микроструктуре по сечению образцов этого типа выявлено не было (рисунок 1г). Методом оптической металлографии структурные построения в форме дендритов не обнаружены.

Кроме того, в третьем разделе описано формирование структуры слитков при охлаждении ниже температуры  $\beta \leftrightarrow \alpha$  превращения. На образцах из всех исследованных сплавов скорость охлаждения была достаточной для формирования метастабильных структур, что обусловлено быстрым теплоотводом в холодную медную форму. В сплавах, содержащих менее 17,5 %  $Nb$ , сформирована мартенситная  $\alpha'$ -фаза. При содержании в сплаве 17,5 %  $Nb$  отливка представлена практически однофазной  $\alpha'$ -структурой. Увеличение содержания ниобия сопровождается постепенным уменьшением размеров кристаллов  $\alpha'$ -фазы. Металлографические исследования образцов, содержащих 27,5 %  $Nb$  и выше, осложнены повышением стойкости сплавов к травлению и одновременным уменьшением размеров структурных составляющих. Анализ этих сплавов целесообразно проводить с использованием дифракции рентгеновского излучения, либо с применением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования, выполненные методом ПЭМ, показали, что для богатых ниобием сплавов характерно формирование высокодисперсных выделений  $\omega$ -фазы, имеющих эллипсоидную морфологию (рисунок 2).

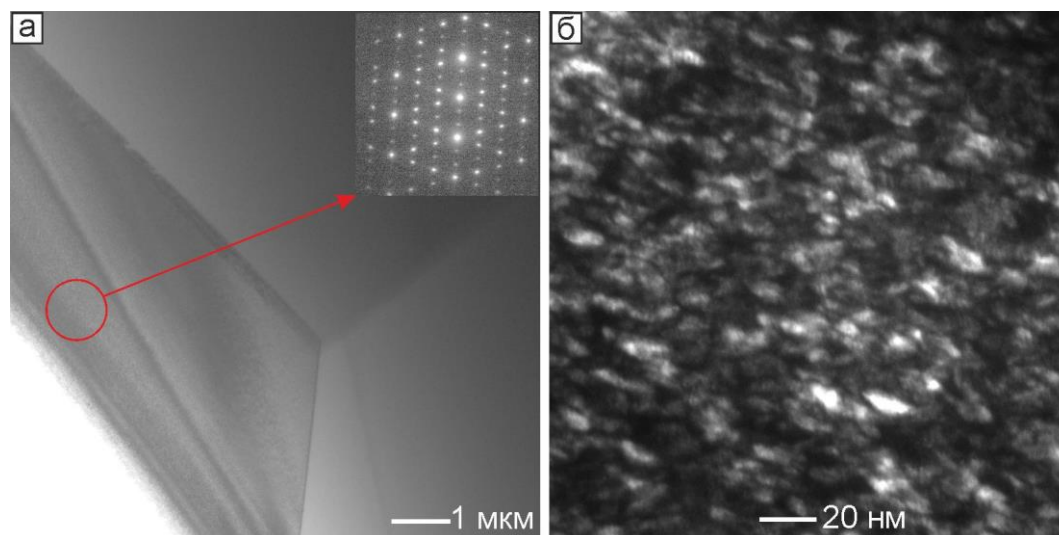


Рисунок 2 – ПЭМ снимки образца  $Ti-27,5Nb$ : (а) светлопольное изображение тройного стыка  $\beta$ -зерен (на врезке представлена электронограмма одного из зерен, демонстрирующая дифракцию от  $\beta$ -матрицы и двух вариантов  $\omega$ -фазы), (б) темнопольное изображение наноразмерных выделений  $\omega$ -фазы

В четвертом разделе приведены результаты *ex-situ* исследований полученных в работе материалов с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Проведенные исследования позволили получить информацию о фазовом составе отливок в зависимости от содержания ниобия, а также с высокой точностью оценить параметры решеток образующихся фаз.

Данные рентгенофазового анализа хорошо согласуются с результатами металлографических исследований, представленных в разделе 3, и позволяют существенно дополнить сведения, полученные с использованием методов микроскопии. Подтверждено, что сплавы, содержащие менее 17,5 % Nb, имеют структуру типа  $\alpha'$ . При изучении сплава *Ti-17,5Nb* зафиксировано образование  $\alpha''$ -структуры с чрезвычайно низким содержанием  $\beta$ -фазы. С увеличением концентрации ниобия количество  $\alpha''$ -фазы уменьшается, а доля  $\beta$ -фазы возрастает. В сплавах, содержащих от 30 % Nb и выше,  $\alpha''$ -фаза методом рентгеновской дифракции обнаружена не была. Для сплавов с 20...35 % Nb характерным является выделение  $\omega$ -фазы.

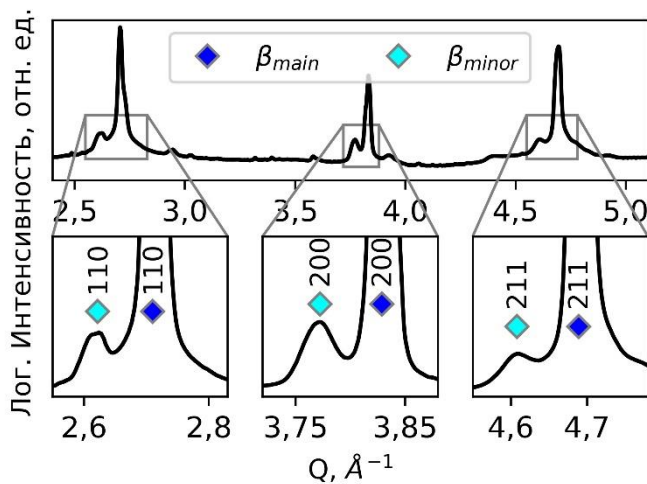


Рисунок 3 – Рентгенограмма сплава *Ti-45Nb*, состоящего из двух типов  $\beta$ -фазы, возникших в результате разрыва смешиваемости в системе *Ti-Nb*

Интерес представляют сплавы *Ti-37,5Nb* и *Ti-45Nb*, на дифракционных картинах которых были зафиксированы пики ОЦК-фазы с большим параметром решетки, чем у обычной  $\beta$ -фазы (рисунок 3). Учитывая тот факт, что на метастабильной диаграмме состояния системы *Ti-Nb* наблюдается разрыв смешиваемости, было сделано предположение о том, что структура, содержащая две ОЦК-фазы, получена в процессе спинодального распада. При этом было сформировано два типа  $\beta$ -фазы. Большей объемной долей обладает фаза  $\beta_{main}$ , параметр решетки которой ( $\sim 3,271 \dots 3,275 \text{ \AA}$ ) близок к параметру  $\beta$ -фазы в менее легированных сплавах системы *Ti-Nb*. Существенно меньшую объемную долю занимает фаза  $\beta_{minor}$  с параметром решетки в диапазоне от  $3,336 \text{ \AA}$  (для *Ti-37,5Nb*) до  $3,334 \text{ \AA}$  (для *Ti-45Nb*). Таким образом, разница в параметрах решеток между  $\beta_{minor}$  и  $\beta_{main}$  составляет почти 2 %. Следует отметить, что формирование двухфазной структуры не привело к заметному повышению твердости сплавов.

Значительная часть раздела 4 посвящена анализу геометрии элементарных ячеек различных фаз в титан-ниобиевых сплавах, полученных литьем в медные формы. Добавление ниобия приводит к изменению параметров решеток всех обнаруженных в сплавах фаз. При этом было отмечено, что параметры решеток

$\beta$ -,  $\alpha'$ - и  $\omega$ - фаз при добавлении ниобия изменяются незначительно, тогда как параметры решетки  $\alpha''$ -фазы изменяются более заметно. При увеличении содержания ниобия от 17,5 % до 27,5 % элементарная ячейка  $\alpha''$ -фазы постепенно изменяется от формы, близкой к  $\alpha'$ -фазе до формы, близкой к  $\beta$ -фазе.

В литературе, посвященной титан-ниобиевым сплавам, периодически поднимается вопрос об особенностях изменения объема решетки при  $\beta \rightarrow \omega$  превращении. Некоторые исследователи (например, *S. Banerjee* и *G. Aurelio* с соавторами) полагают, что это превращение происходит по бездиффузионному, исключительно сдвиговому механизму. Расчеты, проведенные в данной работе, показали, что изменение объема при  $\beta \rightarrow \omega$  преобразовании характерно не только для превращений, индуцированных повышением давления, но также может происходить и в процессе  $\beta \rightarrow \omega$  превращения при охлаждении двухкомпонентных сплавов. Так, согласно проведенным в данной работе вычислениям,  $\beta \rightarrow \omega$  переход приводит к небольшому, но измеримому изменению объема решетки. Кроме того, анализируя результаты экспериментов, было показано, что деформации решетки при  $\beta \rightarrow \alpha'$  и  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращениях по абсолютной величине существенно больше, чем при  $\beta \rightarrow \omega$  превращении.

**В пятом разделе** диссертационной работы представлены результаты исследований структурно-фазовых преобразований, обусловленных нагревом слитков *Ti-Nb* до температуры 900 °С со скоростью 30 °С/мин, выдержкой в течение 10 мин и последующим охлаждением со скоростью 50 °С/мин. Исследования были проведены с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ*. В процессе всего цикла термической обработки на каждом образце снимали более 400 рентгенограмм, которые были представлены в виде цветowych карт. Одна из них показана на рисунке 4 на примере сплава *Ti-27,5Nb*. Эксперименты такого типа были проведены для сплавов, содержащих 20, 25, 27,5, 30, 32,5 и 35 % ниобия. По полученным данным определяли интенсивность, положение и полуширину дифракционных максимумов. Эти данные использовали для определения значений температуры фазовых превращений, параметров решеток, определения коэффициентов термического расширения отдельных фаз, деформаций решеток в процессе фазовых превращений, величины гистерезиса температуры фазового перехода, а также ряда других параметров, характеризующих структурно-фазовые преобразования. В автореферате анализ структурно-фазовых преобразований проведен на примере сплава *Ti-27,5Nb*. Остальные материалы были изучены аналогичным образом и подробно описаны в основном тексте диссертационной работы. В начальном состоянии (после литья в медную форму) структура материала была представлена смесью  $\alpha''$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз. На рисунке 4 хорошо отражены процессы растворения и выделения различных фаз в процессе нагрева и охлаждения сплава. Так, например, четко проявляется рост интенсивности рефлекса  $\{111\}_\omega$  в диапазоне температур ~ 300...450 °С и дальнейшее его снижение вплоть до полного исчезновения при ~ 516 °С. Также хорошо различается начало выделения  $\omega$ -фазы при охлаждении материала, которому соответствует температура ~ 360 °С.

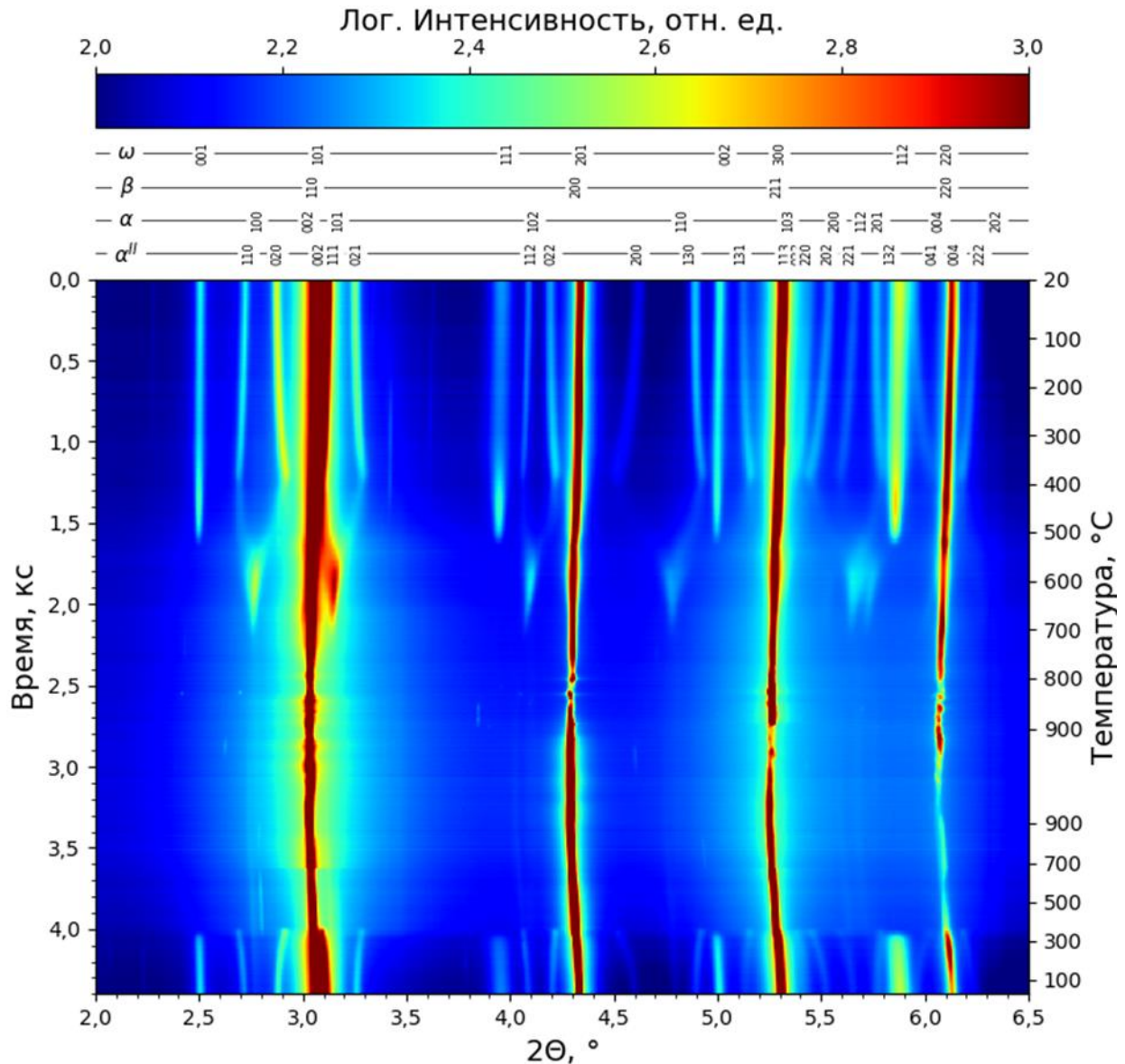


Рисунок 4 – Цветовая карта, иллюстрирующая изменение дифракционных картин при нагреве, выдержке и охлаждении сплава  $Ti-27,5Nb$

Используя такой подход, можно достаточно точно определить характерные температуры начала и окончания фазовых превращений в исследуемых сплавах. Кроме того, рисунок 4 позволяет сделать вывод о процессе термического расширения большинства фаз, выражающемся в сдвиге дифракционных максимумов в сторону меньших углов. В то же время поведение некоторых пиков  $\alpha'$ -фазы не соответствует этой тенденции, что обусловлено термическим сжатием  $\alpha'$ -кристаллитов вдоль направления  $[010]_{\alpha'}$  в процессе нагрева образцов. Такое поведение  $\alpha'$ -фазы характерно для всех исследованных сплавов. Можно предположить, что при соответствующем выборе метода обработки титан-ниобиевых сплавов, обеспечивающей специфическую кристаллографическую текстуру, в них может быть реализован инвар-эффект.

Изменения параметров решеток различных фаз, наблюдаемых в сплаве  $Ti-27,5Nb$  в процессе его нагрева, представлены на рисунке 5. Можно отметить, что

вплоть до 387 °С параметры решетки  $\alpha''$ -фазы непрерывно изменяются. Значения  $a_{\alpha''}$  и  $c_{\alpha''}$  возрастают, в то время как параметр  $b_{\alpha''}$  уменьшается. Такой характер изменений приводит к тому, что по мере роста температуры до 387 °С орторомбическая решетка  $\alpha''$ -фазы по форме приближается к кубической. Так, например, соотношения  $c/a$  и  $b/a$   $\alpha''$ -фазы приближаются к значению  $\sqrt{2}$ , при котором орторомбическая решетка становится кубической. В интервале между 387 °С и 528 °С параметры решетки  $\alpha''$ -фазы изменяются быстрее и характер этих изменений не совпадает с тем, который наблюдался в диапазоне температур от комнатной до 387 °С. Другими словами, происходит увеличение значений  $b_{\alpha''}$  и  $c_{\alpha''}$  и уменьшение  $a_{\alpha''}$ . Это означает, что соотношения  $c/a$  и  $b/a$   $\alpha''$ -фазы больше не стремятся к величине  $\sqrt{2}$ , а приближаются к значению  $\sqrt{3}$ , характерному для гексагональной элементарной ячейки. При этом орторомбичность  $\alpha''$ -фазы в интервале температур 387...528 °С начинает быстро возрастать и достигает единицы в момент образования  $\alpha$ -фазы.

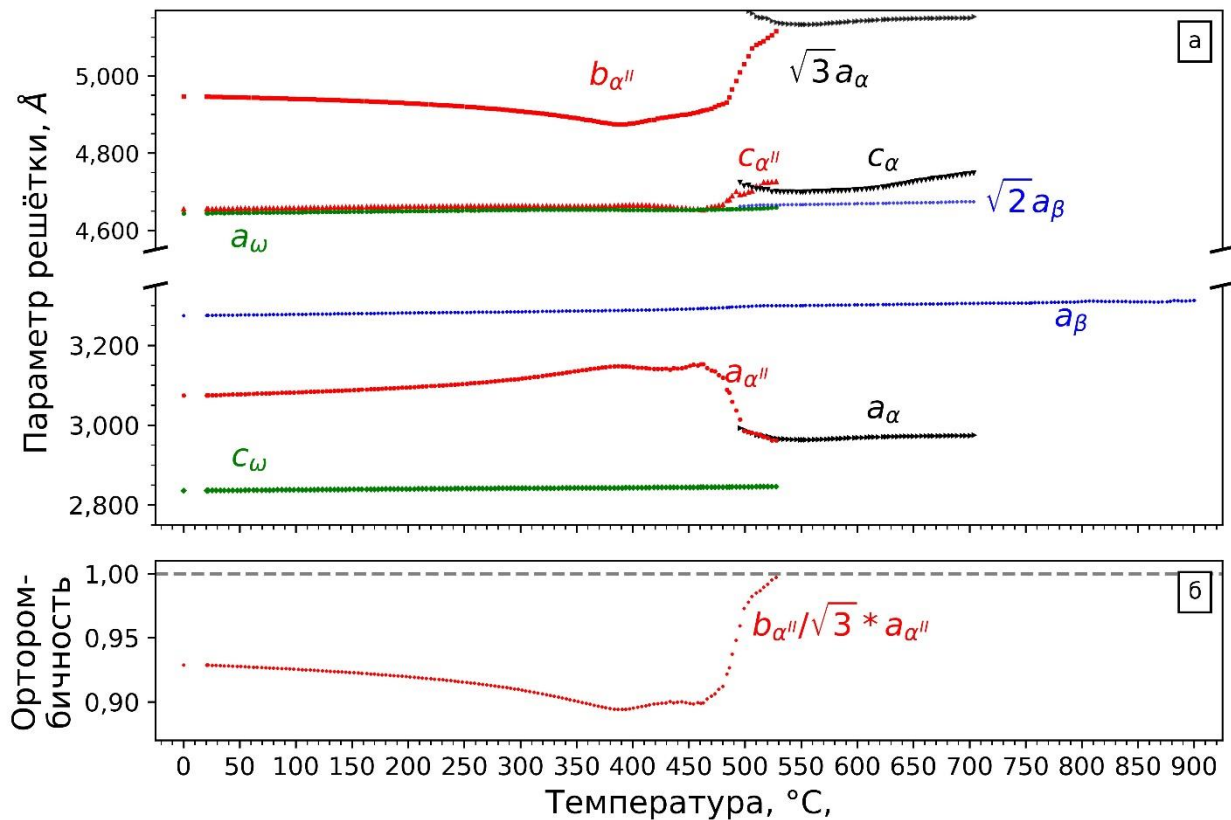


Рисунок 5 – Изменение параметров решеток  $\alpha$ -,  $\alpha''$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз (а), а также орторомбичности  $\alpha''$ -фазы (б) в процессе нагрева сплава  $Ti-27,5Nb$

Целесообразно сравнить температуры начала и конца фазовых превращений при охлаждении сплавов с метастабильной диаграммой состояния системы  $Ti-Nb$ , представленной на рисунке 6. Можно отметить, что большинство зафиксированных экспериментально точек хорошо согласуется с результатами других авторов. В то же время температуры начала и окончания  $\beta \rightarrow \alpha / \alpha'$  превращения,

установленные в данной работе, существенно выше по сравнению с представленными в литературе данными. Объясняется это тем, что в данной работе  $\beta \rightarrow \alpha'$  превращение являлось промежуточной стадией, предшествующей выделению  $\alpha''$ -фазы и при охлаждении сплава до комнатной температуры  $\alpha'$ -фаза в нем не наблюдалась.

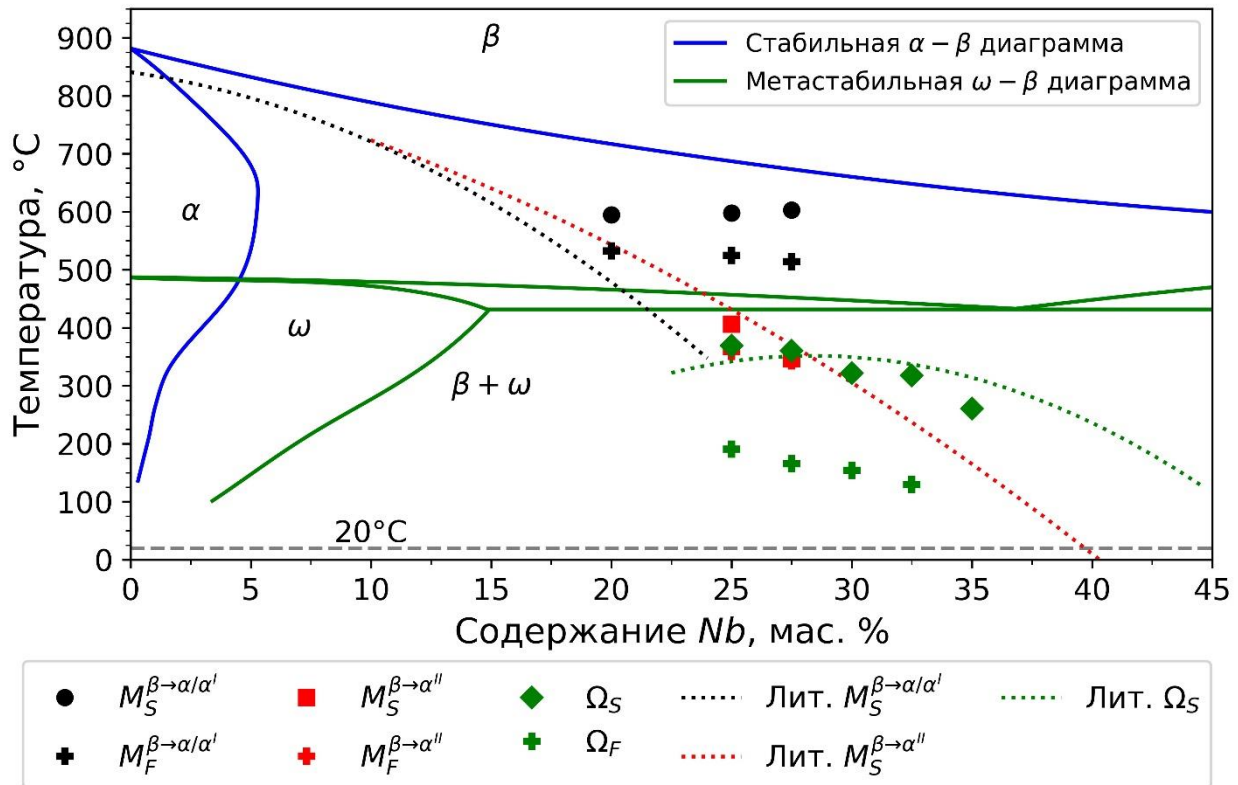


Рисунок 6 – Стабильная и метастабильная диаграммы состояния системы  $Ti-Nb$  с экспериментально определенными точками начала и окончания формирования различных фаз (при содержании ниобия до 45 %)

Структура  $\omega$ -фазы на уровне положения атомов в элементарной ячейке представляет особый интерес при изучении титановых сплавов, легированных  $\beta$ -изоморфными элементами. Известно, что формирование  $\omega$ -фазы из  $\beta$ -фазы может происходить путём «схлопывания» («коллапса») двух из каждых трёх параллельных плоскостей семейства  $\{111\}_\beta$ . Степень этого «коллапса» определяется фракционной координатой  $Z_\omega$ . Для титановых сплавов известны два типа  $\omega$ -фазы – тригональный и гексагональный. Формирование гексагональной  $\omega$ -фазы происходит в том случае, если «коллапс» плоскостей полностью завершается и расстояние между ними становится равным нулю, что соответствует значению  $Z_\omega = 1/6 \approx 0,167$ . При незавершенном «коллапсе» формируется тригональная  $\omega$ -фаза, которой соответствует интервал значений  $Z_\omega$  от 0 до  $1/6$  (не включая крайние точки). Тщательный анализ показал, что в литературе отсутствуют данные об изменении параметра  $Z_\omega$  при нагреве и охлаждении сплавов системы  $Ti-Nb$ . Данный пробел был восполнен при выполнении настоящей диссертационной работы. В

качестве примера на рисунке 7 представлено изменение параметра  $Z_{\omega}$  при нагреве и охлаждении сплавов  $Ti-27,5Nb$  и  $Ti-35Nb$ . Можно отметить, что в процессе нагрева этих сплавов (а также всех других исследованных материалов) происходит постепенное уменьшение параметра  $Z_{\omega}$ , что говорит об изменении  $\omega$ -фазы от практически идеального гексагонального типа к тригональному. При охлаждении всех образцов, кроме  $Ti-35Nb$ , наблюдается обратная ситуация:  $Z_{\omega}$  увеличивается, приближая  $\omega$ -фазу к идеальному гексагональному типу. При этом в сплаве  $Ti-35Nb$  в коротком интервале температур формируется «идеальная» гексагональная  $\omega$ -фаза после чего параметр  $Z_{\omega}$  практически не изменяется.

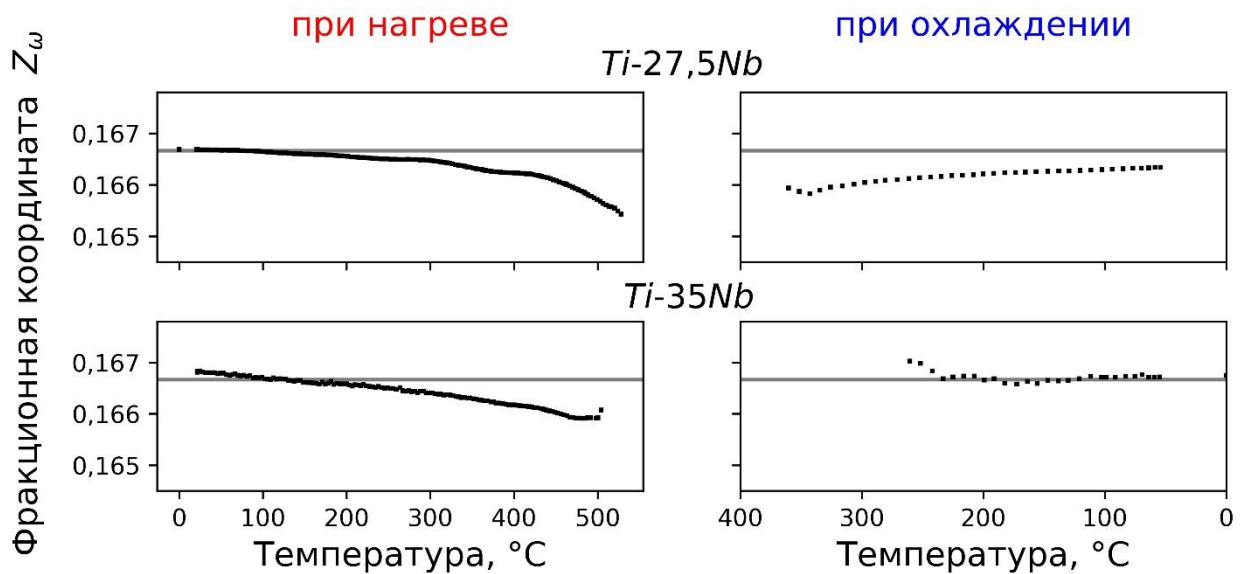


Рисунок 7 – Изменение фракционной координаты  $Z_{\omega}$  при нагреве и охлаждении образцов из сплавов  $Ti-27,5Nb$  и  $Ti-35Nb$

**В шестом разделе** описана связь твердости и модуля Юнга сплавов  $Ti-Nb$ , полученных литьем в медные формы, с их структурой. Установлено, что увеличение концентрации ниобия до 15 % не приводит к существенным изменениям уровня микротвердости образцов, основной структурной составляющей в которых является  $\alpha'$ -фаза. Минимальный уровень микротвердости зафиксирован при исследовании сплава  $Ti-17,5Nb$ , в структуре которого доминирует  $\alpha''$ -фаза. Микротвёрдость образцов, содержащих от 20 % до 27,5 % ниобия, достигает 350...400  $HV$ , что на 38...56 % выше по сравнению со сплавами, выходящими за эти пределы. Максимальное значение твердости (400  $HV$ ), а также модуля Юнга соответствует образцам с 20 % ниобия. При дальнейшем увеличении содержания ниобия твердость образцов постепенно снижается.

Рассматривая титан-ниобиевые сплавы в качестве перспективных биоматериалов, следует особое внимание обратить на их упругие свойства. Величина модуля Юнга полученных отливок снижалась от 80 ГПа для сплава  $Ti-15Nb$  до 48 ГПа для сплава  $Ti-17,5Nb$ . Объясняется такой характер поведения материалов изменением их фазового состава. Структура сплава  $Ti-15Nb$  преимущественно

состоит из  $\alpha'$ -фазы, в то время как в сплаве  $Ti-17,5Nb$  доминирует  $\alpha''$ -фаза, характеризующаяся более низкими значениями модуля Юнга. Максимальное значение модуля Юнга (96 ГПа), зафиксированное в диссертационной работе, соответствует сплаву  $Ti-20Nb$ . Это значение примерно в два раза выше по сравнению со сплавом  $Ti-17,5Nb$ . Один из факторов, объясняющих упругие свойства сплава с 20 % ниобия, связан с высокой долей  $\omega$ -фазы. Модуль Юнга сплавов, содержащих 30 % и 35 % ниобия, составил 62 ГПа и 69 ГПа соответственно. Обобщая полученные в настоящей диссертационной работе результаты, можно предположить, что значения модуля Юнга титановых фаз уменьшаются в следующем порядке:  $\omega > \alpha > \alpha' > \beta > \alpha''$ . Кроме того, сопоставляя модуль Юнга сплавов, в структуре которых присутствовала  $\alpha''$ -фаза, была выявлена следующая закономерность: наименьшими значениями модуля Юнга обладают сплавы, показатель орторомбичности  $\alpha''$ -фазы в которых близок к единице, а соотношение параметров  $c/a$  близко аналогичному соотношению в  $\alpha'$ -фазе (рисунок 8).

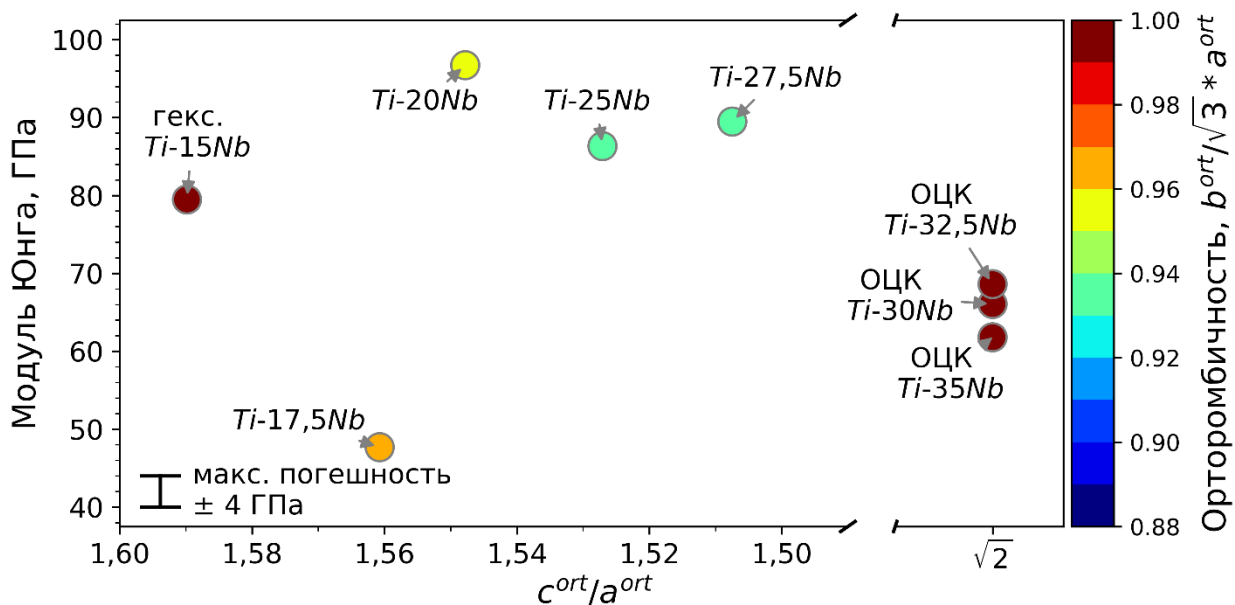


Рисунок 8 – Диаграмма, иллюстрирующая связь модуля Юнга с орторомбичностью и соотношением  $c/a$   $\alpha''$ -фазы

**В седьмом разделе** диссертационной работы описано практическое использование полученных результатов. Большой объем рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований позволил разработать ряд методических рекомендаций по использованию синхротронного излучения для анализа эволюции структуры титан-ниобиевых сплавов при реализации различных методов внешнего воздействия. Наибольший практический интерес представляют разработанные на языке программирования *Python* алгоритмы, предназначенные для автоматической обработки большого количества дифракционных картин. Методические рекомендации были выпущены в виде пособия и переданы в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Тех-



нологии высокоресурсных авиационных конструкций» филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова », а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Кроме того, были сформулированы рекомендации по выбору содержания ниобия в сплаве в зависимости от назначения материала и требуемого модуля Юнга. Для применения в медицине и проведения дальнейших глубоких исследований рекомендован сплав  $Ti-17,5Nb$ , модуль упругости которого составляет 48 ГПа, что достаточно близко к величине модуля упругости костей человека (4...30 ГПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Металлографические исследования сплавов, содержащих от 10 до 45 % ниобия, показали, что в зависимости от состава заготовок, полученных литьем в медные водоохлаждаемые формы, возможно формирование трех типов структур. При содержании ниобия от 10 до 25 % цилиндрические отливки состоят из столбчатых дендритов, вытянутых от периферийных зон к центру. В отливках такого типа не наблюдается явно выраженных отличий в поперечных сечениях образцов. В периферийных зонах отливок, содержащих от 27,5 % до 35 % ниобия, выявляются слаботравящиеся зоны ускоренного охлаждения, размеры которых возрастают с увеличением содержания ниобия в сплаве. В средних и центральных частях образцов этой группы наблюдаются дендриты различной морфологии. При содержании ниобия более 37,5 % отливки полностью состоят из слаботравящихся относительно равноосных зерен  $\beta$ -фазы.

2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ* было показано, что при содержании в отливках от 37,5 до 45 % ниобия, в процессе их быстрого охлаждения в медной форме за счет спинодального распада формируются два типа  $\beta$ -фазы, отличающиеся параметрами решетки на  $\sim 1$  %. Основной объем материала занимает  $\beta$ -фаза, параметр решетки которой (3,271...3,275 Å) близок к параметрам решетки  $\beta$ -фазы в низколегированных сплавах системы  $Ti-Nb$ . Объемная доля  $\beta$ -фазы с параметром (3,334...3,336 Å) в этих сплавах мала, что подтверждается низкой интенсивностью ее рефлексов. Показано, что формирование двух типов  $\beta$ -фазы не оказывает существенного влияния на микротвердость сплавов  $Ti-37,5Nb$  и  $Ti-45Nb$ .

3. На основании результатов экспериментов по дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *ex-situ* установлено, что параметры решеток  $\alpha'$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз слабо изменяются при изменении состава сплавов. В то же время параметры решетки  $\alpha''$ -фазы в значительной степени определяются содержанием ниобия в отливках. При  $\beta \rightarrow \alpha'$  превращении деформации решетки слабо изменяются с ростом содержания ниобия, тогда как при превращении  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращении деформации более чувствительны к изменениям состава. С увеличением содержания ниобия при  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращении деформации решетки

вдоль  $[100]_{\alpha''}$  увеличиваются, вдоль  $[010]_{\alpha''}$  – уменьшаются, вдоль  $[001]_{\alpha''}$  – изменяются слабо. Показано, что при увеличении содержания ниобия от 17,5 % до 27,5 % параметры решетки  $\alpha''$ -фазы изменяются разнонаправленно таким образом, что ее элементарная ячейка изменяется от формы, близкой к  $\alpha'$ -фазе, к форме, соответствующей  $\beta$ -фазе.

4. Экспериментально показано, что деформации решетки при  $\beta \rightarrow \omega$  превращении по абсолютной величине существенно меньше, чем при  $\beta \rightarrow \alpha'$  и  $\beta \rightarrow \alpha''$  мартенситных превращениях. Зафиксированные экспериментально слабые изменения объема кристаллической решетки при  $\beta \rightarrow \omega$  превращении подтверждают гипотезу о том, что отмеченный тип преобразования в титан-ниобиевых сплавах не является фазовым превращением исключительно сдвигового типа.

5. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме *in-situ* определены коэффициенты термического расширения  $\alpha''$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз в интервалах температур от 22 до 528 °С. Показано, что в процессе нагрева сплавов, содержащих от 20 до 27,5 % ниобия, наблюдается увеличение параметров  $a$  и  $c$  и уменьшение параметра  $b$   $\alpha''$ -фазы, свидетельствующее о возможности проявления в них инвар-эффекта в диапазоне температур от 22 до 385 °С. При более высоких температурах будет происходить растворение  $\alpha''$ -фазы.

6. С использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения при нагреве и охлаждении образцов из сплавов  $Ti-xNb$  ( $x = 20; 25; 27,5; 30; 32,5; 35$ ) изучено изменение фракционной координаты  $Z_{\omega}$ , характеризующей тип  $\omega$ -фазы. Показано, что в процессе нагрева величина  $Z_{\omega}$  уменьшается независимо от состава сплава, отдаляясь от гексагонального и приближаясь к тригональному типу. В процессе охлаждения всех образцов, кроме  $Ti-35Nb$  наблюдается обратная ситуация:  $Z_{\omega}$  увеличивается, приближая  $\omega$ -фазу к идеальному гексагональному типу. При этом в сплаве  $Ti-35Nb$  в коротком интервале температур формируется «идеальная» гексагональная  $\omega$ -фаза после чего параметр  $Z_{\omega}$  практически не изменяется.

7. Методом дифракции синхротронного излучения определены температуры начала и окончания формирования метастабильных фаз при охлаждении титан-ниобиевых сплавов, зафиксированы температурный гистерезис фазовых превращений, а также температуры  $T_0$  термодинамического равновесия между  $\beta$ -фазой и выделяющимися из нее метастабильными фазами. Уточнены температуры начала образования  $\omega$ -фазы ( $\Omega_S$ ) при охлаждении сплавов  $Ti-Nb$  в диапазоне концентраций от 25 до 35 % ниобия.

8. Сопоставляя результаты измерения модуля Юнга, полученные с использованием метода возбуждения импульсов, с результатами анализа параметров решеток фаз, образующихся в системе  $Ti-Nb$ , было установлено, что наименьшими значениями модуля Юнга обладают сплавы, показатель орторомбичности  $\alpha''$ -фазы в которых близок к единице, а соотношение параметров  $c/a$  близко аналогичному соотношению в  $\alpha'$ -фазе. На примере сплава  $Ti-17,5Nb$  показано, что

при степени орторомбичности 0,965 в полученных методом литья заготовках модуль Юнга составляет 48 ГПа. Данное значение близко к модулю Юнга кортикальной кости человека (4...30 ГПа), что позволяет считать сплав  $Ti-17,5Nb$  перспективным для дальнейшего применения в медицине.

9. Показано, что максимальным модулем Юнга (96 ГПа) и высокой твердостью ( $\sim 400 HV$ ) обладает сплав  $Ti-20Nb$ , содержащий максимальное количество  $\omega$ -фазы и обладающий соотношением  $c/a \alpha''$ -фазы, равным 1,548. Это позволяет считать его перспективным для применения в изделиях конструкционного назначения, к которым предъявляются повышенные требования по коррозионной стойкости.

10. Обоснованные при выполнении работы технические предложения переданы в виде методических пособий в АО «Институт прикладной физики», в базовый учебный научно-производственный центр «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова», а также в отдел испытаний материалов и элементов конструкций ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Полученные в работе результаты используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов» и 28.03.02 – «Наноинженерия» (дисциплины «Материаловедение», «Физические методы исследования материалов» и «Математическое моделирование и современные проблемы наук о материалах и процессах»).

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в научных изданиях, входящих в список ВАК:

1. Структура и фазовый состав биомедицинских сплавов системы  $Ti-Nb$  в литом состоянии и после термической обработки / А. Тёммес, И.В. Иванов, А.А. Руктуев, Д.В. Лазуренко, И.А. Батаев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. Т. 10 (760). – С. 44–51.

2. Влияние плотности мощности электронного пучка на структуру титана при вневакуумной электронно-лучевой обработке / И.В. Иванов, А. Тёммес, В.Ю. Скиба, А.А. Руктуев, И.А. Батаев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. Т. 10 (760). – С. 10–17.

### Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных *Web of Science / Scopus*:

3. *Application of Different Diffraction Peak Profile Analysis Methods to Study the Structure Evolution of Cold-Rolled Hexagonal  $\alpha$ -Titanium* / I. V. Ivanov, D. V. Lazurenko, A. Stark, F. Pyczak, A. Thömmes, I. A. Bataev // *Metals and Materials International*. – 2020. – Vol. 26, iss. 1. – P. 83–93.

4. Thoemmes, A. *Microstructure and mechanical properties of annealed, quenched and suction cast Ti-6Al-4V* / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. A. Ruktuev // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 511. – Art. 12020.
5. *Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine* / A. Thoemmes, I. A. Bataev, N. S. Belousova, D. V. Lazurenko // *11 Intern. Forum on Strategic Technology (IFOST 2016), Novosibirsk, 1–3 June 2016*. – 2016. – Vol. 1. – P. 26–29.
6. *Thoemmes, A. Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys* / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. A. Kashimbetova // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 769. – P. 29–34.
7. *Thoemmes A. Characterization of Ti-xNb (x = 25 – 35) Alloys in as Melt and Annealed States* / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. Ruktuev // *Materials Science Forum*. – 2019. Vol. 946. – P. 287–292.
8. *Ivanov I.V. Corrosion Resistance of Medical Stainless Steel Obtained by Non-Vacuum Electron Beam Cladding* / I. V. Ivanov, E. I. Tkachenko, A. Thoemmes // *Material Science Forum*. – 2019. – Vol. 946. – P. 73–78.
9. *Relationship between phase composition and wear resistance of titanium alloys* / I. V. Ivanov, A. Thoemmes, K. I. Emurlaev, E. I. Tkachenko, E. A. Rudenya // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 795. – Art. 12009.
10. *Metal-Intermetallic Laminate Ti-Al<sub>3</sub>Ti Composites Produced by Spark Plasma Sintering of Titanium and Aluminum Foils Enclosed in Titanium Shells* / D.V. Lazurenko, V.I. Mali, I.A. Bataev, A. Thoemmes, A.A. Bataev, A.I. Popelukh, A.G. Anisimov, N.S. Belousova // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2015. – Vol. 46, iss. 9. – P. 4326–4334.
11. *Ivanov I.V. The Influence of the Crystallographic Texture of Titanium on its Corrosion Resistance in Biological Media* / I. V. Ivanov, A. Thoemmes, A. A. Kashimbetova // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 769. – P. 42–47.
12. *Ruktuev A.A. Producing of Ti-Ta-Nb layers on Ti-substrate by electron beam treatment* / A. A. Ruktuev, A. Thoemmes, A. G. Tyurin // *Proceedings of the advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures: AIP Conference Proceedings*. – Tomsk, Russia, 1–5 October 2018. – Art. 20258.

Отпечатано в типографии Новосибирского  
государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,  
Тел./факс: (383)346-08-57  
формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.  
заказ № 917 подписано в печать 13.10.2020 г.