

ОТЗЫВ

официального оппонента **Илларионова Анатолия Геннадьевича**
на диссертационную работу **Тёммес Александра**
«**Структура и свойства биосовместимых метастабильных сплавов Ti-Nb, полученных
литьем в медные формы**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности **05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)**

Актуальность темы диссертации. В работе проведено исследование влияния содержания ниобия в двойных биосовместимых Ti-Nb сплавах на формирование метастабильного структурно-фазового состояния и комплекса физико-механических свойств литых в водоохлаждаемые медные формы заготовок, а также изучена эволюция фазового состава литых сплавов при нагреве и охлаждении в широком диапазоне температур с использованием синхротронного излучения. Это позволило установить характерные взаимосвязи между структурой и свойствами сплавов, закономерности протекания фазовых превращений при термическом воздействии и предложить рекомендации по перспективам использования ряда сплавов, что является актуальным для материаловедения биосовместимых сплавов как с научной, так и практической точек зрения.

Структура и основное содержание работы. Диссертация Тёммес Александра изложена на 217 страницах машинописного текста, состоит из введения, семи разделов, заключения, списка литературы из 251 источника, списка сокращений и условных обозначений, трех приложений.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, представлены ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, выносимые на защиту положения, рассмотрены степень достоверности и апробации результатов, указаны личный вклад автора в работу, соответствие диссертации паспорту заявленной специальности, приведен объем и структура работы.

Первый раздел «Титан и другие материалы, используемые в медицине (Литературный обзор)» освещает современное состояние научных исследований по тематике диссертационной работы. В разделе приведены исторический обзор материалов, используемых в медицине, предъявляемые к ним требования с точки зрения механических свойств, коррозионной стойкости, биосовместимости. Дана общая характеристика используемых в настоящее время металлических биоматериалов – нержавеющей сталей, сплавов на основе кобальта и титана. Более подробно рассмотрены физические основы металлургии титановых сплавов с β -изоморфными элементами и в первую очередь с ниобием, касающиеся формируемого структурно-фазового состояния в сплавах, анализа двойных стабильных и метастабильных

диаграмм, особенностей кристаллического строения, образующихся стабильных и метастабильных фаз. В заключении раздела уделено внимание процессам выделения вторых фаз в сплавах системы Ti-Nb при термическом воздействии и приведены выводы. В целом, раздел дает необходимое представление о развиваемых в работе направлениях исследований и имеющихся на настоящий момент литературных данных, связанных с тематикой диссертации.

Во **втором разделе** «Материалы и методы исследований» приведены данные по шихтовым материалам и получению из них опытных двойных Ti-Nb-сплавов методом вакуумного литья всасыванием расплава в медную форму, маркировка полученных сплавов и соответствующие им химические составы. В разделе подробно описана методика ex-situ и in-situ исследования Ti-Nb-сплавов с использованием синхротронного излучения, включая проведение расчетов параметров кристаллических решеток фиксируемых фаз, а также используемые в диссертации методики микроструктурного анализа (световая, растровая и просвечивающая электронная микроскопия) и определения физико-механических свойств – модуля упругости и микротвердости. Описание методов получения сплавов, режимов их обработки, а так методов исследования, которые использованы в экспериментальных разделах диссертации, отражено в разделе достаточно полно.

В **третьем разделе** «Структурные исследования титан-ниобиевых заготовок, полученных по технологии дугового переплава в атмосфере аргона» проведена аттестация структуры литых сплавов методами световой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Рассмотрены особенности формирования литой структуры в исследуемых сплавах. Проведен анализ развития ликвации в формируемой дендритной структуре и представлена ее расчетная оценка, исходя из диаграммы Ti-Nb. Получены данные по морфологии выделения ω -фазы в литом сплаве Ti-27,5Nb. Это дало наглядную картину трансформации литой структуры при варьировании содержания ниобия в широких пределах. В тоже время результаты анализа в главе могли выглядеть полнее, если бы методом просвечивающей микроскопии был проведен анализ структурного состояния сплавов с многофазной $\alpha''+\omega+\beta$ -структурой, так как достаточно интересен с научной точки зрения вопрос мест относительного расположения α'' , ω - фаз в литой структуре и изменения размеров ω - фазы в исследуемых сплавах.

В **четвертом разделе** «Исследование литых сплавов системы Ti-Nb методом дифракции синхротронного излучения» проведен анализ их фазового состава, расчет для фиксируемых после литья фаз параметров кристаллических решеток, их объемных изменений, соотношений между ними, а так же определены главные деформации в результате $\beta\rightarrow\alpha'$ -, $\beta\rightarrow\alpha''$ -, $\beta\rightarrow\omega$ - превращений. Предложено объяснение формирования фазового состава в литых сплавах в зависимости от содержания ниобия с точки зрения современных подходов,

имеющихся в литературе. Найдено, что при $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращении главные деформации в α'' -фазе более чувствительны к изменению состава, чем при $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращении в α' -фазе. Полученные в главе результаты дают хорошее представление о влиянии содержания ниобия в литых сплавах на изменение фазового состава, параметров кристаллических решеток фаз и вызываемых в результате фазовых превращений при ускоренном охлаждении объемных изменений и главных деформаций. Дополнительную ценность глава могла бы приобрести, при наличии в ней оценки объемной доли фиксируемых фаз в зависимости от содержания ниобия.

В пятом разделе «Исследование титан-ниобиевых сплавов в процессе нагрева и охлаждения с использованием дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме in-situ» рассмотрена эволюция фазового состава и параметров решетки фиксируемых фаз при нагреве в β -область и последующем охлаждении сплавов Ti-xNb ($x=20, 27,5, 35$ мас.%). В ходе сравнительного анализа полученных результатов предложена последовательность протекающих при нагреве и охлаждении фазовых превращений, определены температуры фазовых переходов в исследованных сплавах, произведен расчет коэффициентов термического расширения фиксируемых фаз. Найдена температурная зависимость параметра Z_{ω} ω -фазы при нагреве и охлаждении ряда сплавов.

Это, на сколько мне известно, первое в России такого рода подробное, хорошо иллюстрированное исследование с использованием рентгеновского синхротронного излучения применительно к титановым сплавам.

В шестом разделе «Механические свойства титан-ниобиевых сплавов» представлены данные по влиянию содержания ниобия в литых сплавах Ti-Nb на микротвердость и модуль упругости. В ходе исследования подтверждена связь между фазовым составом, включая качественное изменение соотношения фаз, литых сплавов и уровнем их микротвердости, модуля упругости. Проведен сравнительный анализ полученных значений модуля упругости литых сплавов с литературными данными для закаленных сплавов. Предложено связывать минимальный уровень модуля Юнга в сплаве Ti-17,5Nb (48 ГПа) с определенным уровнем параметров c/a и $b/\sqrt{3}a$ решетки α'' -фазы. Последний подход интересен, но, чтобы убедиться в его работоспособности, на мой взгляд, необходим в будущем набор определенной статистики. Хорошее исследование с наглядным представлением полученных экспериментальных данных и детальным анализом с привлечением литературных данных.

В седьмом разделе «Практическое использование результатов исследований» описаны методические рекомендации по оценке параметров решеток отдельных фаз в процессе нагрева и охлаждения титановых сплавов, выпущенные в виде методического пособия и переданные для практического использования на ряд предприятий (перечень указан ниже в абзаце Приложения...); приведены данные о полученном диапазоне изменения модуля упругости в

исследованных сплавах и в связи с этим возможных их сферах применения в результате варьирования состава и проведения дополнительной термической обработки; использовании результатов работы в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете. Данные раздела дают необходимое представление о практических аспектах проделанной работы.

В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе, а также рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Приложения к диссертации содержат акты об использовании результатов исследований в производственных условиях от АО «Институт прикладной физики», филиала ПАО «Компания «Сухой» «НАЗ им. В.П.Чкалова», СибНИА им. С.А. Чаплыгина, титульный лист разработанных при участии диссертанта Методических рекомендаций по оценке дефектного состояния и фазового состава металлических сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а также композиционных материалов на их основе при нагреве и пластической деформации; акт об использовании результатов работы в учебном процессе от Новосибирского государственного технического университета.

В целом, полученные в диссертации Тёммес А. экспериментальные результаты по взаимосвязи структуры, фазового состава и физико-механических свойств в биосовместимых метастабильных сплавах системы Ti-Nb позволяют говорить об их реальной значимости как в научном, так и практическом аспекте.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Диссертационная работа Тёммес А. вносит определенный вклад в развитие современных научных представлений о формировании структуры, фазового состава и свойств в перспективном классе материалов, к которым относятся биосовместимые титановые сплавы, а именно:

- установлены методом синхротронного рентгеновского излучения температурные интервалы реализации β - ω -превращения при ускоренном охлаждении сплавов Ti-(25-35) мас. % Nb;
- измерена зависимость фракционной координаты Z_{ω} , характеризующей расположение атомов в решетке ω -фазы, от температуры нагрева предварительно закаленных сплавов Ti-xNb (x= 20, 25, 27,5, 30, 32, 35 мас.%) и показано, что для исследованных составов величина Z_{ω} уменьшается при увеличении температуры нагрева вплоть до момента полного растворения ω -фазы;
- определены последовательность фазовых и фиксируемых объемных изменений при нагреве и охлаждении полученных литьем в медные формы Ti-Nb- сплавов и соответствующие им температурные интервалы.

Это расширяет границы научных знаний об особенностях реализации фазовых превращений в широко используемой в науке и практике системе Ti-Nb.

Практическая значимость полученных результатов, на мой взгляд, состоит в следующем:

- показана возможность получения в сплаве Ti-17,5Nb после литья в медную форму низкого модуля упругости на уровне 48 ГПа, близком к уровню модуля упругости кортикальной кости, что открывает перспективы разработки на базе этого сплава биомеханически совместимых изделий медицинского назначения;

- разработаны и переданы на ряд предприятий (АО «ИПФ», филиал ПАО «Компания «Сухой» «НАЗ имени В.П. Чкалова», ФГУП «Сибирский НИИ авиации имени С.А. Чаплыгина») методические рекомендации по оценке параметров структуры титановых сплавов при нагреве и охлаждении, которые могут быть использованы для оптимизации режимов их термической обработки на этих промышленных площадках.

Полученные результаты работы соответствуют поставленным целям и задачам, их достоверность подтверждается комплексным подходом к проведению исследований с применением нескольких взаимно дополняющих методик.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре (раздел 1) практически нет данных по использованию основного в диссертации метода синхротронного рентгеновского излучения для анализа фазовых превращений в сплавах титана с метастабильными фазами.
2. В разделе 2 в таблице 2.1. на стр. 55 диссертации при описании химических составов исследуемых приведено содержание только основного легирующего элемента - ниобия. Возник вопрос – оценивалось ли в полученных сплавах содержание примесей (O, C, N, H), которые могут влиять на протекание фазовых превращений и уровень упругих свойств?
3. В разделе 3 для сплавов, содержащих до 35%Nb, проводится преимущественно анализ дендритной структуры, а для сплавов, содержащих более 35%Nb, анализируется зеренная структура. Вопрос – есть ли данные о том, как соотносятся между собой дендритная и зеренная структура применительно к сплавам одного состава?
4. В разделе 4 методом синхротронного рентгеновского анализа у сплавов Ti-37,5 Ti-45Nb обнаружена β -фаза с аномально высоким периодом решетки 3,334-3,336 Å, появление которой объясняется развитием спинодального распада. Может ли дополнительным фактором наличия такого аномально высокого периода в данной фазе быть развитие процесса наводороживания образца при пробоподготовке, например, в результате травления?
5. Согласно данным, приведенных на рис. 4.5. диссертации на стр. 84, ω -фаза, образующаяся в литых сплавах с содержанием 25-35 мас. % Nb имеет атомный объем больше, чем

метастабильная β -фаза. В тоже время по литературным данным и результатам моих собственных исследований сплавов системы Ti-Nb при образовании ω -фазы в ходе закалки наблюдается уменьшение ее атомного объема по сравнению с исходным метастабильным β -твердым раствором. С чем вы связываете отклонение Ваших данных от имеющимися в литературе?

6. При анализе структурно-фазовых преобразований при нагреве и охлаждении образцов из сплава Ti-27,5Nb некорректно писать об $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha''$ -превращении (стр. 112 в разделе 5.2 диссертации), так как по термодинамике в условиях охлаждения α -фаза более равновесная, чем α'' -фаза, и в связи с этим превращение $\alpha \rightarrow \alpha''$ – не может реализоваться. Корректнее писать о протекании в ходе охлаждения отдельно $\beta \rightarrow \alpha$ - и $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращений.

7. Отсутствие данных по модулю упругости у ряда сплавов на рис. 6.1 на странице 165 диссертации затрудняет получение общей картины по взаимосвязи структурно-фазового состояния исследуемых сплавов с упругими свойствами?

8. На рис. 8 автореферата и рис. 6.3 в диссертации для β -фазы орторомбичность должна быть представлена в виде $b/\sqrt{2}a$, а не совпадать с обозначенной на оси орторомбичностью для α'' -фазы $b/\sqrt{3}a$.

Вышеуказанные вопросы и замечания не снижают общий высокий уровень диссертационной работы. Диссертация представляет собой завершенную работу, в рамках которой проведено большое количество комплексных экспериментальных исследований и дано их научное обоснование.

Диссертация соответствует отрасли технических наук, а ее тема и содержание формуле специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении) и следующим пунктам ее паспорта: п. 1. «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий»; п. 3. «Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций»; п. 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой».

Содержание автореферата Тёммес Александра соответствует тексту диссертации.

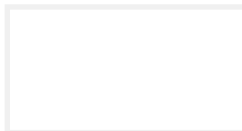
Результаты работы были представлены на научных конференциях и семинарах различного уровня, включая четыре международных конференции, результаты проведенных исследований опубликованы как в статьях в российских журналах, входящих в перечень

изданий, рекомендованных ВАК РФ, так и индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

На основании вышеописанного считаю, что диссертационная работа «Структура и свойства биосовместимых метастабильных сплавов Ti-Nb, полученных литьем в медные формы» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний и полностью удовлетворяет требованиям пункта 9 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Тёммес Александр, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении).

Официальный оппонент:

доцент кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидат технических наук, доцент



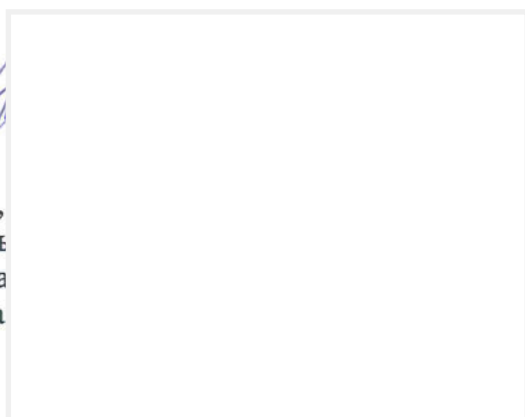
Илларионов Анатолий Геннадьевич

Дата подписания отзыва: «17» ноября 2020 г.


Собственноручную подпись
А.Г. Илларионова заверяю

Ученый секретарь УрФУ,

to



620002, Россия, г. Екатеринбург,
ФГАОУ ВО Уральский федеральный
Президента России Б.Н. Ельцина
Тел: +7(343)-375-46-95. E-mail: a

Получила в седем 26.11.2020  Тёммес А.
С отзывом ознакомлен 26.11.2020 Тёммес А.