

УДК 621.793.539.61:669.018:620.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B

А.А. Дробышевская¹, В.М. Береснев², А.Д. Погребняк^{3,4}

¹ *Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины*

г. Харьков, 61022, пл. Свободы, 6, Украина

E-mail: danna77@mail.ru

² *Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

г. Харьков, 61077, пл. Свободы, 4, Украина

³ *Сумской государственный университет*

г. Сумы, 40007, ул. Римского-Корсакова, 2, Украина

⁴ *Сумской институт модификации поверхности*

г. Сумы, а/я 163, Украина

Поступила в редакцию 20 января 2010 г., принята к публикации 16 марта 2010г.

В статье представлены результаты исследования механических свойств и стойкости к коррозии Ti-Cr-N /Ni-Cr-Fe-Si-B покрытий, полученных комбинацией вакуумно-дугового осаждения и плазменно-детонационной технологии. Для анализа механических свойств были проведены испытания твердости методом наноиндентирования, а также тесты на износ, коррозионную стойкость в разных средах и адгезию. Показано уменьшение износа при трении цилиндра по плоскости почти на порядок, повышение твердости и коррозионной стойкости в агрессивной среде.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: комбинированное покрытие, твердость, коррозионная стойкость.

RESEARCH OF MECHANICAL CHARACTERISTIC OF NANOCOMPOSITE COMBINED Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B COATINGS

A.A. Drobyshevskaya¹, V.M. Beresnev², A.D. Pogrebnyak^{3,4}

¹ *Scientific Center of Physical Technologies*

Kharkiv, 61022, Svoboda Sq., 6, Ukraine

² *V.N. Karazin Kharkov National University*

Kharkov, 61077, Svoboda Sq., 4, Ukraine

³ *Sumy State University*

40007, Sumy, Ukraine

⁴ *Sumy Institute for Surface Modification*

PO BOX 163, 40030, Sumy, Ukraine

In the article the results of investigation of mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B coatings obtained by combination of vacuum-arc deposition and plasma-detonation technology are presented. For analysis of mechanical properties the tests of hardness by a method nanoindentation, and also tests for wearing, corrosion stability in different mediums and adhesion were carried out. Reducing of wear is shown at friction of cylinder on a plane almost on the order, increase of hardness and corrosion stability in a hostile environment.

KEY WORDS: combined coating, hardness, corrosion resistance.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТНИХ КОМБІНОВАНИХ ПОКРИТТІВ Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B

А.О. Дробышевська¹, В.М. Береснев², О.Д. Погребняк^{3,4}

¹ *Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України*

м. Харків, 61022, пл. Свободи, 6, Україна

² *Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна*

м. Харків, 61077, пл. Свободи, 4, Україна

³ *Сумський державний університет*

м. Суми, 40007, вул. Римського-Корсакова, 2, Україна

⁴ *Сумський інститут модифікації поверхні*

м. Суми, а/я 163, Україна

В статті надаються результати дослідження механічних властивостей і корозійної стійкості Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B покриттів, отриманих комбінацією вакуумно-дугового осадження і плазмово-детонаційної технології. Для аналізу механічних властивостей були проведені виміри твердості методом наноіндентації, а також тести на знос, корозійну стійкість у різних середовищах і адгезію. Показано зменшення зносу при терті циліндра по площині майже на порядок, підвищення твердості та корозійної стійкості в агресивному середовищі.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: комбіноване покриття, твердість, корозійна стійкість.

Увеличение срока службы деталей машин и устройств, работающих в условиях комплексного воздействия таких факторов, как износ, температура и коррозия, является одним из приоритетных направлений современной техники. Разработке новых материалов, сохраняющих работоспособность в экстремальных условиях эксплуатации, и исследованию их свойств посвящены работы [1-4], анализ которых показал, что наиболее перспектив-

ным методом получения коррозионно-стойких покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками являются комбинированные, дуплексные, гибридные методы обработки поверхности. Поскольку известно, что сплавы на основе Ni-Cr (Mo; Fe; Cu и др.) имеют хорошие антикоррозионные свойства от кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃+HF₄ и др. даже при повышенных температурах [5-7], а использование современных гибридных методов обработки материалов может улучшать свойства этих сплавов, мы решили выполнить детальное исследование комбинированных покрытий Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B, полученных путем комбинации плазменно-детонационного и вакуумно-дугового методов осаждения. Также известно, что хром в никелевых сплавах, а молибден в никель-молибденовых тормозят активное растворение их никелевой основы, причем хром обеспечивает, а молибден затрудняет ее пассивность, из-за чего Ni-Cr - сплавы устойчивы в кислотных средах. В работах [8-9] было обнаружено, что нанесение Ni-Cr-Fe-Si-B - покрытий на сталь улучшает твердость, износ, стойкость к коррозии и адгезию, особенно в результате последующего оплавления покрытия электронным пучком или плазменной струей. Получаемое при этом толстое покрытие, толщиной не менее 70 мкм, обладает более высокой твердостью (до 6.8 ГПа), чем подложка из стали. Поэтому для толстого покрытия был выбран порошок ПГ-19Н-01, состоящий из Ni, Cr, B, Si, Fe. В качестве второго, тонкого покрытия был выбран Ti-Cr композит, обладающий более высокими механическими характеристиками, чем толстое покрытие из Ni-Cr-B-Si-Fe.

Цель работы заключается в получении и исследовании механических свойств и коррозионной стойкости нового типа нанокompозитных комбинированных покрытий Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Суть эксперимента заключается в следующем: на подложку из нержавеющей стали наносилось сначала толстое порошковое покрытие на основе Ni-Cr-Fe-Si-B, а сверху на него покрытие TiCrN.

Методика приготовления образцов: прутки нержавеющей стали 12Х18Т прокатывали и получали образцы размерами 2x20x20 мм, которые затем отжигали для снятия наклепа и дефектности. Перед напылением поверхность образцов также обрабатывалась струйно-абразивной методикой с последующим оплавлением плазменной струей. С помощью плазматрона "Импульс-6" было нанесено порошковое покрытие толщиной 90 мкм. Материалом для получения покрытия служил порошок ПГ-19Н-01 следующего состава: Ni - основа, Cr ~ 8-14 %, Fe ~ 5 %, Si ~ 2,5-3,2 %, B ~ 2 %. Размер фракций порошка 29 - 68 мкм: мелкая фракция вводилась с целью получения плотного покрытия с малой пористостью, а крупная - для предотвращения полного проплавления материала в газовой среде плазматрона. Эродирующий электрод изготовлен из W.

Режимы работы плазматрона "Импульс-6" при нанесении порошкового покрытия были следующими: расход порошка ~ 22,5 г/мин., частота следования импульсов 4 Гц, емкость конденсаторных батарей - 800 мкФ, расстояние до образцов - 60 мм, скорость перемещения образцов 380 мм/мин.

Затем поверхностный слой порошкового покрытия оплавлялся плазменной струей без порошка таким образом, чтобы оплавился слой толщиной 60-80 мкм: частота следования импульсов 3 Гц, емкость конденсаторных батарей - 800 мкФ, расстояние от среза сопла до образца 45 мм, скорость перемещения образцов 300 мм/мин. В итоге это привело к уменьшению шероховатости и более равномерному распределению элементов в приповерхностном слое для достижения желательных механических свойств. После этого верхний слой образцов был шлифован для уменьшения шероховатости ($R_a = 0,28$).

Покрытие TiCrN осаждалось на порошковое покрытие вакуумно-дуговым методом на установке "Булат-3Т". Для обеспечения хорошей адгезии покрытия TiCrN к подложке (порошковое покрытие) проводилась ионная бомбардировка ионами Ti при U = 1 кВ, токе дуги 100 А. После очистки поверхности напряжение на подложке снижалось до 120 В, включался хромовый катод (ток дуги 100 А), напускался реакционный газ (азот) и при парциальном давлении 1×10^{-1} Па осаждалось покрытие TiCrN (толщиной 2,4 мкм).

Анализ морфологии и элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-103М с микроанализатором (EDS – энергодисперсионным и WDS – волновым дисперсионным спектрами). Косой шлиф получали под углом 5°.

Испытания твердости проводились трехгранным индентором Берковича на приборе "Nano Indenter-II". Перед измерением твердости покрытия TiCrN специально доводили для снижения шероховатости.

Для оценки степени сопротивления материала коррозии в искусственно созданных агрессивных средах проводились электрохимические коррозионные испытания. В качестве среды для исследования коррозионной стойкости покрытий применялся 1% раствор NaCl, PCI 4/300 потенциостат-гальваностат ZRA, электрохимическое программное обеспечение DC-105 и коррозионная ячейка. Часть испытаний проводилась в 2% водном растворе NaCl при T = 18° С. Для измерения электродных потенциалов в качестве электрода сравнения применялся каломельный электрод. Кроме того, были получены циклические вольтамперометрические характеристики образцов в 1М растворе H₂SO₄ и 1М растворе NaOH.

Испытания на износостойкость проводились на установке СМЦ-2 по схеме "плоскость-цилиндр" в среде технического вазелина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранный комбинированный метод модификации свойств материала подложки позволяет сформировать трехслойное гибридное покрытие. На рис. 1 представлено изображение косого шлифа, полученного с помощью

РЭМ с EDS на нанокompозитном защитном покрытии Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B. Четко выделяются три структурных элемента: подложка, слой никелевого порошка и пленка TiCrN. Покрытие TiCrN заполняет множество дефектов на поверхности порошкового покрытия, проникая в различные поры и полости, что обуславливает хорошее сцепление пленок с порошковым подслоем. Видно, что покрытие на основе твердого раствора (Ti,Cr)N полностью повторяет рельеф подложки, что также говорит о хорошей сцепляемости покрытия с подложкой.

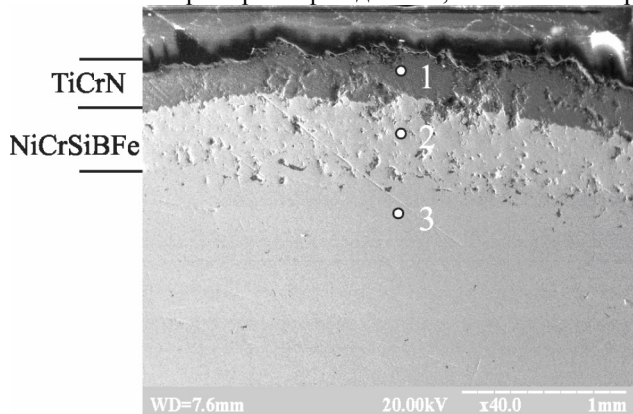


Рис. 1. Изображение косо́го шлифа нанокompозитного защитного покрытия Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B, полученного с помощью растровой электронной микроскопии.

зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка составляла ± 0.04 нм, нагрузки на индентор - ± 75 нН. Прибор выполнял около 3 замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. Для уменьшения вибраций прибор устанавливался на виброизолирующем столе. Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора 5 нм/сек. На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга.

Перед началом измерения с помощью компьютерной программы задавали параметры испытаний – нагрузку, скорость нагружения, время выдержки под нагрузкой, скорость разгрузки. На рис. 2 приведена экспериментальная кривая непрерывного индентирования, зависимость нагрузки от глубины вдавливания. Верхняя кривая соответствует нагружению и отражает сопротивление материала внедрению индентора, а нижняя описывает возврат деформации после снятия внешней нагрузки и характеризует упругие свойства материала. Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец до начала испытаний помещался в прибор на 12 часов. Температура в помещении поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,5^0$ С. Испытания не начинались, если скорость теплового расширения стержня индентора была выше 0,05 нм/сек. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измерялась еще раз, и в результате вносилась соответствующая поправка. После окончания испытаний твердость определялась по глубине отпечатка под нагрузкой, а модуль упругости – из анализа кривой разгрузки (рис. 2).

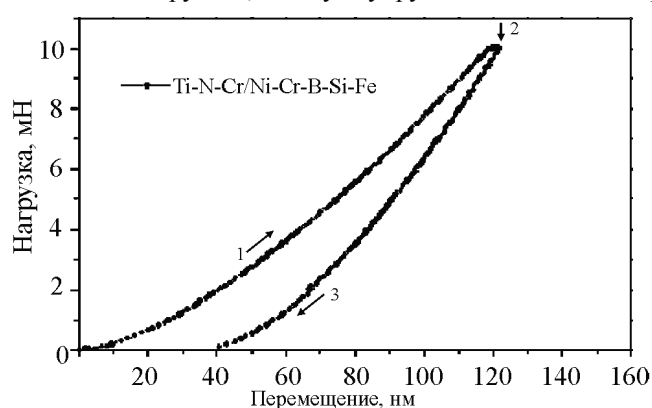


Рис. 2. Диаграмма нагружения индентора Берковича для образца Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B:

- 1 – участок роста нагрузки на индентор;
- 2 – участок выдержки индентора под максимальной нагрузкой;
- 3 – участок разгрузки индентора.

для оценки сопротивления материала пластической деформации – параметр H^3/E^2 [11]. Из этого следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Известно, что у керамики и металлокерамики значение параметра H^3/E^2 типично не выше 0,2 ГПа, а, например, в TiNi (из-за эффекта памяти форм

Оценка механических характеристик поверхности проводилась с помощью определения нанотвердости покрытий и модуля упругости. Твердость H поверхностных слоев измеряли трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере "Nano Indentor-II" по методике Оливера и Фара, которая состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины нагружения от приложенной нагрузки, и расчете твердости и модуля Юнга по этим данным [10]. В исследованиях по индентированию происходит запись кинетической диаграммы, согласно которой определяются твердость H и модуль упругости E . Во время испытаний регистрировалось три параметра – нагрузка, перемещение вершины индентора и время. Также с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка составляла ± 0.04 нм, нагрузки на индентор - ± 75 нН. Прибор выполнял около 3 замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. Для уменьшения вибраций прибор устанавливался на виброизолирующем столе. Испытания проводились при постоянной скорости внедрения индентора 5 нм/сек. На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга.

Результаты измерения твердости H и модуля упругости E приведены в табл. 1. Было получено, что модуль упругости нанокompозитного покрытия из (Ti, Cr)N имеет значение $E_{cp} \sim 318$ ГПа, а твердость составляет 31,6 ГПа при максимальном значении 32,7 ГПа (рис. 2). В табл. 1 также представлены значения твердости H и модуля упругости E толстого покрытия Ni-Cr-B-Si-Fe до и после оплавления плазменной струей, а также подложки из нержавеющей стали. Как видно из этих результатов, в толстом покрытии после оплавления уменьшилось значение твердости, однако оно стало более равномерным по поверхности покрытия.

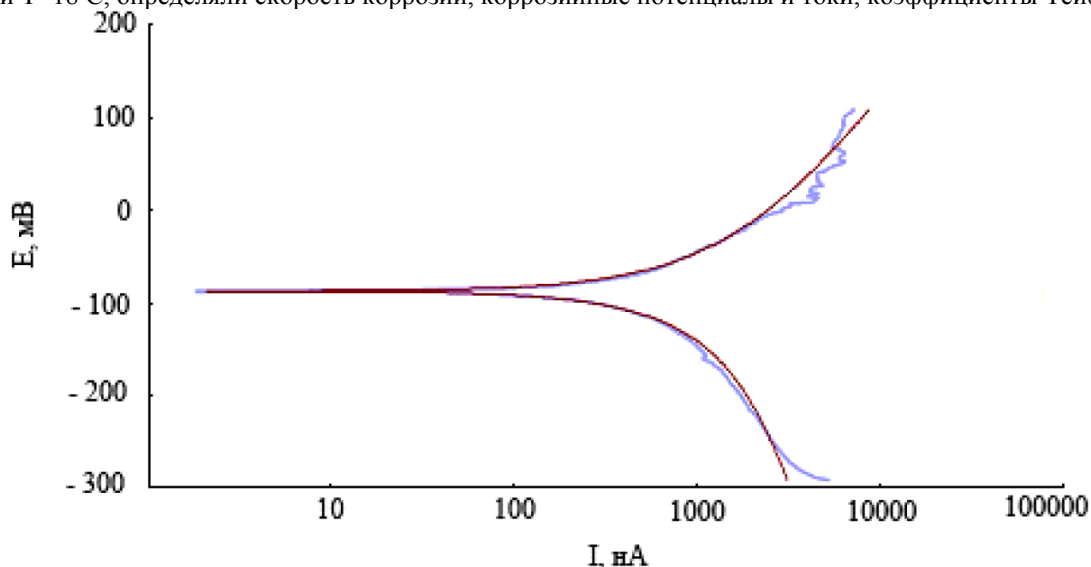
Для оценки стойкости материалов к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости H/E , называемую индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации – параметр H^3/E^2 [11]. Из этого следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Известно, что у керамики и металлокерамики значение параметра H^3/E^2 типично не выше 0,2 ГПа, а, например, в TiNi (из-за эффекта памяти форм

ЭПФ) – на порядок меньше [12]. Полученное комбинированное покрытие имеет значение параметра H^3/E^2 в интервале $0,32 \pm 0,02$.

Таблица 1. Значения твердости и модуля упругости

Покрывтие	E, ГПа	H, ГПа
TiCrN	319 ± 27	$31,6 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe (W)	193 ± 6	$6,8 \pm 1,1$
Ni-Cr-B-Si-Fe (W) оплавл. плазм. струей	217 ± 7	$6,1 \pm 0,2$
подложка	–	–
NiCr	229 ± 11	$1,78 \pm 0,14$

Коррозионные испытания модифицированного покрытия проводили с помощью электрохимического оборудования. Использовали PCI 4/300-потенциостат-гальваностат ZRA, электрохимическое программное обеспечение ДС-105 и коррозионную ячейку. В процессе исследований на образцах осуществлялось сканирование поверхности, позволяющее прогнозировать общие коррозионные свойства материала и его сопротивление внешнему воздействию в условиях агрессивной среды. Часть испытаний проводилась в 2% водном растворе NaCl при $T=18^\circ\text{C}$, определяли скорость коррозии, коррозионные потенциалы и токи, коэффициенты Тейфеля.

Рис. 3. Экспериментальные зависимости по коррозии - кривые Тейфеля для образца 1 (Ti₂₃ - Cr₂₅ - N₅₀).Таблица 2. Результаты тестов образца Ti₂₃ - Cr₂₅ - N₅₀ на стойкость к коррозии в 2% водном растворе NaCl

Параметр	Значение
β_a	$250,9e-3$ В/десятилетие
β_c	$632,1e-3$ В/десятилетие
$I_{кор}$	1,880 мкА
$E_{кор}$	-87,60 мВ
CR (скорость коррозии)	6,883 мкг/год
Критерий хи-квадрат	3,772

На рис. 3 представлены результаты коррозионных испытаний и кривые Тейфеля для образцов с наноструктурированным композитным покрытием Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B. В системе коррозии мы имеем две противостоящих реакции. Уравнение Тейфеля для анодной и катодной реакции в системе коррозии:

$$I = I_{corr} \cdot \left(e^{2,303(E-E_{corr})/\beta_a} - e^{2,303(E-E_{corr})/\beta_c} \right),$$

где: I - взвешенный ток ячейки в амперах;

I_{corr} - ток коррозии в амперах;

E_{corr} - потенциал коррозии в вольтах,

β_a - бета - коэффициент анодной реакции в В/десятилетие,

β_c - бета - катодный коэффициент реакции в В/десятилетие.

Как видно из данных расчетов, представленных в табл. 2 под рисунком, полученные в этом эксперименте покрытия имеют очень низкую скорость коррозии и ток коррозии, что говорит об очень высоких эксплуатаци-

онных характеристиках. Скорость коррозии образца с покрытием (Ti, Cr)N очень мала и составляет $6,8 \div 8,2$ мкг/год в зависимости от состава тонкого покрытия, т.е. примерно на 3 порядка меньше, чем для нержавеющей стали (подложки). Такая стойкость к коррозии объясняется тем, что поверхность оплавлена плазменной струей, уменьшена пористость, зерна измельчены и происходит массоперенос элементов вблизи поверхности покрытия.

Кроме того, были получены циклические вольтамперные характеристики образцов в 1M H₂SO₄, в 3% NaCl и в 1M NaOH растворе (рис. 4 а, б, в). С помощью энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа исследовался элементный состав покрытий в зависимости от потенциала, подаваемого на подложку. Как видно из результатов исследования циклических вольтамперных характеристик образцов с покрытием из Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B в разных средах лучшие характеристики по коррозионной стойкости наблюдались у покрытия близкого к стехиометрии Ti₂₅Cr₂₅N₅₀.

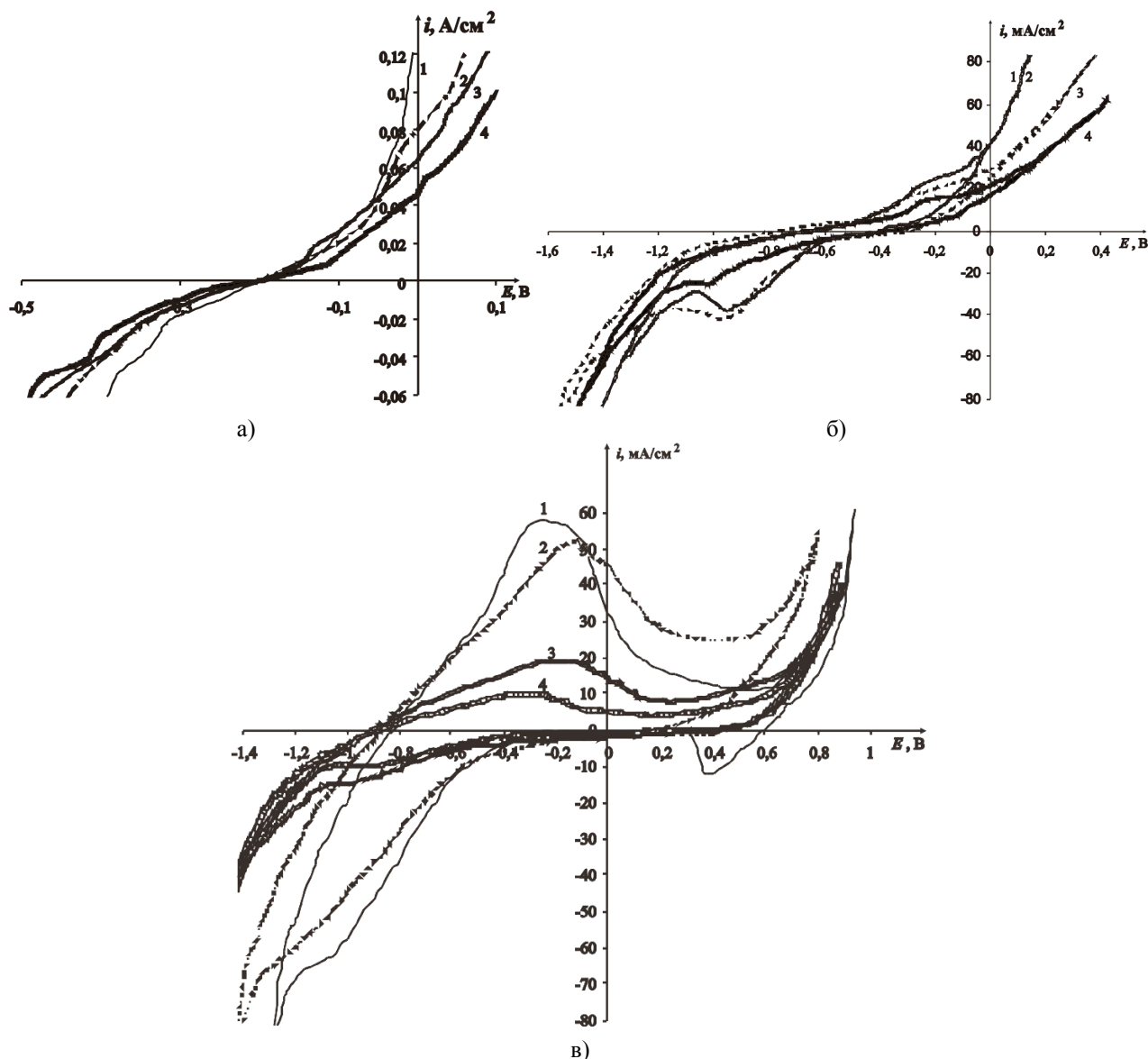


Рис. 4. Циклические вольтамперные характеристики образцов с покрытием Ti-Cr-N:

Исследование износа по схеме плоскость – цилиндр показали высокую стойкость и высокое значение адгезии между толстым и тонким покрытиями. Измерялись параметры (длительность и ширина) площадки износа, возникающей при соприкосновении контртела с тестируемыми образцами в зависимости от числа оборотов контртела известного диаметра. Затем рассчитывался объем материала, унесенного из зоны трения. Предварительные испытания на стойкость к износу показали, что покрытия на основе Ti-Cr-N/Ni-Cr-Fe-Si-B обладают высокой стойкостью к износу (примерно в 25 раз выше, чем материал подложки). Увеличение износостойкости поверхностного слоя покрытия можно объяснить изменением структурно-фазового состояния поверхности при проплавлении покрытия плазменной струей. Адгезия между тонким и толстым покрытиями значительно выше

(в 2,5 – 3,2 раза) по сравнению с адгезией толстого покрытия к подложке. Наличие высокой адгезии между покрытиями подтверждается результатами исследований фазового состава переходной области «тонкое покрытие-толстое покрытие», полученными методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией в работе [13].

ВЫВОДЫ

Эксперименты, описанные в этой статье, демонстрируют, что нанесение комбинированным методом защитных покрытий Ti-N-Cr/Ni-Cr-Fe-Si-B приводит к значительному изменению служебных характеристик, таких как адгезия, твердость, а также стойкость к износу и коррозии. Для применения очень важным результатом есть тот факт, что скорость коррозии данного покрытия очень мала и составляет ~ 5 мкг/год, т.е. примерно на 3 порядка меньше, чем для подложки из нержавеющей стали. Полученное покрытие обладает высокой твердостью $H \approx 32$ ГПа, высокой адгезией между собой (тонкое и толстое покрытие), а также имеет высокую стойкость к износу. Поэтому его можно использовать для защиты изделий, работающих в агрессивных средах.

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР в соответствии с координационным планом Минобразования и науки Украины № ГР 0110U001258.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Misaeldes P., Hatzidimitov A., Noli F. et. al. Preparation, characterization and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel deposited by plasma detonation // Surf. and Coat. Tech. - 2004. - Vol. 180-181. - P. 290-296.
2. Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др. Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку ст. 3 // Трение и износ. - 2004. - Т. 25. - Вып. 1. - С. 71-78.
3. Pogrebnyak A.D., Vasyliuk V.V., Alontseva D.L., Kravchenko Yu.A., Rusimov Sh.M., Tyurin Yu.N. The effect of electron beam fusion on the structure and properties of plasma jet sprayed nickel alloy coatings // Tech. Phys. Lett. – 2004. - Vol. 30, № 2. – P. 164-167.
4. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Формирование гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ на подложку из стали AISI 321 // Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. исследований. - 2006. - № 11. - С. 1-23.
5. Шиемнев А.П., Свистунова Г.В. Коррозионно-стойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. Справочник, 2000. - М.: Интернет и инжиниринг. – С. 232.
6. Свистунова Т.В. Коррозионно-стойкие сплавы для сред особо высокой агрессивности // МИТОМ. - 2005. - № 8. - С. 36-42.
7. Friend W.Z. Corrosion of nickel and alloys. - New - York: Wiley, 1980. – 459 p.
8. Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh., Alontseva D.L. et al. Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation // Vacuum. - 2007. - Vol.81, №10. - P.1243-1251.
9. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов. - М.: МГУ, 2005. - 640 с.
10. Головин Ю.Н. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. - 2008. - Т. 50, № 12. - С. 2113-2140.
11. Verpek S. The search for novel superhard material // J. Vac. Sci. Tech. – 1999. – Vol. A17, №5. – P. 2401-2420.
12. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. – 2007. - Т. 76, № (5). - С. 501-509.
13. Погребняк А.Д., Даниленок М.М., Дробышевская А.А. и др. Исследование структуры и физико-химических свойств нанокomпозитных комбинированных покрытий на основе TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т.52, №12. - С. 61-68.

© А.А. Дробышевская, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, 2010