Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – № 1. – Physicochemical Mechanics of Materials

УДК 620.197.5: 669.788

ОЦІНЮВАННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ОБЛАДНАННЯ З УРАХУВАННЯМ ВПЛИВУ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА

Я. Л. ІВАНИЦЬКИЙ, О. В. ГЕМБАРА, О. Я. ЧЕПІЛЬ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Запропоновано інженерний підхід для оцінювання міцності та довговічності конструктивних елементів енергетичного обладнання з урахуванням впливу водневовмісного середовища, підвищених тисків і температур. Проаналізовано напружено-деформований стан барабана котла, виготовленого зі сталі 22К, за умов експлуатації з урахуванням наводнювання стінки та його реальної геометрії. Обчислено параметр накопиченої пошкоджуваності металу барабана за різних режимів експлуатації. Встановлено, що водень пришвидшує нагромадження пошкоджуваності і зменшує час експлуатації металу за планової зупинки котла на 20...30%, а за аварійної – на 30...40%.

Ключові слова: гідростатичне напруження, деформація, концентрація водню, енергія деформування, пошкоджуваність.

Умови роботи металу барабанів і колекторів парових котлів важкі, оскільки метал знаходиться одночасно під впливом високих температур і тисків, механічних напружень і агресивного середовища, внаслідок чого в металі можуть виникнути зміни структури і механічних властивостей, явища повзучості, корозія, що може призвести до його руйнування [1]. Напружений стан залежить від внутрішнього тиску водню, який є як навантажувальним середовищем, так і агресивним, та різниці температур на внутрішній і зовнішній поверхнях барабана. При цьому через істотні розбіжності в коефіцієнтах термічного розширення сталі і поверхневих оксидних плівок, останні руйнуються, створюючи умови для контакту пари (через тріщини і дефекти в оксидному шарі) з металом, тобто умови для перебігу процесів електрохімічної корозії на свіжоутвореній поверхні з утворенням водню, здатного дифундувати в метал.

Встановлено, що за термомеханічного навантаження відбувається перерозподіл водню всередині металу як за об'ємом, так і за енергетичними рівнями [2–6]. Його концентрація в зоні руйнування в декілька разів перевершує середні значення. Тому під час оцінювання міцності і довговічності елементів енергетичного обладнання необхідно враховувати цей аспект.

Мета роботи – змоделювати нагромадження пошкоджень у металі, що знаходиться під дією високотемпературного навантаження в агресивному середовищі.

Для оцінювання руйнування матеріалу необхідно ввести критерій, який враховує нагромадження пошкоджень у локальному елементі моделі. Вводимо гіпотезу в'язкого руйнування, яка базується на енергетичному підході нагромадження пошкодженості в локальному елементі. За міру енергетичної пошкодженості локального об'єму металу приймаємо

$$\omega(x, y, z, t) = W(x, y, z, t) / W^*, \qquad (1)$$

Контактна особа: О. В. ГЕМБАРА, e-mail: hembara@ipm.lviv.ua

де $W(x, y, z, t) = \iiint_V \sigma(x, y, z, t) \varepsilon_H(x, y, z, t) dV$ – енергія деформування локального

об'єму; $W^* -$ ії критичне значення; $\sigma(x, y, z, t)$ – напруження; $\varepsilon_{\rm H}(x, y, z, t)$ – деформації, обумовлені термосиловим навантаженням та дією водню. Вважаємо, що за умови $\omega(x, y, z, t) < 1$ локальний елемент знаходиться в суцільному стані. Руйнування елемента об'єму матеріалу відбудеться за досягнення рівності

$$\omega(x, y, z, t^*) = 1.$$
⁽²⁾

У сталях за наводнювання виникає макроскопічна деформація, яка збільшується зі зростанням концентрації атомів водню [6]. У деякому наближенні залежність компонент деформації від концентрації водню $C_{\rm H}$ можна вважати лінійною. Повну деформацію є_н приймемо у вигляді суми двох компонент: деформації є_p, обумовленої зовнішніми полями (наприклад, термосиловим навантаженням), та атомів водню в гратці металу [5]:

$$\varepsilon_{\rm H} = \varepsilon_p + \alpha C_{\rm H} \,. \tag{3}$$

Тут α – коефіцієнт концентраційного водневого розширення.

Методика повірочного розрахунку із врахуванням експлуатаційного навантаження. Щоб визначити поточну енергію деформування одиниці об'єму, на першому етапі повірочного розрахунку створили просторові геометричні моделі з урахуванням технологічних вибірок матеріалу елементів обладнання, які утворилися на поверхнях високотемпературних елементів. На другому етапі на базі 2D і 3D просторових аналогів за допомогою розроблених програмних продуктів, розв'язали крайову задачу нестаціонарної теплопровідності із заданням змінних у часі граничних умов теплообміну на поверхнях високотемпературних елементів з урахуванням експлуатаційних змінних режимів роботи.

Третій етап полягає у визначенні напружено-деформованого стану (НДС) в елементах конструкції за високих температур з використанням відповідних програмних продуктів та врахуванням їх просторової складної геометрії, пошкоджень за період експлуатації, ремонтно-відновлювальних змін проектної геометрії. Теплофізичні і фізико-механічні характеристики сталей задали згідно з рекомендаціями [7]. Для моментів часу, за яких градієнти температури набувають екстремальних значень, розраховували НДС.

На четвертому етапі розроблено програмне забезпечення для розрахунку концентрації водню з урахуванням зміни температурного поля та НДС високотемпературних елементів. Можливість, умови і термін продовження експлуатації цих елементів визначають шляхом зіставлення розрахункового значення нагромадженого пошкодження в металі з граничним його значенням, яке встановлюється за результатами експериментальних досліджень зразків із конструкційних легованих сталей у відповідних середовищах за експлуатаційних температур.

Оцінювання міцності та довговічності барабана парового котла високого тиску за експлуатаційного навантаження. Основні причини появи тріщин у таких барабанах під час експлуатації: високий рівень діючих напружень; значні змінні з часом температурні напруження, які виникають під час зупинок (особливо аварійних) і пусків котлів; воднева деградація і низька деформаційна здатність металу барабана [8, 9].

Суттєво впливають на НДС механічні напруження термічного характеру, що виникають у барабанах котлів під час аварій і неполадок, наприклад під час спуску води, розривах кип'ятильних і екранних труб; за швидкого заповнення холодного котла гарячою водою або ще не охолодженого барабана холодною водою. Такий же вплив на барабани котлів має місцеве охолодження у зимовий час через затягування холодного повітря в топку. Градієнтне температурне поле, що виникає всередині металу внаслідок зовнішніх змінних теплових чинників, істотно діє і на дифузію водню, підвищуючи його локальну концентрацію і збільшуючи ймовірність виникнення тріщин.

Нижче подані основні результати, отримані комп'ютерним моделюванням деформування барабана котла з отворами за умов його експлуатації.

За розрахункову модель прийняли просторово тривимірний порожнистий циліндр (із внутрішнім R_1 та зовнішнім R_2 радіусами) з отворами, який навантажений внутрішнім тиском P за температури T (рис. 1, 2). Ряди отворів радіуса r розташовані один від одного на віддалях $2l_1$ у коловому напрямі і $2l_2$ у напрямі осі циліндра.



Рис. 1. Розрахункова схема фрагмента барабана котла (*a*) із прикладеним складним навантаженням до його внутрішньої стінки (*b*) та розбиття на скінченні елементи (*c*).

Fig. 1. Diagram of fragment drum boiler (*a*) with an applied complex load to its inner wall (*b*) and splitting into finite elements (*c*).



Рис. 2. Умови експлуатації барабана котла.

Fig. 2. Boiler drum operating conditions.

Задача про визначення напруженого стану циліндра за умов експлуатації полягає у встановленні просторово-часового розподілу температури, переміщень, деформацій і напружень з нестаціонарного тривимірного рівняння теплопровідності та повної системи рівнянь неізотермічної термопружнопластичності за відповідних початкових і крайових умов. Вплив водню на нагромадження пошкодженості в металі враховується зміною концентрації водню, яку визначають з нестаціонарного тривимірного від температурного поля і НДС [2, 5].

Для визначення температурного поля розв'язували рівняння теплопровідності [6]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T , \qquad (4)$$

де a – коефіцієнт температуропровідності; T = T(x, y, z, t) – температура тіла.

Крайові та початкові умови (рис. 2*a*) задають відповідно до режимів експлуатації:

під час запуску котла

$$T(z = R_1, \ 0 < t \le t_n) = v_n \cdot t, \quad T(z, t = 0) = T_0,$$
(5)

де v_n – швидкість нагрівання барабана, t_n – час нагрівання до потрібної температури;

за стаціонарного режиму експлуатації

$$T(z=R_1, t_n < t \le t_c) = T_n + A \cdot \cos(\omega t), \quad T(z, t=t_n) = T_n,$$
(6)

де *A* та ω – амплітуда та частота коливання температури (термоциклювання); під час зупинки (планової чи аварійної) котла з подальшим охолодженням

$$T(z = R_1, t_c < t \le t_0) = \beta(T_c - v_0 t), \quad T(r, t = t_c) = T_c,$$
(7)

де v_0 – швидкість охолодження; β – коефіцієнт тепловіддачі.

Для визначення тензора напружень $\{\sigma_{ij}\}$ та деформацій $\{\varepsilon_{ij}\}$ розв'язували рівняння [10]

$$\iiint_{V} \{\delta \varepsilon\}^{T} \{\sigma\} dV - \iint_{S} \{\delta u\}^{T} \{p\} dS = 0,$$
(8)

де V і S – об'єм і площа тіла, $\{p\} = \begin{cases} p_x \\ p_y \end{cases}$ навантаження прикладене до поверхні із

такими крайовими та початковими умовами (рис. 2b):

під час нагрівання стінки труби

$$p(z = R_1, 0 < t \le t_n) = v_{pn} \cdot t, \ p(z, t = 0) = 0,$$
(9)

де v_{pn} – швидкість зростання внутрішнього тиску в барабані, t_n – час, потрібний для досягнення робочого тиску;

за стаціонарного режиму

$$p(z = R_1, t_n < t \le t_c) = p_n + A_p \cdot \cos(\omega t), \quad p(z, t = t_n) = p_n, \quad (10)$$

де A_p та ω – амплітуда та частота коливання тиску, відповідно;

під час зупинки (планової чи аварійної) котла з подальшим охолодженням

$$p(z = R_1, t_c < t \le t_o) = (p_c - v_{po}t), \quad p(r, t = t_c) = p_c,$$
(11)

де v_{po} – швидкість спадання тиску газу.

На зовнішній поверхні барабана котла задавали температуру навколишнього середовища.

За знайденими значеннями { σ_{ij} } у кожний момент часу $t = t_{i+1}$ обчислювали гідростатичні напруження σ_h , еквівалентні напруження σ_e та деформації ε_e [6] для кожного локального об'єму:

$$\sigma_h = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3}, \qquad (12)$$

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{\left(\sigma_x - \sigma_y\right)^2 + \left(\sigma_x - \sigma_z\right)^2 + \left(\sigma_y - \sigma_z\right)^2}{2}},$$
(13)

$$\varepsilon_{e} = \sqrt{\frac{\left(\varepsilon_{x} - \varepsilon_{y}\right)^{2} + \left(\varepsilon_{x} - \varepsilon_{z}\right)^{2} + \left(\varepsilon_{y} - \varepsilon_{z}\right)^{2}}{2}} \quad (14)$$

У результаті отримали масиви даних: $\sigma_h = (x, y, z, t)$, $\sigma_e = (x, y, z, t)$, $\varepsilon_e = (x, y, z, t)$.

Щоб визначити розподіл концентрації водню, розв'язували рівняння Фіка [6]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left(D(T) \nabla C \right) - \nabla \left(\frac{DV_{\rm H}}{RT} \nabla \sigma_h \right)$$
(15)

з крайовими та початковими умовами:

$$C(r = R_1, t) = K_S(T) \cdot \sqrt{p}, \ C(r, t = 0) = 0,$$
 (16)

де для сталі 22К використовували такі температурні залежності коефіцієнтів дифузії та розчинності водню [6]:

$$D(T) = \frac{2,74 \cdot 10^{-4} e^{\left(\frac{1157}{T}\right)}}{3600 \left(1+1,5 \cdot 10^{-3} e^{\left(\frac{3753}{T}\right)}\right)}, \quad K_S(T) = \begin{cases} 78,4 \cdot e^{\left(\frac{-2980}{T}\right)}, \quad T \ge 300^{\circ}\text{C};\\ 13,9 \cdot e^{\left(\frac{-1980}{T}\right)}, \quad T < 300^{\circ}\text{C}. \end{cases}$$
(17)

Відзначимо, що K_s задають в одиницях ppm/ \sqrt{MPa} ; $D - B m^2/s$; а температуру – у градусах Цельсія.

Для розв'язання задачі (15)–(17) використовували значення температури T(x, y, z, t), обчислені із розв'язку задачі (4)–(7); гідростатичні напруження $\sigma_h(x, y, z, t)$, обчислені, згідно з рівнянням (12), із розв'язку задачі (8)–(11); тиск p(t) розрахований за формулами (9)–(11).

У результаті отримали розподіл концентрації водню за товщиною барабана C(x, y, z, t) залежно від координат і часу із врахуванням зміни температури, гідростатичних напружень та внутрішнього тиску.

Знаючи концентрацію водню, визначали деформації за співвідношенням (3). Використовуючи значення напружень і деформацій, розраховували поточну енергію пружнопластичного деформування одиниці об'єму матеріалу, знаходили міру пошкодженості локального об'єму (1) і зіставляли із критерієм руйнування (2).

Числові результати. Розраховували для барабана, виготовленого зі сталі 22К, за таких параметрів: $R_1 = 0,805$ m, $R_2 = 0,9$ m, $l_1 = 0,13$ m, $l_2 = 0,56$ m (див. рис. 1), $r_0 = 0,0645$ m – радіус отвору. Під час скінченноелементного моделювання сітки фрагмент барабана розбили на 216000 елементів паралелеподібної форми.

Обчислювальні експерименти виконували за таких режимів експлуатації: стаціонарний режим термоциклювання впродовж 1000 h та планове охолодження зі швидкістю 5°C/h: $t_n = 10$ h, $t_c = 1010$ h, $t_o = 1075$ h, $v_n = 32°C/h$, $\omega = 6,686$ h⁻¹, A = 20°C, $v_o = 5°C/h$; стаціонарний режим термоциклювання впродовж 8700 h (один рік) та планове охолодження зі швидкістю 5°C/h: $t_n = 10$ h, $t_c = 8770$ h, $t_o = 8835$ h, $v_n = 32°C/h$, $\omega = 6,686$ h⁻¹, A = 20°C, $v_o = 5°C/h$; стаціонарний режим термоциклювання протягом 8700 h та аварійне охолодження зі швидкістю 100°C/h: $t_n = 10$ h, $t_c = 1010$ h, $t_o = 1075$ h, $v_n = 32°C/h$, $\omega = 6,686$ h⁻¹, A = 20°C, $v_o = 100°C$, $v_o = 100°C/h$.



Рис. 3. Фрагмент розрахункової області І навколо отворів.

Fig. 3. Detail of the estimated area I around the holes.

Результати розрахунків для області І в околі отвору (рис. 3) за першого режиму експлуатації наведені на рис. 4–6.

Сумарну енергію пружно-пластичного деформування матеріалу за *N* циклів навантаження знаходимо за співвідношеннями:

$$\Delta W_p \cdot N_1^* = W^*, \Delta W_{pH} \cdot N_2^* = W_H^*, \ (18)$$

де N_1^* та N_2^* – кількість циклів роботи до утворення пошкоджуваності без урахування та з урахуванням агресивного середовища, відповідно.

Критичне значення енергії пружнопластичного деформування визначають експериментально за методикою [11]. Тут для розрахунків використовували

такі значення: $W^* = 4, 2J$, $W_{\rm H}^* = 3, 8J$.



Рис. 4. Розподіл еквівалентних напружень (*a*) та відносної концентрації водню (*b*) в околі концентратора напружень (область I на рис. 3).

Fig. 4. Equivalent stress distribution (*a*) and relative concentration of hydrogen (*b*) in the neighborhood of stress concentrators (region I in Fig. 3).



Рис. 5. Розподіл еквівалентних деформацій, зумовлених зовнішнім термосиловим навантаженням (*a*) та воднем (*b*), в околі концентратора напружень.

Fig. 5. Distribution of equivalent strains caused by the outside temperature-force load (*a*) and hydrogen (*b*) in the vicinity of stress concentrator.

Місцем зародження пошкоджуваності вважаємо той локальний об'єм матеріалу, де сумарна енергія пружно-пластичного деформування ΔW_p та ΔW_{pH} (рис. 7 і 8) максимальна. Оцінювали циклічний ресурс металу барабана за граничним значенням нагромадженої пошкоджуваності (1) від дії всіх нестаціонарних режимів під час експлуатації котла. Кількість пусків-зупинок котла, а також циклів непередбачених можливих нестаціонарних режимів, включаючи теплові удари, встановлюють за виробничою документацією електростанції. За відсутності ситуацій, що призводять до виникнення теплових ударів у барабані, допускається таке циклічне навантаження не враховувати в розрахунках, якщо в результаті штатного контролю барабана впродовж всього терміну експлуатації не виявляли тріщин у зонах отворів труб. Інакше кількість теплових ударів у барабані слід приймати рівним 0,08...0,10 від кількості пусків котла.



Рис. 6. Розподіл енергії пружно-пластичного деформування матеріалу, обумовленого зовнішнім термосиловим навантаженням (*a*) та воднем (*b*), в околі концентратора напружень за один цикл "нагрівання–термоциклювання–охолодження".



На рис. 7 показана зміна пошкоджуваності залежно від часу та режимів експлуатації з урахуванням (ω_{pH}) і без урахування (ω_p) впливу водневого середо-



Fig. 7. Accumulation of damage with account of (ω_{pH}) and without (ω_p) action of hydrogencontaining environment for different operating modes: *a* – routine cooling time in 100 h; *b* – cooling routine once a year; *c* – emergency cooling once a year.

На рис. 8 показана зміна енергетичної пошкоджуваності за товщиною фрагмента барабана в околі отворів та між ними.



Як видно з рисунків, найбільша пошкоджуваність виникає на зовнішній стінці барабана в околі отворів. Швидкість охолодження та частота зупинок суттєво впливають на нагромаджену пошкоджуваність металу та довговічність барабана в цілому. Так, зокрема вісім планових зупинок упродовж року (рис. 7a, b) зменшують довговічність барабана котла у 2,5 рази порівняно з однією такою зупинкою. Аварійні зупинки ще додатково на 10% зменшують час його роботоздатності.

Ще одним суттєвим чинником, який впливає на довговічність, є експлуатаційне водневовмісне середовище. З одного боку, водень, який внаслідок реакції водяної пари з металом парогенеруючих труб котлів, продифундував у метал, збільшує енергію пружно-пластичного деформування металу, а з іншого – зменшує її критичне значення. Це пришвидшує нагромадження пошкоджуваності і зменшує час експлуатації металу за планової зупинки котла на 20...30%, а за аварійної – на 30...40%.

висновки

Розроблено методологію оцінювання міцності та довговічності високотемпературних конструктивних елементів енергетичного обладнання з урахуванням впливу експлуатаційного середовища. За критерій оцінки ресурсу прийнято граничне значення енергетичної пошкодженості, за яку приймається відношення поточної енергії деформування одиниці об'єму до її критичного значення. Розроблено алгоритм та програми для розрахунку методом скінченних елементів температурного поля, НДС та концентрації водню в елементах конструкцій і на їх основі визначено енергії деформування локального об'єму металу. Проаналізовано НДС барабана котла, виготовленого зі сталі 22К, за умов експлуатації з урахуванням наводнювання стінки та його реальної геометрії. Обчислено накопичення пошкоджуваності металу барабана за різних режимів експлуатації. Встановлено, що водень пришвидшує нагромадження пошкоджуваності і зменшує час експлуатації металу за планової зупинки котла на 20...30%, а за аварійної – на 30...40%.

РЕЗЮМЕ. Предложено инженерный подход к оценке прочности и долговечности конструктивных элементов энергетического оборудования с учетом влияния водородосодержащей среды, повышенных давлений и температур. Проанализировано напряженнодеформированное состояние барабана котла, изготовленного из стали 22К, в условиях эксплуатации с учетом наводороживания стенки и его реальной геометрии. Вычислено параметр накопленной повреждаемости металла барабана при различных режимах эксплуатации. Установлено, что водород ускоряет накопление повреждаемости и уменьшает время эксплуатации металла при плановой остановке котла на 20...30%, а при аварийной – на 30...40%. *SUMMARY*. An engineering approach to evaluating the strength and durability of structural elements of power equipment with account of the influence of the hydrogen-containing environment, high pressures and temperature is proposed. The stress-strain state of the boiler drum made of 22K steel under exploitation with account of wall hydrogenation and its real geometry is analyzed. The parameter of accumulated damages of the drum metal in different operation modes is calculated. It is established that hydrogen accelerates accumulation of damage and reduces metal exploitation time at scheduled outage by 20...30% and at the emergency shut down by 30...40%.

- Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 7: Надійність та довговічність елементів конструкцій теплоенергетичного устаткування / Під. ред. І. М. Дмитраха. – К.: ВД "Академперіодика", 2005. – 378 с.
- 2. *Panasyuk V., Ivanytskyi Ya., and Hembara O.* Assessment of hydrogen effect on fracture resistance under complex-mode loading // Eng. Frac. Mech. 2012. **83**. P. 54–61.
- 3. *Вплив* напружено-деформованого стану на розподіл концентрації водню у зоні перед руйнування / В. В. Панасюк, Я. Л. Іваницький, О. В. Гембара, В. М. Бойко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2014. **50**, № 3. С. 7–14.

(*Panasyuk V. V., Ivanyts'kyi Ya. L., Hembara O. V., Boiko V. M.* Influence of the stress-strain state on the distribution of hydrogen concentration in the process zone // Materials Science. -2014. -50, No 3. - P. 315-323.)

- Бойко В. М., Гембара О. В. Розрахунок кінетики перерозподілу водню у біметалічних з'єднаннях // Там же. – 2014. – 50, № 2. – С. 24–31.
 (Boiko V. M., Hembara O. V. Analysis of the kinetics of hydrogen redistribution in bimetallic joints // Materials Science. – 2014. – 50, № 2. – Р. 179–188.)
- Stashchuk M. and Dorosh M. Evaluation of hydrogen stresses in metal and redistribution of hydrogen around crack-like defects // Int. of Hydrogen Energy. – 2012. – 37. – P. 14687–14696.
- 6. *Андрейків О. Є., Гембара О. В.* Механіка руйнування та довговічність металічних матеріалів у водневмісних середовищах. К.: Наук. думка, 2008. 344 с.
- Інструкція СОУ 40.1-21677681-02:2009. Порядок продовження терміну експлуатації барабанів котлів високого тиску. – К.: Об'єднання енергетичних підприємств "Галузевий резервно-інвестиційний фонд розвитку енергетики", 2009. – 56 с.
- Вайнман А. Современное состояние проблемы водородного охрупчивания металла тепломеханического оборудования ТЭС до- и сверхкритических параметров / Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В. В. Панасюка – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2004. – С. 445–456.
- 9. Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления. К.: Наук. думка, 1992. 272 с.
- 10. Коваленко А. Д. Введение в термоупругость. К.: Наук. думка, 1965. 204 с.
- Опірність руйнуванню сталей за двовісного навантаження у водні / Я. Л. Іваницький, С. Т. Штаюра, Ю. В. Мольков, Л. М. Іваницька // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 3. – С. 18–23.

(*Ivanyts'kyi Ya. L., Shtayura S. T., Mol'kov Yu. V., Ivanyts'ka L. M.* Fracture Strength of Steels under Biaxial Loading in Hydrogen // Materials Science. – 2012. – **48**, № 3. – P. 274–280.)

Одержано 04.11.2014