УДК 621.793.74:620.22-419:621.89

А. П. Уманский*, Е. Н. Полярус**, М. С. Украинец***, И. С. Марценюк, В. И. Субботин (г. Киев) *kermet@voliacable.com **elena_polyarus@ukr.net

***maximukrainets22@gmail.com

Исследование структуры, физикохимических свойств и триботехнических характеристик композиционных материалов системы NiAI–ZrB₂

Исследовано смачивание и особенности контактного взаимодействия в системе NiAl–ZrB₂. Проанализированы фазовый и химический составы продуктов взаимодействия в исследуемой системе. Изучены структура и свойства композиционных материалов системы NiAl–ZrB₂ и покрытий из них, предназначенных для защиты деталей газотурбинных двигателей, работающих в условиях высоких температур и нагрузок. Исследованы поверхности трения разработанных плазменных покрытий NiAl и NiAl–15ZrB₂. Показано, что образующиеся на поверхности трения оксиды выполняют роль твердой смазки. Установлено, что на характер и интенсивность износа существенно влияет температура трибоиспытаний, а также наличие армирующей боридной фазы.

Ключевые слова: интерметаллид NiAl, диборид циркония ZrB₂, смачивание, композиционные материалы, плазменные покрытия, высокотемпературные трибоиспытания, износостойкость.

введение

При разработке и изготовлении деталей для аэрокосмических систем предъявляются высокие требования к используемым функциональным и конструкционным материалам. Применяемые материалы должны быть более прочными и жесткими, чем традиционные, и обладать повышенным уровнем физико-химических и механических свойств. В последнее время остро стоит вопрос разработки и совершенствования композиционных износостойких материалов, успешно противостоящих износу в процессе трения при высоких температурах. Данные материалы позволят существенно увеличить ресурс работы деталей газотурбинных двигателей (ГТД), составляющих пары трения.

В аэрокосмической промышленности в качестве жаростойких защитных покрытий для лопаток ГТД широко используется интерметаллид NiAl, характерной особенностью которого является сочетание высокой твердости, жаростойкости и низкого удельного веса. Однако применение чистых интерметаллидов в узлах трения ограничено их интенсивным деформированием при высоких температурах. По-видимому, оксидная пленка, которая образуется на поверхности интерметаллидов в процессе окисления при высокотемпературном трении, под действием нагрузок может разрушаться и выноситься из зоны трения, что приводит к схватыванию элементов контактных пар трения и тем самым увеличивает износ трибопары [1].

© А. П. УМАНСКИЙ, Е. Н. ПОЛЯРУС, М. С. УКРАИНЕЦ, И. С. МАРЦЕНЮК, В. И. СУББОТИН, 2015

ISSN 0203-3119. Сверхтвердые материалы, 2015, № 4

Для повышения износостойкости пар трения деталей ГТД в настоящее время разработано несколько материалов на базе систем Ni–Al и Fe(Ni)–Cr– Al–Y с упрочняющими добавками тугоплавких оксидов HfO₂, ZrO₂ [2]. Влияние добавок таких оксидов должно позитивно сказаться на триботехнических характеристиках, однако когезия покрытий на основе металлов с добавками оксидов будет низкой из-за плохой смачиваемости в системе основной металл–наполнитель. Такие оксиды удерживаются в материале только механически, что в процессе трения может привести к их выкрашиванию и, как следствие, к увеличению значений износа пары трения. Исходя из этого, целесообразно разработать композиционные материалы с добавками тугоплавких соединений, в которых будет высокая адгезия между металлической матрицей и тугоплавкими включениями.

В качестве тугоплавкой упрочняющей фазы был выбран диборид циркония ZrB₂, что обусловлено его уникальным комплексом физико-химических свойств: высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, сопротивлением окислению при повышенных температурах, достаточными прочностью и жаропрочностью, твердостью, высокой теплопроводностью, стойкостью к действию расплавленных металлов в сочетании с низким удельным весом, коррозионной, радиационной устойчивостью, износостойкостью. Диборид циркония и материалы на его основе в настоящее время являются перспективными для применения во многих областях новой техники, в частности в аэрокосмичекой области [3], ядерной и тепловой энергетике, двигателестроении, металлургии и др. [4, 5].

Цель данной работы – оптимизация технологических режимов получения композиционных материалов (KM), исследование физико-химических особенностей и механизмов контактного взаимодействия в системе ZrB₂–NiAl для определения возможности создания KM с повышенными характеристиками жаро- и износостойкости на основе интерметаллида NiAl с добавками ZrB₂, исследование характера высокотемпературного окисления разработанного KM, а также изучение механизмов изнашивания полученных композиционных плазменных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование контактного взаимодействия ZrB_2 с интерметаллидом NiAl проводили методом "лежащей" капли с определением контактных углов и последующим анализом состава и структуры фаз, образующихся в контактной зоне [6].

Исходными компонентами для получения КМ были серийные порошки NiAl и ZrB₂.

Образцы ZrB_2 для эксперимента (подложки) получали прессованием исходных порошков размером 2–5 мкм при температуре 2000 °С под давлением 25 МПа. Пористость полученных образцов не превышала 2 %. Образцы NiAl для изучения смачивания получали сплавлением исходных порошков в вакуумной печи СШВЛ при температуре 1680 °С.

Компактный КМ NiAl-15ZrB $_2^*$ получали спеканием шихты из смеси исходных порошков при температуре 1755 °С (печь ВДТА-8М) в среде гелия.

Высокотемпературное окисление КМ проводили на воздухе в лабораторной электропечи СНОЛ 2.3.1,3/11И2 при температуре T = 1000 °C (время окисления – 1 и 90 мин).

^{*} Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

Микротвердость зоны взаимодействия и полученных КМ определяли на микротвердомере ПМТ-3.

Для получения покрытий смесь исходных порошков конгломерировали с последующим отсевом до фракции 70–100 мкм. Напыление покрытий проводили на открытом воздухе. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь аргона с водородом, транспортирующего газа – аргон. Толщина покрытий составляла ~ 500 мкм. Для трибоиспытаний покрытия наносили на торцы цилиндрических образцов (h = 15 мм, Ø = 10 мм).

Трибоиспытания проводили при температуре T = 500 °C по схеме стержень-диск на машине трения. В качестве контртела использовали плазменное покрытие NiAl на стали P18. Параметры испытаний: удельная нагрузка – 8 МПа, скорость вращения – 1,4 м/с. До и после трибоиспытаний с точностью до 0,0001 г фиксировали весовой износ каждого из образцов, который затем пересчитывали в линейный.

Микроструктуру и химический состав зоны контактного взаимодействия разработанного КМ, а также поверхностей трения испытанных покрытий, исследовали на микроанализаторе JAMP-9500F (фирма JEOL, Япония) и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И (ОАО SELMI, Украина, г. Сумы).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение контактного взаимодействия в исследуемой системе показало, что при смачивании ZrB₂ сплавом NiAl контактный угол смачивания составляет $\Theta = 15-20^{\circ}$. Растекание интерметаллида происходило в вакууме при $T = 1680 \ ^{\circ}$ C в течение 7 мин.

Микроструктура зоны взаимодействия в системе ZrB₂–NiAl состоит из двух основных областей (рис. 1) – интерметаллида NiAl и тугоплавкой подложки (зерен ZrB₂). Ширина зоны взаимодействия составляет 150 мкм.

Следует отметить, что вдоль всей границы подложка-капля наблюдается распространение трещин. Такие результаты можно объяснить достаточно

большой разницей в коэффициентах термического расширения NiAl (11,8 Вт/(м·K⁻¹)) [7] и ZrB₂ (5,9 Вт/(м·K⁻¹)) [4]. На межфазной границе формируются вторичные боридные зерна. Это можно объяснить тем, что при взаимодействии NiAl с ZrB₂ происходит образование эвтектики, из которой в результате высокой скорости охлаждения выпадают вторичные зерна ZrB₂.

Визуально на нетравленом шлифе обнаружено, что структура зоны взаимодействия состоит из трех характерных фаз: более свет-



Рис. 1. Микроструктура зоны взаимодействия ZrB₂–NiAl: *1* – ZrB₂; *2* – интерметаллидная матрица.

лой – основы (рис. 2, *a*, фаза 2), в которой равномерно распределена сетка другой фазы (рис. 2, *a*, δ , фаза 3). Ближе к подложке в переходной зоне образуются тонкие и длинные игольчатые включения (рис. 2, *a*, δ , фаза 1).

Согласно проведенному микрорентгеноспектральному анализу (MPCA) (табл. 1), исследуемая переходная зона соответствует ZrB_2 , легированному никелем (фаза 1, микротвердость $H\mu = 14,3$ ГПа); NiAl, частично легирован-

ному Zr и B (фаза 2, микротвердость $H\mu = 5,1$ ГПа); Ni₃B, легированному Zr (фаза 3, микротвердость $H\mu = 7, 26$ ГПа).



Рис. 2. Микроструктура зоны взаимодействия ZrB_2 –NiAl: $1 - ZrB_2$, легированный Ni; 2 - NiAl частично легированный Zr и B; $3 - Ni_3B$, легированный Zr; ×1400 (*a*), ×3000 (*б*).

| Таблица 1. Химический анали | з зоны взаимодействия й | ZrB₂–NiAl |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|
|-----------------------------|-------------------------|-----------|

| Элемент | Содержание элемента, % (ат.) | | | |
|---------|------------------------------|--------|--------|--|
| | фаза 1 | фаза 2 | фаза 3 | |
| В | 58 | 2 | 26 | |
| Al | _ | 21 | - | |
| Ni | 6 | 76 | 60 | |

При более подробном исследовании контактной зоны взаимодействия установлено, что в переходной зоне также образуются более мелкие, тонкие, по виду оплавленные включения типа слабовыраженных иголок-дендритов (рис. 3, фаза 1), состав которых согласно MPCA также соответствует ZrB₂.

Микроструктура полученного в результате спекания компактного КМ (рис. 4) представляет собой NiAl-матрицу, в которой равномерно распределены как крупные зерна исходного ZrB₂, так и мелкие зерна ZrB₂ – вторичная фаза.



Рис. 3. Микроструктура переходной зоны взаимодействия ZrB_2 -NiAl: $I - ZrB_2$; 2 - NiAl частично легированный Zr и B; $3 - Ni_3B$, легированный Zr.



Рис. 4. Микроструктура композиционного материала NiAl-15ZrB₂: *1* – зерна ZrB₂; *2* – интерметаллидная матрица.

www.ism.kiev.ua/stm

Так как разработанные КМ предназначены для работы в высокотемпературных узлах трения, проведено их окисление на воздухе в течение 90 мин при температуре 1000 °C. (рис. 5). Изучение механизмов высокотемпературного окисления разработанных КМ позволит в дальнейшем управлять процессами трибосинтеза, что приведет к повышению триботехнических характеристик композиционных покрытий при их эксплуатации.



Рис. 5. Микроструктура компактного композиционного материала NiAl–15ZrB₂ после окисления на воздухе при T = 1000 °C (время окисления – 90 мин): I – зерна ZrB₂; 2 – интерметаллидная матрица; ×4000 (α) и ×8000 (δ).

Исследование окисленной поверхности KM NiAl–15ZrB₂ показало, что на интерметаллидной матрице образуются довольно плотные оксидные пленки, которые равномерно распределены по всей поверхности NiAl-матрицы. На включениях ZrB_2 образуются пористые растресканные оксидные слои в виде губки. По краям боридных включений оксидные слои расположены более плотно, как бы образуя кромку для каждого зерна ZrB_2 . Это объясняется тем, что в первую очередь происходит окисление по границам зерен, а затем по всей поверхности зерна.

Следует отметить, что оксидные слои, сформировавшиеся на зернах ZrB_2 , имеют трещины (см. рис. 5). С одной стороны, это может быть связано с частичным растрескиванием самих боридных зерен в результате действия напряжений, возникающих вследствие высоких скоростей нагрева и охлаждения КМ. С другой стороны, причиной растрескивания оксидов может быть переход ZrO_2 при нагреве до T = 1000 °C из стабильной низкотемпературной моноклинной модификации в метастабильную тетрагональную, что сопровождается уменьшением объема оксида циркония на ~ 7 %.

В результате MPCA установлено, что разработанный KM окисляется селективно. При этом на матрице NiAl образуются комплексные оксиды Al и B, а на зернах ZrB_2 образуются оксиды на основе Zr (см. рис. 5, табл. 2).

Образовавшиеся на матрице и зернах ZrB_2 оксидные слои довольно большие, поэтому исследовать их толщины методом оже-микроскопии невозможно. Исходя из этого, провели высокотемпературное окисление KM в течение 1 мин (рис. 6).

Структура оксидного слоя, образованного на поверхности интерметаллидной матрицы компактного КМ, окисленного в течение 1 мин, представляет собой сплошной слой, который, согласно МРСА, состоит из комплексных оксидов на основе алюминия и никеля, легированных бором. Структура поверхности окисленных зерен ZrB₂ имеет трещины, которые, как уже отмечалось ранее, вызваны высокими скоростями нагрева и охлаждения КМ при окислении. По данным MPCA на поверхности боридных зерен формируется оксид на основе циркония.

| NiAl-матрица | Содержание элементов, % (ат.) | Зерно ZrB ₂ | Содержание элементов, % (ат.) |
|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| До окисления | Ni – 59 | До окисления | Zr – 30 |
| После окисления в течение: | AI – 39 | После окисления в течение: | B – 62 |
| 90 мин | O – 65 | 90 мин | Zr - 31 |
| | B-5 | | O – 66 |
| 1 мин | Al - 30 | 1 мин | Al - 1 |
| | O – 18 | | 7r - 28 |
| | B - 10 | | $\Omega = 61$ |
| | Al - 30 | | B = 3 |
| | Ni - 41 | | D - 5 |

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа компактного КМ NiAI–15ZrB₂



Рис. 6. Структура композиционного материала NiAl-15ZrB₂ после окисления на воздухе при T = 1000 °C (время окисления – 1 мин): I – зерна ZrB₂; 2 – интерметаллидная матрица.

Для сопоставления интенсивностей образования оксидов и их толщин на металлической матрице и зернах ZrB_2 проведен оже-анализ поверхности КМ. Выбраны характерные участки на поверхности КМ для снятия оже-профиля (рис. 7, *a*, *б*), определены состав и толщины образовавшихся оксидов.

Согласно результатам оже-анализа, на поверхности окисленных зерен ZrB_2 и до глубины 880 нм обнаружен только кислород и цирконий (рис. 8, *a*). Начиная с этой же глубины, зафиксирован бор, а содержание кислорода начинает падать. С глубины 1040 нм идентифицируются только компоненты, соответствующие ZrB_2 .

На окисленной поверхности интерметаллидной матрицы и до глубины 64 нм характерным является наличие кислорода, а также окисленного бора (B_{ok}) и алюминия (Al_{ok}) (см. рис. 8, δ). Начиная с глубины ~ 80 нм и до глубины 176 нм наблюдается переходной слой, в котором содержание B_{ok} и Al_{ok} начинает постепенно падать, при этом появляются Ni и Al. С глубины 176 нм фиксируются только элементы интерметаллида.

Таким образом, можно утверждать, что толщина оксидного слоя на зернах ZrB₂ составляет 1040 нм, а на NiAl-матрице – 176 нм.

Поскольку данные материалы предназначены для применения в качестве защитных покрытий, работающих в условиях высоких температур и нагрузок, из исходных компонентов были разработаны композиционные порошки для напыления плазменных покрытий.



Рис. 7. Участки снятия оже-профиля до (*a*) и после (*б*) аргонного травления: зерно ZrB_2 (*I*), интерметаллидная матрица (2).



Рис. 8. Оже-исследования поверхности композиционного материала NiAl–15ZrB₂ (скорость травления – 8 нм/мин): зерно $ZrB_2(a)$, интерметаллидная матрица (δ); распределение элементов O (I), Zr (2), B (3), Al_{ok}(4), B_{ok} (5), Ni (δ), Al (7) по глубине травления.

ISSN 0203-3119. Сверхтвердые материалы, 2015, № 4

Для изучения влияния добавок ZrB_2 на интенсивность и механизмы изнашивания плазменных покрытий на основе интерметаллида NiAl, были проведены трибоиспытания разработанных покрытий в паре с контртелом из плазменного покрытия NiAl. Результаты испытаний представлены на рис. 9.



Рис. 9. Интенсивность изнашивания композиционных плазменных покрытий в паре с контртелом из покрытия NiAl: *I* – линейный износ; *II* – коэффициент трения.

Результаты испытаний показали, что упрочнение NiAl частицами ZrB₂ уменьшает интенсивность изнашивания покрытий по сравнению с исходным интерметаллидным покрытием. Причиной повышения износостойкости композиционных покрытий является то, что в процессе трения в первую очередь изнашиваются оксидные слои, образовавшиеся на тугоплавких включениях. Они выполняют роль твердой смазки, снижая тем самым коэффициенты трения. Затем изнашиваются сами боридные частицы, которые благодаря высокой твердости меньше изнашиваются.

Для более подробного изучения процесса трения был проведен микроанализ поверхностей трения. Микроструктура дорожек трения, полученных в результате высокотемпературных трибоиспытаний, приведена на рис. 10.



Рис. 10. Поверхности трения покрытий NiAl (*a*) и NiAl–15ZrB₂ (δ) после трибоиспытаний при T = 500 °C в паре с контртелом из покрытия NiAl.

www.ism.kiev.ua/stm

Исследование поверхностей трения исходного и разработанных интерметаллидных покрытий при испытаниях в паре с покрытием из NiAl обнаружило следующие особенности: на поверхности трения покрытия NiAl имеются участки повреждения в виде налипания продуктов трения (оксидов) на поверхность покрытия (см. рис. 10, а), дорожки трения представляют собой борозды шириной 50-200 мкм, что свидетельствует о схватывании поверхности исследуемого образца с материалом контртела. По данным химического анализа, структура поверхности трения состоит из оксидных слоев на основе Ni и Al, а также оксида Al_2O_3 . Также на поверхности трения есть участки, где фиксируется фаза, соответствующая интерметаллиду NiAl. Очевидно, что в результате предварительного нагрева (T = 500 °C) при трибоиспытаниях происходит локальное окисление контактных поверхностей с формированием оксилных пленок на основе Ni и Al. олнако из-за высокой пластичности интерметаллида происходит их разрушение и частичный вынос из зоны трения. Это, в свою очередь, приводит к дальнейшему окислению поверхности покрытия, образованию новой оксидной пленки с последующим ее разрушением, что в итоге существенно повышает износ покрытия.

Для поверхности трения покрытия NiAl–15ZrB₂ характерны участками переноса на нее материала контртела, линии скольжения распределены неравномерно, однако сильного повреждения поверхности не обнаружено. Для данного покрытия, согласно MPCA, характерно наличие на поверхности трения сплошного оксидного слоя, состоящего из оксидов Ni, Al и Zr (см. рис. 10, δ), т. е. в процессе трения композиционных плазменных покрытий NiAl–15ZrB₂ реализуется, в основном, окислительно-адгезионный механизм изнашивания, который заключается в окислении контактной пары трения с последующим отслоением образовавшихся оксидов.

Данные микроструктурного анализа соответствуют результатам исследования интенсивности изнашивания покрытий.

Таким образом, наблюдается следующая закономерность в механизмах изнашивания покрытий: повышенные значения износа исходного покрытия из NiAl обусловлены как интенсивным налипанием продуктов трения на его поверхность в процессе испытаний, так и пластичностью интерметаллида при высоких температурах. При введении твердых боридных включений в процессе трения принимают участие не только интерметаллидная матрица, но и тугоплавкие износостойкие частицы. При трении это приводит к образованию оксидных пленок как на интерметаллиде, так и на боридах. Такие пленки являются защитными и предотвращают схватывание покрытия с материалом контртела на данных участках. По мере их роста они отслаиваются, выносятся из зоны трения и работают как твердая смазка.

выводы

В результате исследования контактного взаимодействия диборида циркония ZrB_2 с интерметаллидом NiAl определены контактные углы смачивания и показано, что в исследуемой системе отсутствует интенсивное химическое взаимодействие между исходными компонентами.

Изучение механизма высокотемпературного окисления разработанного композиционного материала NiAl-15ZrB $_2$ показало, что такой материал окисляется селективно, при этом толщина оксидного слоя на зернах ZrB $_2$ составляет 1040 нм, а на NiAl-матрице – 176 нм.

Установлено, что в процессе изнашивания композиционных плазменных покрытий при высокотемпературных трибоиспытаниях в паре с контртелом

ISSN 0203-3119. Сверхтвердые материалы, 2015, № 4

из покрытия NiAl добавки ZrB_2 в интерметаллид NiAl повышают его износостойкость. Наличие таких добавок, с одной стороны, способствует формированию оксидных пленок на боридах, частично предотвращая схватывание с материалом контртела, а с другой – приводит к повышению жесткости исходного покрытия, что, в свою очередь, препятствует интенсивному разрушению оксидов Ni и Al за счет снижения пластической деформации интерметаллидной матрицы.

Досліджено змочування і особливості контактної взаємодії в системі NiAl–ZrB₂. Проаналізовано фазовий та хімічний склади продуктів взаємодії в досліджуваній системі. Вивчено структуру і властивості композиційних матеріалів системи NiAl– ZrB₂ та покриттів з них, призначених для захисту деталей газотурбінних двигунів, які працюють в умовах високих температур та навантажень. Досліджено поверхні тертя розроблених плазмових покриттів NiAl та NiAl–15ZrB₂. Показано, що, оксиди, які утворюються на поверхні тертя, виконують роль сухого мастила. Встановлено, що на характер та інтенсивність зношування суттєво впливає температура трибовипробувань, а також наявність армуючої боридної фази.

Ключові слова: інтерметалід NiAl, диборид цирконію ZrB₂, композити, плазмові покриття, високотемпературні трибовипробування, зносостійкість.

The wettability and characteristics of the contact interactions in NiAl–ZrB₂ were studied in the present paper. the phase and chemical composition of the products of interaction of the studied system were analyzed. The results of the structure and properties studying of NiAl–ZrB₂-system composite materials and coatings, which are designed to protect the operating at high temperature and loads gas turbine engines-parts were presented in this article. The friction surfaces of NiAl and NiAl–15ZrB₂, developed plasma spraying coatings has been studied. It was shown, that oxides, which formed on the friction surface, are the solid lubricant. The results show, that temperature and presence of a reinforcing boride phase significantly affects on the wear tests nature and intensity.

Keywords: NiAl-intermetallics, zirconium diboride ZrB₂, composites, plasma-spray coatings, high temperature tribotests, wear resistance.

- 1. Уманский А. П., Полярус Е. Н., Костенко А. Д., Терентьев А. Е. Влияние состава покрытий на основе интерметаллидов никеля на механизмы их изнашивания в условиях высокотемпературных трибоиспытаний // Проблемы трибологии. 2012. № 3. С. 123–127.
- 2. Мигунов В. П., Фарафонов Д. П., Деговец М. Л., Ступина Т. И. Уплотнительные материалы для проточного тракта ГТД // "80 лет. Авиационные материалы и технологии" (приложение к журналу "Авиационные материалы и технологии"). 2012. № S. Р. 94–97. http://journal.viam.ru/index.php?mode=archive&year=2012&number=S&lang= rus (http://www.viam.ru/public/files/2012/2012-206075.pdf)
- Sciti D., Silvestroni L. Processing, sintering and oxidation behavior of SiC fibers reinforced ZrB₂ composites // J. Eur. Ceram. Soc. – P. 1933–1940.
- 4. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
- Justin J. F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // J. Aerospace Lab. – 2011. – N 3. – P. 1–11. – http://www.aerospacelabjournal.org/al3/Ultra-High-Temperature-Ceramics (http://www.aerospacelab-journal.org/sites /www.aerospacelab-journal.org/files/AL3-08.pdf)
- 6. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. К.: Наук. думка, 1972. 196 с.
- Miracle D. B., Darolia R. NiAl and its alloys // Structural applications of intermetallic compounds / Ed. J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. – New York: John Wiley & Sons, 2000. – P. 55–74.

Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины Поступила 30.07.14

www.ism.kiev.ua/stm