

УДК 669.017.112:669.27

**В. В. Мельниченко, Я. В. Мельниченко; І. В. Андреев, канд. техн. наук,
С. Є. Шейкін, д-р техн. наук, С. Ф. Студенець, І. О. Гнатенко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

МЕТОДИ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ЗМІЦНЕННЯ ВАЖКОГО ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВУ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ ПІСЛЯ ДЕФОРМАЦІЇ (ОГЛЯД)

Наведено аналіз літературних даних про методи деформаційного зміцнення важкого вольфрамового сплаву та їх вплив на властивості сплаву типу ВНЗ (W-Ni-Fe) після деформації.

Ключові слова: важкий вольфрамовий сплав, деформаційне зміцнення, редукування у твердосплавній волоці.

Використання важкого вольфрамового сплаву останнім часом поширюється, як у цивільному застосуванні, так і у військовій промисловості. Цей сплав формується на основі вольфраму (87 – 95%) та невеликого вмісту інших хімічних елементів (Mo, Ni, Fe, Co, Ca та ін.). Формування сплаву складається з декількох етапів, що завершується термічною обробкою спечених заготовок у вакуумі. Термічна обробка спеченого матеріалу, або вакуумний відпал значно поліпшує механічні властивості важкого вольфрамового сплаву, але вона недостатня для використання його у виробках подвійного призначення.

Так, при старті та приземленні пінетратора його міцність після вакуумного відпалу недостатня для виконання заданих функцій [1]. Тому постає є потреба в деформаційному зміцненні сплаву. Застосовується декілька методів деформаційного зміцнення вольфрамового важкого сплаву: гаряча екструзія, гідроекструзія, рівно-каналне кутове пресування, поворотний обтиск, високошвидкісне кручення, холодна прокатка та ін. [2]. У країнах, де приділяють особливу увагу застосуванню вольфрамового важкого сплаву, процес знаходиться в активній фазі вивчення. Методи деформаційного зміцнення можна розділити по ознакам на декілька видів. Наприклад, поворотний обтиск та холодну прокатку можна умовно прийняти як холодну обробку (ХПД). Проте прокатка відбувається при температурі 600–800 °С [3], а холодний обтиск (радіальне кування) при температурі 300 °С [4, 5]. Інші види деформування здійснюються при температурі вище 1000 °С та нижче температури рекристалізації, тому їх вважають методами гарячого деформаційного зміцнення. Методи деформаційного зміцнення можна характеризувати по швидкості деформації, хоча таке розділення відносно умовне. Так, в роботі [6] деформація відбувається при швидкості 100 мм/с, а звичайна деформація – 10–20 мм/с. Таке розділення є на всіх видах гарячої обробки та навіть при холодній обробці, наприклад холодне кування відрізняється від холодного обтиску швидкістю деформації. Слід зауважити, що методи зміцнення можуть застосовуватись комбіновано. Наприклад, в [7] показано, що після гарячої екструзії або рівно-каналного пресування було додатково проведено холодну прокатку. При умовно холодній деформаційній обробці, наприклад, роторному куванні часто необхідно додатково виконувати термічну обробку [4, 5], яка може бути або високотемпературним відпалом або деформаційним старінням. Деякі методи деформаційного зміцнення можуть проводитись багатократно наприклад, рівно-каналне кутове пресування та прокатка без термообробки або почергово разом з нею.

Гаряче пресування або гаряча екструзія належить до найпоширеніших методів деформаційного зміцнення (рис. 1).

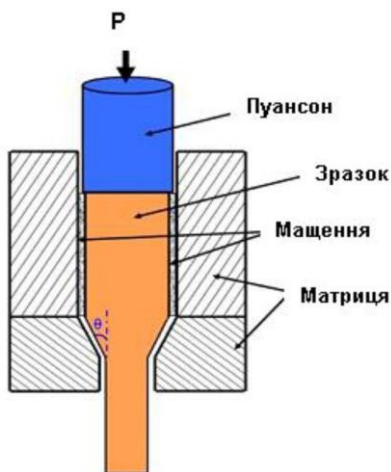


Рис. 1. Схема гарячого пресування (екструзії) важкого вольфрамового сплаву

100 мм/с) та звичайному пресуванні (10–20 мм/с).

Гідроекструзія багато в чому подібна до гарячої екструзії за винятком того, що на зразок діє сила стисненої рідини [7]. Схему гарячої гідроекструзії наведено на рис. 2.

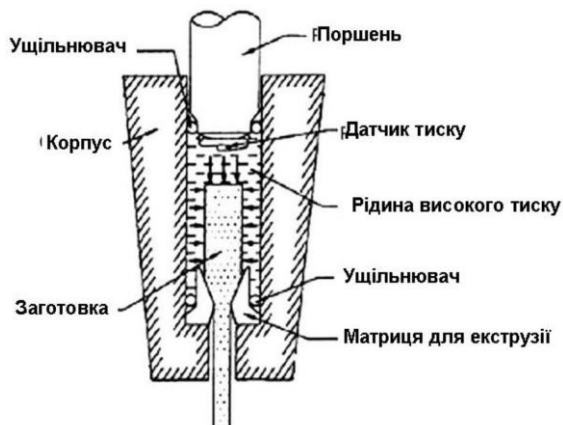


Рис. 2. Схема гарячої гідроекструзії важкого вольфрамового сплаву

виході зменшується в діаметрі і зміцнюється.

До суттєвих переваг гідроекструзії належать насамперед простота, низька вартість та можливість створення високого тиску [7]. На думку окремих дослідників [2] вказано, що гідроекструзія не може широко застосовуватись у зв'язку з жорсткими вимогами до герметичності. В роботі [7] в пристосуванні для гідроекструзії розвивався тиск до 1600 МПа.

Принцип метода полягає в тому, що через матрицю під тиском пресується нагрітий зразок, причому на виході площа зразка значно зменшується [6]. Виготовлялись зразки діаметром 25 мм, довжиною 50 мм, після чого виконувалось гаряче пресування (екструзія) при температурі 1100 °С. Осьова сила Р була близько 195–210 т, коефіцієнт екструзії (відношення початкової площі зразка до кінцевої площі) досягала 3,33:1, тобто площа зразка зменшувалась на 70%.

Використовувалось змащення у вигляді суміші сала з графітом. Для виміру ступеня деформації застосовувалась формула:

$$K=4\pi A=u^2,$$

де K – коефіцієнт форми, A – площа перерізу зерна, u – довжина кола перерізу зерна в поперечному зрізі. Експерименти проводились при швидкісному (більше

У герметичному корпусі залито рідину, на яку тисне поршень. Тиск розподіляється на торцеву та циліндричну поверхні заготовки та навіть на зовнішню стінку матриці, що покращує її роботу. В результаті тиску заготовка переміщується через матрицю та на

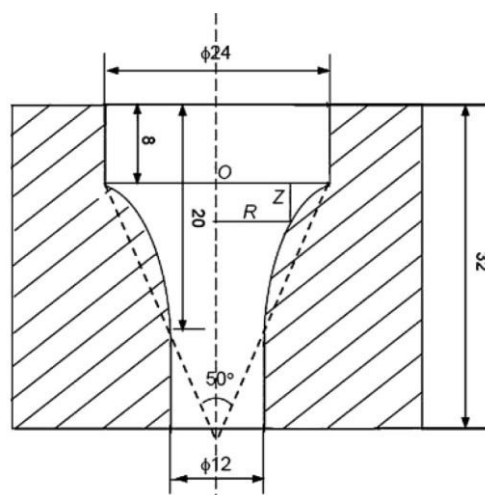


Рис. 3. Матриця для гідроекструзії важкого вольфрамового сплаву з деформацією 75%

Тиск поступово збільшувався скачко-подібно з кроком 0,5 МПа та витриманням 3 хв. Розмір порошків становив 2,5–3 мкм. Деформацію витримували до 28%, 59% та 85%. Матрицю для гідростатичної екструзії з деформацією 75% наведено на рис. 3.

З ескізу матриці (рис. 3) видно деякі особливості геометрії внутрішнього отвору, де формується зміцнений вольфрамовий сплав. Так, наприклад, складно профільна поверхня між вхідним та вихідним діаметрами формується таким чином, що розміри Z та R пов'язані між собою, а форма робочої криволінійної поверхні є оптимальною.

У [1] гарячу гідроекструзію здійснювали при тиску 2400 МПа. В роботі використано термін адіабатичного зсуву. Гаряча екструзія також досліджувалась в роботах [8, 9].

У [1; 10–12] описується використання для зміцнення важкого вольфрамового сплаву швидкісного гарячого крутіння. Для крутіння використовували модифікований токарний станок [1]. Зразок нагрівався до температури 1050 °С індуктивним методом. Одночасно зразок закручувався та стискався. На рис. 4 показана схема гарячого крутіння та параметри для розрахунку деформації.

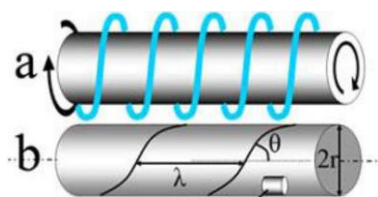


Рис. 4. Схема гарячого швидкісного крутіння та параметри для розрахунку деформації

Зразки діаметром 5 мм були відполіровані до дзеркального блиску для зручного спостереження ліній зсуву. При значній деформації (0,6) на зразках з'являється розтріскування під кутом 45°. При крутінні ступінь деформації збільшується від центру зразка до поверхні, що, як стверджують автори, допомагає пінетратору тримати форму в процесі проникнення, а середина зразка зберігає властивість пінетратора зберігати форму при старті та приземленні.

процесі проникнення, а середина зразка зберігає властивість пінетратора зберігати форму при старті та приземленні.

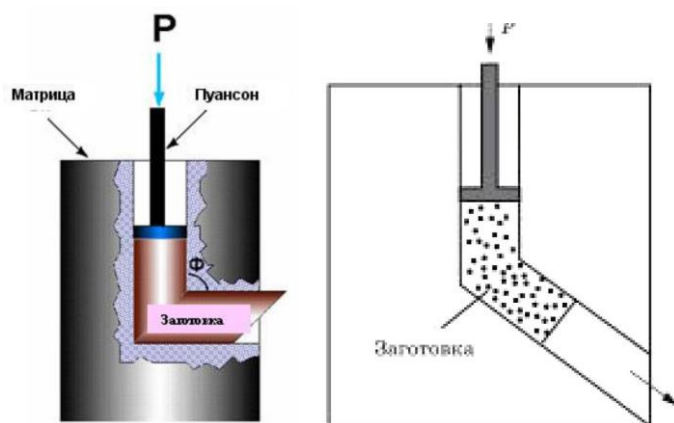


Рис. 5. Принцип методу рівно-канального пресування

В роботах [13, 14] проводились дослідження по рівно-канальному кутовому пресуванню важкого вольфрамового сплаву. Схема рівно-канального пресування показана на рис. 5.

В роботі [13] наведено аналіз рівно-канального кутового пресування крупнозернистого вольфрамового важкого сплаву. При рівно-канальному гарячому пресуванні зразок пресується у вхідному каналі, на кінці якого зразок під кутом (до 90°) виходить через інший канал. При цьому у зразку наявні деформації зсуву, які значно

зміцнюють його [13]. Показано, що пресування, крім зміцнення, суттєво подрібнює зерна вольфраму. Оптимальний режим рівно-канального кутового пресування – це температура рекристалізації. Так, при каналі перетину 90° процес відбувається з чотирма проходами при температурі 1000 або 1200 °С. Після цього проводився відпал протягом 60 хв при температурі 1600 °С. Для процесу використовувались зразки у вигляді стержнів діаметром 13×100 мм. Після рівно-канального пресування або відпалу для частини зразків була застосована прокатка при температурі 600–800 °С.

Одним з видів зміцнення важкого вольфрамового сплаву є низькотемпературна або холодна прокатка, дослідження якої наведено в роботі [3]. Прокатку вольфрамових сплавів

можна назвати умовно холодною, оскільки вона здійснюється при температурі 600–800 °С. Структура після прокатки стає близькою до наноструктури. Власне прокатка може бути, як круглою так і плоскою. Так, у [3] зразки для плоскої прокатки мали розмір 3,7×6,4×25 мм. Спочатку при температурі 800 °С заготовку розплекували з розміру 6,4 мм до 1,2 мм. Для зменшення окислення прокатку здійснювали в контейнері з нержавіючої сталі. У подальшому температуру прокатки поступово знижували до 400–500 °С, а кінцева товщина зразка становила 100 мкм.

У [4; 5] досліджували вплив холодного кування (або обтиску) на зміцнення важкого вольфрамового сплаву. Так, у [4] досліджували сплави 93%W з добавками Ni, Fe або Ni, Co. Радіальне (ротаційне) кування або обтиск виконувався на спеціальних кувальних пресах бойками, які мали вигляд напівциліндрів, при деформуванні круглого зразка. Кування є умовно холодним, так як температура кування становить близько 300 °С. Такий вид обробки проводиться в комбінації з термічною обробкою. В роботі [3] термообробка – це старіння при температурі 800 °С в середовищі азоту. В роботі [4] після кування проводилася термічна обробка двох видів. Це високотемпературний відпал у вакуумній печі при температурі до 1200 °С, або деформації, а не старіння, яке полягає в нагріві

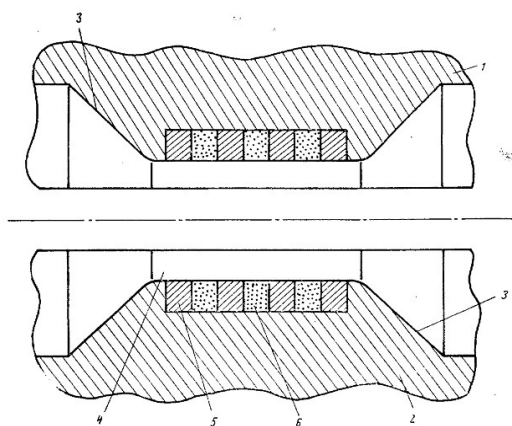


Рис. 6. Схема інструменту для ротаційного кування тугоплавких сплавів: 1 – верхній боек; 2 – нижній боек; 3 – вхідна ділянка бойка; 4 – робоча ділянка бойка; 5 – напівкільце з матеріалу підвищеної твердості; 6 – напівкільце з матеріалу зниженої твердості

заготовки до температури 200–750 °С в захисному середовищі із суміші аргону та азоту. Радіальне кування зразків діаметром 20 мм проводилось до досягнення 5, 10, 15, 20, 25 та 30% за рахунок зменшення діаметру зразка. Крок кування від 2 до 20 мм, а швидкість – два удари в секунду. Сила удару – до 120 тон. В деяких роботах критикуються можливості процесу. В першу чергу це невеликий процент деформації (до 20%), не поздовжня орієнтація зерен та мала глибина наклепу, а також необхідність термообробки. Втім при обтиску застосовують термін «склеювання часток» як позитивне явище, що супроводжує процес.

Дослідження деформаційного зміцнення вольфрамового важкого сплаву супроводжується патентами, які в основному відносяться до загальних процесів зміцнення. В той же час патентів по зміцненню важких вольфрамових сплавів невелика кількість в зв'язку з тим, що процес являється новим, а в деяких країнах взагалі засекреченим. Для прикладу розглянемо патент [15] для ротаційного кування тугоплавких металів та сплавів. На рис. 6 наведено схему інструменту в розрізі для кування тугоплавких сплавів.

Інструмент має два бойки у вигляді напівциліндрів, що мають західні та робочі ділянки. Бойки складаються з по чергово вставлених напівкільць підвищеної твердості та меншої твердості. Розвиток деформації при цьому проходить таким чином, що вона розповсюджується від твердих до м'якших кілець зі знакозмінною величиною, що позитивно

впливає на формування поверхневих шарів при куванні. Такий пристрій підвищує якість виробів та продуктивність процесу.

У вищенаведених роботах показані як переваги, так і недоліки методів деформаційного зміцнення важкого вольфрамового сплаву. На наш погляд, всі ці методи мають один суттєвий недолік, насамперед, зв'язаний з необхідністю нагрівання зразка. Нагрівання може здійснюватись як перед операцією деформаційного зміцнення, так і при її виконанні, наприклад, за допомогою індукційного нагріву.

В обох випадках необхідні додаткові затрати на нагрів зразка. При цьому пристрої для деформаційного зміцнення ускладнюються і потребують спеціальних матеріалів та термостійких змащень, що здорожчує процес деформації. Висока температура процесу негативно впливає на точність та зносостійкість деталей пристроїв. Високотемпературне зміцнення має ще один суттєвий недолік – необхідність дотримуватись температури нагріву з високою точністю. Вона повинна бути максимально можливою і в той же час нижчою ніж температура рекристалізації, яка коливається в широкому діапазоні та залежить від вмісту компонентів сплаву. Якщо температура деформаційного зміцнення співпадає з температурою рекристалізації, то при деформації можливе одночасне зміцнення та знезміцнення сплаву, і тому кінцевий результат важко передбачити.

Загальновідомо, що при більшому вмісті вольфраму у сплаві можливе більше зміцнення сплаву, але сам процес деформації буде проходити більш важко в порівнянні зі сплавом, що має менший вміст вольфраму. У такому разі можливо виникнення потреби підбору оптимального вмісту вольфраму, коли зміцнення буде максимальним при мінімальній силі тиску. І, насамкінець, викликає сумнів в необхідності зміцнювати зразок по всій площі перерізу. Відомо, що основна складова навантаження на круглі зразки приходить на зовнішній шар стержня. Тому в промисловості часто застосовують деталі з м'якою серцевиною та твердим зовнішнім шаром, який одержують, наприклад, з допомогою цементації або використовують замість стержнів труби, що витримують майже таке саме навантаження. При цьому відпадає потреба в затраті колосальних зусиль та енергії, необхідних для зміцнення стержня по всій площі перерізу. На нашу думку, є актуальними дослідження по визначенню необхідної товщини зміцненого шару, та ступеня його зміцнення.

В класичному варіанті виготовлення зразків важкого вольфрамового сплаву проходить в декілька етапів:

- відновлення порошків вольфраму та інших компонентів;
- змішування отриманих порошків;
- пресування заготовок необхідних розмірів та форми;
- спікання спресованих заготовок;
- термічна обробка спечених заготовку у вакуумі (відпал);
- деформаційне зміцнення виробів.

Кожен з цих етапів може впливати на основні властивості заготовок з важкого сплаву.

Насамперед, складові впливають на такі характеристики сплаву, як міцність, подовження при розтягу, формозміна та однорідність структури [16, 17]. Крім того існує вплив цих складових на сам процес деформаційного зміцнення. Дослідження такого впливу проводилось багатьма авторами.

Так, наявність пор значно впливає на механічні властивості після спікання (міцність на розрив 800–1000 МПа), а при деформаційному зміцненні можливе виникнення мікротріщин [2].

Вміст вольфраму має значний вплив на властивості спеченого та відпаленого сплаву. [1, 2, 6, 16, 17]. Так в роботі [2] де досліджувались зразки з вмістом вольфраму 90%, 93% та 95% було виявлено найкращі властивості сплаву при 93%W.

Величини зерна вольфраму умовно розділяють на крупнозернисті (40–150 мкм), та дрібнозернисті (2–20 мкм). В роботі [6] вказується, що при крупних зернах вольфраму знижується здатність сплаву до деформації та наявна можливість виникнення мікротріщин при деформаційній обробці. В той же час, при використанні рівно-канального кутового пресування крупне зерно не є перешкодою для виникнення ультра дрібнозернистого зерна в результаті деформаційного зміцнення [13].

Інші компоненти в складі важкого вольфрамового сплаву також мають вплив на характеристики зміцненого сплаву. В роботі [4] проводились дослідження зміцнення вольфрамового сплаву з добавкою Ni, Fe та Ni, Co. При порівнянні характеристик таких сплавів більш кращі значення мав сплав з добавкою Ni, Co.

Особливо слід звернути увагу на структурні зміни сплаву після деформаційного зміцнення. Так, в роботах [1, 2, 6, 7, 13] фіксується факт формування поздовжньої мікроструктури зерен вольфраму. Для прикладу наведено зображення мікроструктури вольфраму до гарячого пресування та після нього [7].

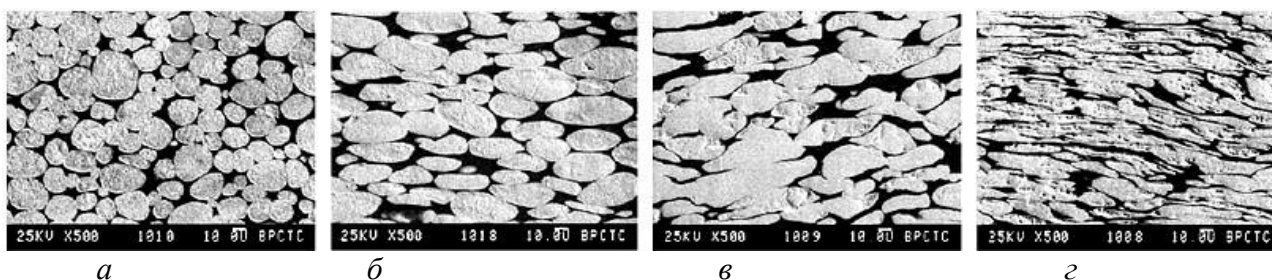


Рис. 7. Зображення мікроструктури вольфрамового сплаву до та після гарячої екструзії.

З рис. 7 видно, що зерна вольфраму сильно подовжились (в 5–8 разів). Це явище супроводжується також зміцненням та деяким ущільненням сплаву. Осьове подовження супроводжує всі методи деформаційного зміцнення крім ротаційного кування, де зерна подовжуються у всіх напрямках вздовж зовнішньої поверхні зразку [4]. При великій деформації (більше 80%), де використовувались різні методи деформаційного зміцнення, з'являється структура близька до наноструктури [1–3, 6, 7]. Товщина смуг, що характеризує подовжені зерна зменшується до 150–300 нм. Зміцнення матеріалу при цьому максимальне. В приведених вище роботах досягнення такої структури визначають як оптимальне, а саму структуру називають волокнистою.

На рис. 7, г показана така волокниста структура при деформації 85%, одержаної методом гарячої екструзії. В приведених вище роботах наявні ще два споріднені явища, що супроводжують процес деформаційного зміцнення. Це подрібнення зерен вольфраму до ультрамікроскопічного стану, а також виникнення субзерен всередині зерен, які були на початку процесу. На рис. 8 показано процес подрібнення зерен майже до наноструктури після холодного прокату вольфрамового важкого сплаву [3]. Якщо до прокату (рис. 8, а) середній розмір зерна був близько 40 мкм, то після прокату (рис. 8, б) він зменшився до сотні нанометрів.

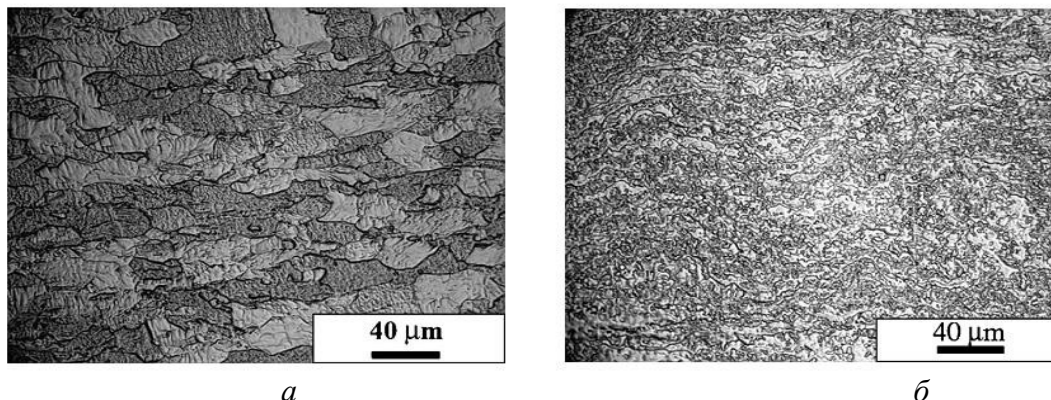


Рис. 8. Подрібнення зерен вольфрамового сплаву після холодного прокату: а – структура сплаву до прокату; б – структура сплаву після прокату.

На рис. 9 показано виникнення субзерен у волокнистій структурі вольфраму після гарячого пресування.

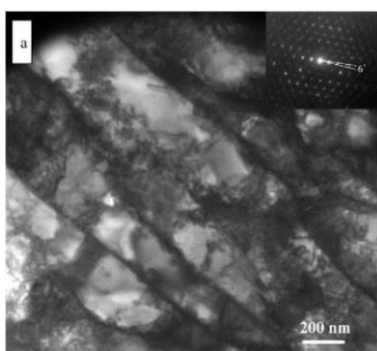


Рис. 9. Виникнення субзерен у волокнистій структурі вольфрамового сплаву після гарячого пресування.

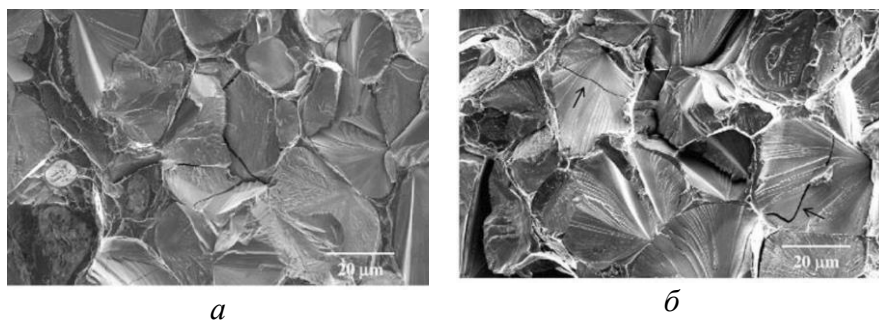


Рис. 10. Поверхні злому zdeформованого вольфрамового сплаву при холодному куванні: а – поздовжній розріз, б – поперечний розріз

В багатьох роботах [2–4, 6, 7, 13] багато уваги приділено вивченню злому зразків при розтяганні та інших методах їх руйнування. На зломі спостерігаються результати деформаційного впливу на стан зерен (подрібнення, двійникування, зсув та ін.). Аналіз поверхонь злому може дати багато інформації про процеси, що супроводжують деформацію зерен вольфраму. На рис. 10 показано поверхні злому вольфрамового сплаву з домішкою Ni, Co у поздовжньому та поперечному розрізах при холодному куванні.

В Інституті надтвердих матеріалів НАН України в даний час проводяться розробки методу деформаційного зміцнення важкого вольфрамового сплаву редукуванням в твердосплавній волоці в холодному стані (рис. 11).

На рис. 11 показано пристрій для редукування зразків з важкого вольфрамового сплаву. Основним елементом пристрою є волока 1, яка запресована в обойму 2. Обойма 2

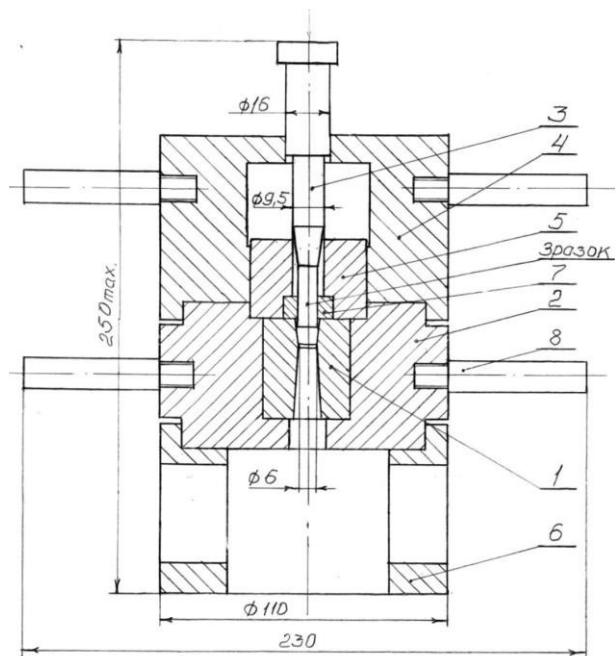


Рис. 11. Схема пристрою для редукування зразків з важкого вольфрамового сплаву

необхідна для підвищення робото здатності волоки при редукуванні. Волока 1 разом обоймою 2 встановлюється на опору 6. Зразок прошовується через волоку 1 штовхачем 3. Важливою умовою при редукуванні є здатність зразка та штовхача не втратити стійкість. Для цього застосовують декілька напрямних: для зразка – напрямну 7, а для штовхача – напрямні 4 та 5.

На думку авторів розробки, такий метод зміцнення дозволить провести дослідження деформаційного зміцнення зразків в холодному стані. Простота метода дає можливість дослідити зміцнення та структурні зміни в широкому діапазоні деформацій та вийти на промислове застосування технології.

Приведен анализ литературных данных о методах деформационного упрочнения тяжелого вольфрамового сплава и их влияние на свойства сплава типа ВНЖ (W-Ni-Fe) после деформации

Ключевые слова: тяжелый вольфрамовый сплав, деформационное упрочнение, редуцирование в твердосплавной волоке

METHODS OF STRAIN HARDENING TUNGSTEN HEAVY ALLOY AND THEIR INFLUENCE ON PROPERTIES OF ALLOY AFTER DEFORMATION (REVIEW)

An analysis of published data on the methods of strain hardening tungsten heavy alloy and their effect on the properties of the alloy type of W-Ni-Fe after deformation are observed

Key words: heavy tungsten alloy, hardening, reducing in carbide dies

Література

1. Adiabatic shear banding in a tungsten heavy alloy processed by hot-hydrostatic extrusion and hot torsion / J.X. Liu, S.K. Li, X.Q. Zhou et al. // Scripta Mater. – 2008. – 59. – P. 1271–1274.
2. Effect of tungsten content on microstructure and quasi-static tensile fracture characteristics of rapidly hot-extruded W-Ni-Fe alloys / X. Gong, J.L. Fan, F. Ding et al. // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2012. – 30. – P. 71–77.
3. Effect of low-temperature rolling on the tensile behavior of commercially pure tungsten / Q. Wei, L.J. Kecskes // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – 491. – P. 62–69.
4. Effect of matrix alloy and cold swaging on micro-tensile properties of tungsten heavy alloys / A. Sunwoo, S. Groves, D. Goto et al. // Mater. Lett. – 2006. – 60. – P. 321–325.

5. Investigation of the rotary swaging and heat treatment on the behavior of W- and γ -phases in PM 92.5W–5Ni–2.5Fe–0.26Co heavy alloy/ B. Katavić, Z. Odanović, M. Nikačević // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – 492. – P. 337–54.
6. Microstructure and highly enhanced mechanical properties of fine-grained tungsten heavy alloy after onepass rapid hot extrusion / X. Gong, J.L. Fan, F. Ding et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2011. – 528. – P. 3646–3652.
7. Deformation characteristics of the 93W–4.9Ni 2.1Fe tungsten heavy alloy deformed by hydrostatic extrusion / Z.H. Zhang, F.C. Wang, S.K. Li et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – 435-436. – P. 632–637.
8. Microstructure and mechanical properties of a hot-hydrostatically extruded 93W–4.9Ni–2.1Fe alloy / Y. Yu, L.X. Hu, E.D. Wang // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – 435–436. – P. 620–624.
9. Self-sharpening behavior during ballistic impact of the tungsten heavy alloy rod penetrators processed by hot-hydrostatic extrusion and hot torsion / X.Q. Zhou, S.K. Li, J.X. Liu et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2010. – 527. – P. 4881–4886.
10. Mechanical behavior and dynamic failure of high-strength ultrafine grained tungsten under uniaxial compression / Q. Wei, T. Jiao, K.T. Ramesh et al. // Acta Mater. – 2006. – 54. – P. 77–87.
11. Ultimate strength of a tungsten heavy alloy after severe plastic deformation at quasi-static and dynamic loading / L.W. Meyer, M. Hockauf, A. Hohenwarter et al. // Mater. Sci. Forum. – 2008. – 584–586. – P. 405–410.
12. Microstructures and recrystallization behavior of severely hot-deformed tungsten / S.N. Mathaudhu, A.J. de Rosset, K.T. Hartwig et al // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – 503. – P. 28–31.
13. 14. Mechanical behavior and dynamic failure of high-strength ultrafine grained tungsten under uniaxial compression / Q. Wei, T. Jiao, K.T. Ramesh et al. // Acta Mater. – 2006. – 54. – P. 77–87.
14. Пат. СРСР № SU 654345. Інструмент для ротаційного кування. – Опубл. 30.03.79.
15. Вплив вмісту зв'язуючої фази на деякі властивості сплавів типу W-Ni-Fe/ І.В. Андреев, В.П. Бондаренко, В.В. Мельниченко та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015.– Вып. 18.– С. 407–413
16. Andreiev I. V. Effect of the Rate of Cooling Tungsten Heavy Alloys of the W–Ni–Fe Type from the Sintering Temperature on the Formation of Their Physico-Mechanical Properties // J. of Superhard Materials. – 2016. – 38. – N 3. – P. 185–189.

Надійшла 29.06.16