

УДК 621.762.4.04

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-11-282-58-66

*А. В. Крохалев, д-р. техн. наук, Д. Р. Черников, аспирант, В. О. Харламов, канд. техн. наук,
Д. В. Россеин, магистрант, Ю. А. Мукменев, магистрант,
С. В. Кузьмин, чл.-корр. РАН, В. И. Лысак, академик РАН*

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-ЖЕЛЕЗО НА ВОДОРОДНУЮ ЕМКОСТЬ

Волгоградский государственный технический университет, weld@vstu.ru

Рассмотрены водородсорбционные свойства фаз в материалах системы Ti-Fe. Показано, что увеличение содержания в их структуре β -Ti и Ti_2Fe сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании. С применением методов математической обработки данных, базирующихся на использовании классического уравнения Авраами–Ерофеева, выявлено, что насыщение водородом рассматриваемых материалов начинается с образования твердых растворов водорода в исходных фазах материала и по истечению латентного периода продолжается с формированием гидридных фаз.

Ключевые слова: железо, титан, водород-аккумулирующий интерметаллид, фазовый состав, водородная емкость при первичном гидрировании

A. V. Krokhaliev, D. R. Chernikov, V. O. Kharlamov, D. V. Rossein, Yu. A. Mukmenev, S. V. Kuz'min, V. I. Lysak

INFLUENCE OF PHASE COMPOSITION OF MATERIALS OF THE TITANIUM-IRON SYSTEM ON HYDROGEN CAPACITY

Volgograd State Technical University, weld@vstu.ru

The hydrogen adsorption properties of the phases in the materials of the Ti-Fe system have been considered. It has been shown that an increase in the content of β -Ti and Ti_2Fe in their structure is accompanied by a significant increase in hydrogen absorption during primary hydrogenation. The methods of mathematical data processing based on the classical Avraham-Yerofeev equation allowed us to reveal that hydrogen saturation of the materials under consideration starts from formation of hydrogen solid solutions in the initial material phases and continues with formation of the hydride phases after the latent period.

Keywords: iron, titanium, hydrogen-accumulating intermetallide, phase composition, hydrogen capacity during primary hydrogenation

Несмотря на доминирование в настоящее время литий-ионных батарей, твердотельное хранение водорода, по-видимому, по-прежнему остается одним из перспективных вариантов для некоторых применений, таких как стационарное хранение или сжатие водорода. FeTi, интерметаллическое соединение типа АВ, очень хорошо известно, как материал для хранения водорода, а также очень популярно благодаря своей низкой стоимости, высокой водородной емкости (1,86 % по массе) и возможности использования при комнатной температуре [1].

Сплав-аккумулятор водорода на основе TiFe, имеет на поверхности естественные оксидные пленки, которые, как известно, предотвращают поглощение водорода. Для запуска начального поглощения водорода

необходимо применять процесс термической активации [2].

Проблема активации может быть решена также путем добавления к TiFe небольшого избытка Ti [3] или его легирования такими элементами, как Cr, Mn, V, Y и Zr [4]. При этом в ряде случаев в структуре появляются β -Ti (часто называемый ВСС фазой или Ti_4Fe) и метастабильная фаза Ti_2Fe (которую иногда идентифицируют как Ti_4Fe_2O), которые действуют как своего рода «ворота» для водорода в фазу TiFe и снижают ее чувствительность к воздуху [5–7]. Кроме устранения необходимости активации в ряде работ [3, 4, 8–10] отмечается увеличение водородной емкости полученных материалов при первичном гидрировании (табл. 1), что свидетельствует о поглощении водорода не толь-

ко основной фазой материала TiFe, но и вторичными - β -Ti и Ti₂Fe.

приведенным в табл. 1 данным строилось линейное уравнение регрессии без свобод-

Таблица 1 – Составы, методы получения и водородная емкость материалов на основе TiFe, не требующих активации

Состав	Синтез	Наличие фаз	Водородная емкость	Обратимая водородная емкость	Ссылка
Ti _{1,2} Fe _{0,8}	Дуговая плавка Гомогенизационный отжиг 1473 К–10 ч	TiFe (80 мас.%) Ti ₂ Fe (4 мас.%) Ti ₄ Fe _(оцк) (16 мас.%)	2 мас.% H 20 ч 20 бар при 25 °С	1,49 мас.% H	[8]
TiFe + 2 мас.% Mn +4 мас.% Zr	Индукционная плавка Без термической обработки	TiFe (70 мас. %) Ti ₂ Fe (28 мас. %) Ti (2 мас. %)	2 мас.% H ~10 ч 2 МПа при 25 °С	Нет данных	[9]
TiFe _{0,9}	Индукционная плавка Отжиг 1273 К–168 ч Закалка в воде	TiFe (91 мас.%) β -Ti (5 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (4 мас.%)	1,66 мас.% H ~10 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,54 мас.% H 5-ти кратное циклирование	[10]
TiFe _{0,85} Mn _{0,05}		TiFe (94,8 мас.%) β -Ti (2,8 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (2,4 мас.%)	1,73 мас.% H ~ 7 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,63 мас.% H 5-ти кратное циклирование	
TiFe _{0,80} Mn _{0,05}		TiFe (93,1 мас.%) β -Ti (5,8 мас.%) Ti ₄ Fe ₂ O (1,1 мас.%)	1,55 мас.% H ~6 ч 2,5 МПа при 25 °С	1,45 мас.% H 5-ти кратное циклирование	
TiFe _{0,80} Mn _{0,10}		TiFe (97 мас.%) β -Ti (1,7 мас.%) Ti ₂ Fe (1,3 мас.%)	1,68 мас.% H 2,5 МПа при 25 °С	1,6 мас.% H	[3]
Ti _{1,1} Fe _{0,9} + 4 мас.% Zr	Дуговая плавка Без термической обработки	TiFe (68 мас.%) Ti ₂ Fe (28 мас.%) BCC (4 мас.%)	2,1 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,21 мас.% H 10-ти кратное циклирование	[4]
Ti _{1,15} Fe _{0,85} + 4 мас.% Zr		TiFe (65 мас.%) Ti ₂ Fe (25 мас.%) BCC (10 мас.%)	2,25 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,2 мас.% H 10-ти кратное циклирование	
Ti _{1,2} Fe _{0,8} + 4 мас.% Zr		TiFe (57 мас.%) Ti ₂ Fe (19 мас.%) BCC (24 мас.%)	2,4 мас.% H 2 ч 2 МПа при 25 °С	1,1 мас.% H 10-ти кратное циклирование	

Для определения растворимости водорода в каждой из присутствующих в структуре материалов фаз был использован регрессионный анализ. Основываясь на аддитивности общего содержания водорода в материале после первичного гидрирования, по

ного члена. Для выявления статистически незначимых коэффициентов регрессии и исключения их из модели применялась стандартная процедура последовательного исключения (backward selection), в которой в качестве порогового принималось значение

F-критерия, равное 4,0. Расчеты проводились с использованием статистического пакета STATGRAPHICS Centurion 19. Пороговое значение доверительной вероятности составляло 0,95.

В результате расчетов было получено уравнение регрессии, включающее в себя

все три рассматриваемые переменные и объясняющее 99,8685% изменчивости приведенных в табл. 1 данных:

$$H = 1,53699 \cdot \frac{[TiFe]_m}{100} + 3,21251 \cdot \frac{[Ti_2Fe]_m}{100} + 3,84707 \cdot \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (1)$$

где H – водородная емкость материала,

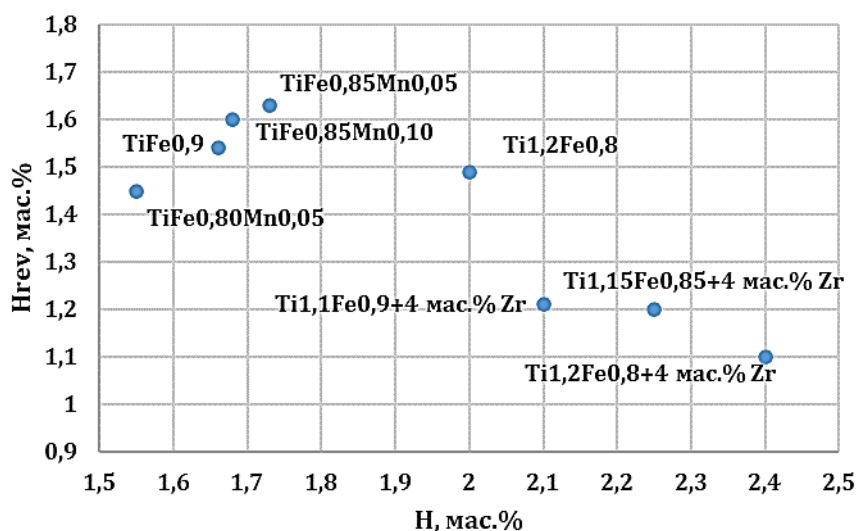


Рис. 1. Поглощение водорода при первичном гидрировании (H) и обратимая водородная емкость (H_{rev}) материалов на основе TiFe, не требующих активации

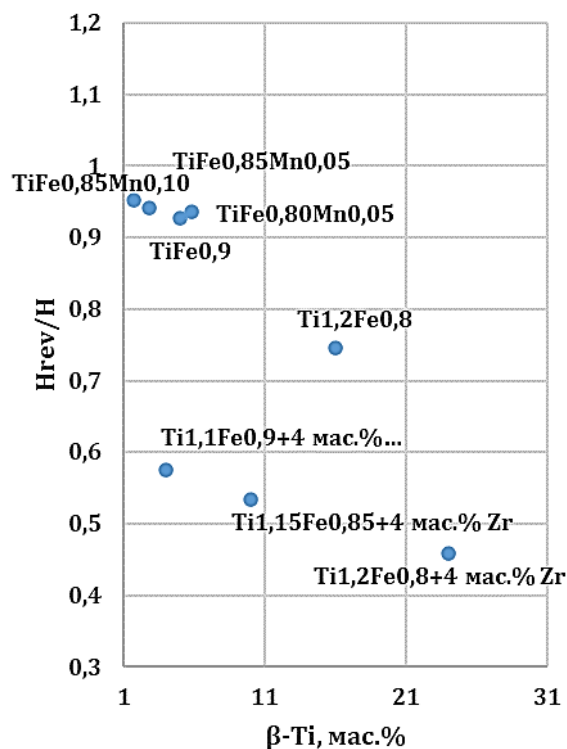


Рис. 2. Способность к обратимому поглощению водорода (H_{rev} / H) материалов на основе TiFe, не требующих активации

мас.%, $[TiFe]_m$, $[Ti_2Fe]_m$ и $[Ti_4Fe]_m$ – содержание в его составе фаз TiFe, Ti_2Fe и β -Ti соответственно, мас.%.

Из уравнения (1) следует, что для трехфазных материалов системы Ti-Fe водородная емкость TiFe равна 1,54 мас.% (что близко к экспериментально определенной емкости гидрида $TiFeH$ 1,7-1,85 мас.% [9]), емкость β -Ti равна 3,85 мас.% (что соответствует емкости гидрида Ti_4FeH_8 3,7 мас.% [8]), а емкость Ti_2Fe достигает 3,21 мас.% (что несколько превышает теоретические оценки – образование гидрида $Ti_2FeH_{4,75}$ с 3,09 мас.% H [8]). Интересно отметить, что в присутствии вторичных фаз - β -Ti и Ti_2Fe основная фаза TiFe гидрида $TiFeH_2$ с максимальной водородной емкостью 1,8-1,98 мас.% [9], по-видимому, не образует.

Используя сведения о плотности каждой из фаз в структуре приведенных в табл.1 материалов ($\rho_{TiFe}=6,6$ г/см³, $\rho_{Ti_2Fe}=5,7$ г/см³ и $\rho_{Ti_4Fe}=5,2$ г/см³ [8]), можно вычислить их объемное содержание и построить уравнение регрессии, позволяющее оценить объемную водородную емкость фазовых составляющих:

$$H' = 101,597 \cdot \frac{[TiFe]_v}{100} + 182,958 \cdot \frac{[Ti_2Fe]_v}{100} + 199,51 \cdot \frac{[Ti_4Fe]_v}{100} \quad (2)$$

Где H' – водородная емкость материала, кг/м³, $[TiFe]_v$, $[Ti_2Fe]_v$ и $[Ti_4Fe]_v$ – содержание

в его составе фаз TiFe, Ti_2Fe и β -Ti соответственно, об.%.

Уравнение (2) имеет такие же аппроксимирующие свойства, как и уравнение (1) (охватывает 99,8609% изменчивости приведенных в табл. 1 данных), но более удобно для практического использования, так как для определения содержания каждой из фаз не требует достаточно сложного и зачастую неоднозначного кристаллографического анализа рентгеновских дифрактограмм исследуемых материалов, а позволяет ограничиться простыми методами количественной металлографии.

Данные об обратимой водородной емкости не столь однозначны: при использовании очень высоких содержаний Ti (в полтора раза превышающих стехиометрическое) и при легировании Zr рост поглощения водорода при первичном гидрировании сопровождается снижением обратимой водородной емкости материалов (табл. 1, рис. 1). Это свидетельствует, что не все фазы материалов способны отдавать водород, накопленный при первичном гидрировании.

Если рассмотреть зависимость отношения обратимой водородной емкости приведенных в табл.1 материалов к их водородной емкости при первичном гидрировании (H_{rev} / H) от содержания β -Ti (рис. 2), то можно обнаружить, что они образуют две

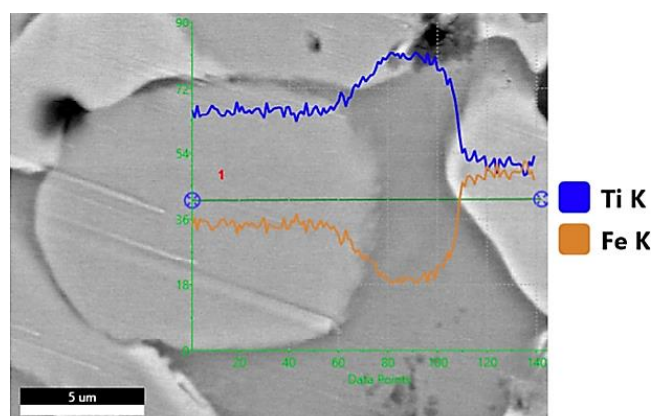


Рис. 3. Структура и распределение элементов между фазами материалов системы Ti-Fe, полученных при помощи взрывного прессования и реакционного спекания

группы.

В первую группу входят нелегированные материалы, содержащие избыточное (по сравнению со стехиометрическим) содержание Ti и материалы, легированные Mn. Для них отношение (H_{rev} / H) близко к 1,0 и несколько уменьшается с увеличением содержания β -Ti. Можно предположить, что Ti_2Fe в

них насыщается водородом обратимо, а β -Ti – нет.

Это предположение подтверждается результатами регрессионного анализа: уравнение регрессии, описывающее 98,276% изменчивости данных в этой группе материалов, имеет вид:

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,55467 * \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (3)$$

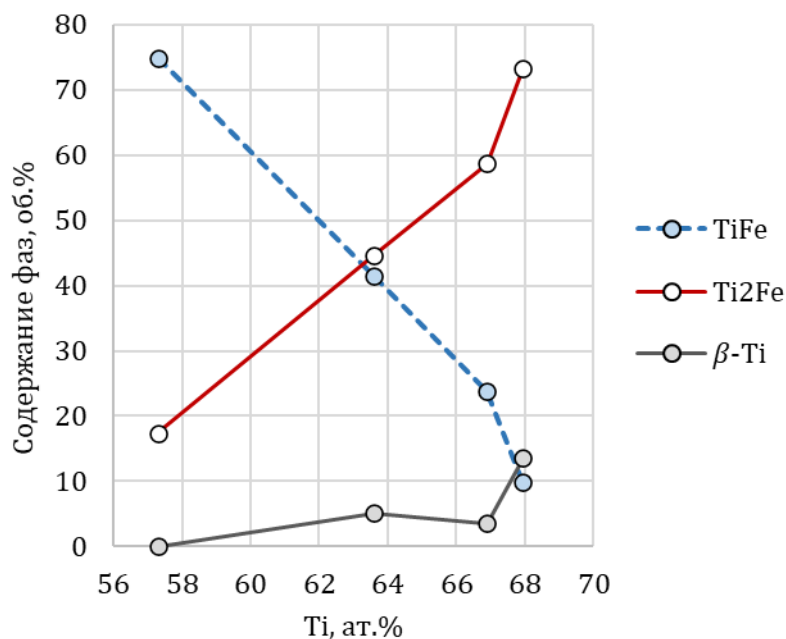


Рис. 4. Влияние содержания Ti на фазовый состав материалов, полученных в результате реакционного спекания прессовок Ti и Fe

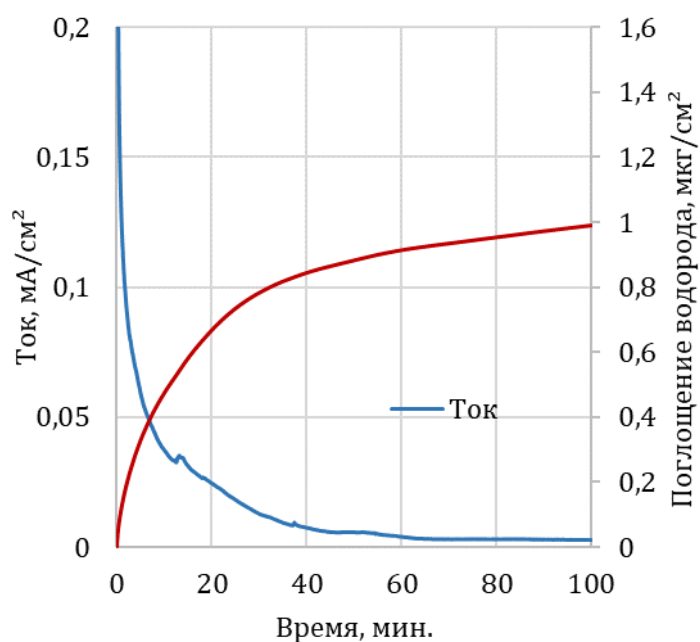


Рис. 5. Зависимость тока и количества поглощенного водорода от продолжительности гидрирования материала с 57 ат.% Ti

Во вторую группу входят материалы, легированные Zr. Для этих материалов увеличение содержания β -Ti также приводит к снижению отношения (H_{rev} / H), но его значение оказывается почти в два раза меньшим, чем для материалов первой группы (рис. 2). Поскольку отличительной особенностью второй группы материалов является повышенное содержание фазы Ti_2Fe , легированной Zr [4], то логично предположить, что эта фаза гидрируется необратимо.

Вид уравнения регрессии, построенного по описанной выше методике и отражающего 99,9877% изменчивости данных в группе, подтверждает это предположение:

$$\frac{H_{rev}}{H} = 1 - 1,362 \cdot \frac{[Ti_2Fe]_m}{100} - 1,18797 \cdot \frac{[Ti_4Fe]_m}{100} \quad (4)$$

Анализ полученных уравнений позволяет сделать однозначное заключение, что наиболее перспективным путем увеличения общей водородной емкости материалов системы Ti-Fe, проявляющейся при первичном гидрировании, является использование существенного избытка Ti по сравнению со стехиометрическим значением (50 ат.%), что приведет к появлению в структуре вторичных фаз - β -Ti и Ti_2Fe , водородная ем-

кость которых является существенно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe. При этом для увеличения обратимой водородной емкости материалов, определяющей возможность их использования в качестве аккумуляторов водорода, требуется поиск технологических приемов увеличения в их структуре содержания Ti_2Fe при одновременном уменьшении содержания β -Ti без дополнительного легирования.

Для проверки данного заключения нами были получены сплавы, содержащие от 57 до 68 ат. % Ti (остальное - Fe). При этом использовалось взрывное прессование смесей порошков железа и титана с последующим реакционным спеканием при 1100°C. Реакционное спекание проводилось в заваренной стальной ампуле с засыпкой порошка титана. В результате спекания исходные компоненты прессовок прореагировали друг с другом и спеченные материалы имели структуру (рис. 3), состоящую из интерметаллидов TiFe и Ti_2Fe с незначительным количеством β -Ti.

Количественное содержание фаз в структуре исследованных материалов приведено

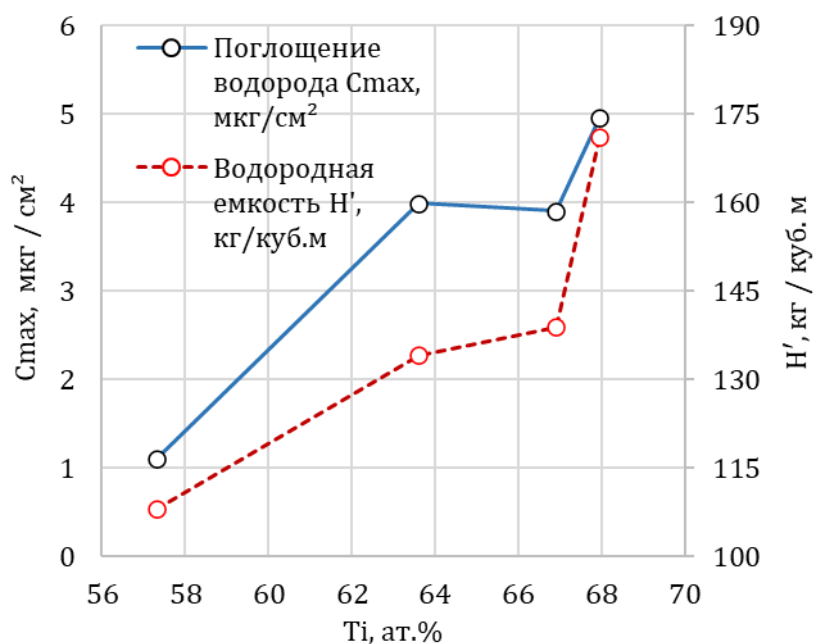


Рис. 6. Влияние содержания Ti на водородную емкость и предельное поглощение водорода поверхностью материалов системы Ti и Fe при первичном гидрировании

на рис.4. Представленные на нем данные показывают, что с увеличением содержания титана в прессовках количество интерметаллидной фазы TiFe в их структуре уменьшается, а содержание интерметаллида Ti₂Fe растёт. При этом существенного роста присутствия β-Ti удастся избежать вплоть до содержания титана в составе материалов, соответствующего 67 ат.%.

Водородсорбционные свойства образцов полученных материалов определяли электрохимическим методом [11]. Гидрирование проводили при температуре 20°C и атмосферном давлении. Измерения осуществляли в трехэлектродной ячейке с 9 М водным раствором КОН в качестве электролита, Ni(OH)₂/NiOOH-противоэлектродом и Hg/HgO-электродом сравнения на потенциостате Electrochemical Instruments P-40X. Потенциал насыщения устанавливался максимально возможным в пределах ограничений, связанных с экспериментально определенным началом выделения на электроде газообразного водорода (от -1,25 В до -1,15 В в зависимости от содержания Ti в составе материала), время испытания составляло 100 минут. Полученные хроноамперометрические кривые пересчитывались в количественное содержание водорода с использованием постоянной Фарадея по обычной методике [11] с отнесением результата к площади поверхности насыщения.

Проведение опытов показало, что кривые кинетики поглощения водорода в общем

случае имеют четкую тенденцию к затуханию скорости процесса (рис. 5).

Для её количественного описания и определения максимальных значений поглощения водорода (соответствующих бесконечно длительной выдержке при насыщении) в настоящее время активно применяется уравнение Авраами-Ерофеева [12-14], записываемое в наиболее общем виде как:

$$\frac{C(\tau)}{C_{max}} = \begin{cases} 0, \tau \leq \tau_0 \\ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau - \tau_0}{\tau_R}\right)^n\right], \tau > \tau_0 \end{cases} \quad (5)$$

где $C(\tau)$ и C_{max} – текущее и максимально возможное количество поглощенного водорода; τ – время; τ_0 – длительность инкубационного периода; τ_R – постоянная времени процесса; n – фактор Авраами.

Процессы насыщения водородом интерметаллидных материалов, как правило отличаются достаточно сложной кинетикой, что связано как с образованием нескольких фаз (твердых растворов водорода в интерметаллиде и гидридов на их основе), так и с существенным торможением диффузии сжимающими напряжениями, возникающими за счет объемных эффектов фазовых превращений при гидрировании. В этой связи хорошей аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3) можно ожидать только при использовании в его правой части как минимум двух слагаемых с различным набором параметров C_{max} , τ_0 , τ_R и n [14].

Таблица 2 – Результаты параметрической идентификации модели

Общее содержание Ti, ат.%	Слагаемое	C_{max} , мкг/см ²	n	τ_R , мин.	τ_0 , мин.	$C_{max1} + C_{max2}$, мкг/см ²
57,3	1	0,989283	0,752776	17,0592	0	1,100799
	2	0,111516	1,46412	76,4616	72,5515	
63,6	1	1,227539	1,033311	15,5484	0	3,990423
	2	2,762884	2,16039	63,5532	4,3441	
66,9	1	1,435949	0,719286	55,3967	0	3,903910
	2	2,46796139	1,053661	454,7154	19,1346	
67,95	1	3,0783802	0,993509	12,3814	0	4,964531
	2	1,886151	1,135757	81,4902	17,8621	

Для отыскания численных значений этих параметров (параметрической идентификации модели) использовали алгоритм минимизации суммы квадратов разности между прогнозируемыми моделью результатами и опытными данными (МНК) методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ) [15]. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Приведенные в таблице данные подтверждают тот факт, что увеличение содержания Ti в составе материалов (сопровождающееся в соответствии с рис. 4 увеличением содержания в их структуре Ti_2Fe и $\beta-Ti$) приводит к росту общего предельного поглощения водорода поверхностью материала при первичном гидрировании (рис. 6).

Численные значения C_{max} на позволяют непосредственно вычислить величину водородной емкости полученных материалов, так как остается неизвестной глубина гидрированного слоя, экспериментальное определение которой крайне проблематично. Однако весьма близкое совпадение характера изменения C_{max} при изменении содержания Ti в составе материалов с характером изменения их объемной водородной емкости H' , вычисленной по уравнению (2), исходя из содержания способных растворять в себе водород фаз (рис. 4), позволяет с достаточной степенью достоверности утверждать, что сделанные на основании обработки данных, полученных независимо друг от друга разными авторами, заключения о путях увеличения водородной емкости материалов на основе железа и титана являются вполне соответствующими действительности.

Выводы

1. Решение проблемы активации водородсорбционных материалов на основе TiFe путем использования избытка Ti или легирования приводит к появлению в их структуре вторичных фаз - $\beta-Ti$ и Ti_2Fe , водородная емкость которых оказывается суще-

ственно более высокой, чем водородная емкость основной фазы TiFe. Это сопровождается существенным увеличением поглощения водорода при первичном гидрировании.

2. Насыщение водородом $\beta-Ti$ является необратимым. Увеличение содержания данной фазы в структуре материалов приводит к уменьшению их обратимой водородной емкости. Водородсорбционные свойства Ti_2Fe существенно зависят от состава фазы. При отсутствии легирования или при легировании Mn насыщение водородом является обратимым, при легировании Zr – необратимым. Наиболее перспективным путем увеличения обратимой водородной емкости материалов системы Ti-Fe является поиск технологических приемов увеличения в их структуре содержания Ti_2Fe и уменьшения содержания $\beta-Ti$ без использования легирования.

3. Использование исходных содержаний Ti в интервале 64-67 ат.% и применение специальных технологий компактирования смесей порошков титана и железа (взрывного прессования) и последующей термической обработки (реакционного спекания при 1100°C) позволяет без использования легирования получить в структуре материалов системы Ti-Fe более 60 об.% Ti_2Fe и до 5-6 об.% $\beta-Ti$ и добиться увеличения водородной емкости материалов при комнатной температуре в 1,5-1,7 раза.

Библиографический список

1. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review / E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco // Materials Advances. – 2021. – Vol. 2. – P. 2524-2560.
2. Schober, T. Activation of FeTi for hydrogen storage: a different view / T. Schober, D. G. Westlake // Scr. Metall. – 1981. – Vol. 15. – P. 913.
3. Guéguen, A. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $TiFe_{0.9Vx}$ and $TiFe_{0.8Mn0.1Vx}$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) / A. Guéguen, M. Latroche // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 5562-5566.
4. Ulate-Kolitsky, E. Hydrogenation of Ti_xFe_{2-x} -based alloys with overstoichiometric Ti ratio ($x = 1.1, 1.15$ and 1.2) / E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, J. Huot // International

Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – Iss. 77. – P. 38363-38369.

5. Manna, J. First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment / J. Manna, B. Tougas, J. Huot // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45. – Iss. 20. – P. 11625-11631.

6. Lv, P. Effect of high zirconium content on hydrogenation properties and anti-poisoning ability of air-exposed TiFe alloy / P. Lv, Z. Liu // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – Iss. 6. – P. 5972-5983.

7. Manna, J. Mechanical activation of air exposed TiFe + 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling / J. Manna, B. Tougas, J. Huot // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – Iss. 45. – P. 20795-20800.

8. Ulate-Kolitsky, E. First Hydrogenation of TiFe with Addition of 20 wt.% Ti / E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, J. Huot // Hydrogen. – 2022. – Vol. 3. – Iss. 4. – P. 379-388.

9. Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives / A.K. Patel, A. Duguay, B. Tougas, C. Schade, P. Sharma, J. Huot // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45. – Iss. 1. – P. 787-797.

10. Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn. / E. M. Dematteis, D. M. Dreistadt, G. Capurso, J. Jepsen, F. Cuevas,

M. Latroch // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 874. – P. 159925.

11. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 796-802.

12. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen / M. Lototsky, J. M. Sibanyoni, R. V. Denys, M. Williams, B. G. Pollet, V. A. Yartys // Carbon. – 2013. – Vol. 57. – P. 146-160.

13. Луданов, К. И. Аккумуляция водорода. Кинетика поглощения водорода в металлах / К. И. Луданов, Т. И. Братанич // Вісник енергетики. – 2016. – №1. – С. 5-12.

14. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б. П. Тарасов, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, А. А. Володин, Э. Э. Фокина, П. В. Фурсиков, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртис // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 772-777.

15. Шадрин, Н. И. Решение задач оптимизации в Microsoft Excel 2010 : учеб. пособие / Н. И. Шадрин, Н. Д. Берман ; [науч. ред. Э. М. Вихтенко]. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2016. – 101 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ
в рамках научного проекта № 6/464-22