

Дрючко О.Г., к.х.н., доцент  
Стороженко Д.О., к.х.н., доцент  
Буняка І.В., к.х.н., доцент  
Іваницька І.О., к.х.н., доцент  
Нікіфорова Л.І., ст. викладач

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

## ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ В РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Встановлено, що підготовчі стадії процесів синтезу конструкційних РЗЕ-вмісних багатоконпонентних керамічних матеріалів з використанням сольових систем елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази з наступним термообробленням відбуваються через утворення ряду проміжних фаз. Системним вивченням хімізму взаємодії, гетерогенних рівноваг у модельних системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) виявлено складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямі утворення аніонних комплексів  $\text{Ln}^{3+}$ . З'ясовано, що протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором, котрий суттєво впливає на зміну активності структурних форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключові слова:** рідкісноземельні елементи, натрій, нітрати, водно-сольові системи, комплексоутворення, властивості.

Дрючко А.Г., к.х.н., доцент  
Стороженко Д.А., к.х.н., доцент  
Буняка І.В., к.х.н., доцент  
Іваницькая И.А., к.х.н., доцент  
Никифорова Л.И., ст. преподаватель

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В РЗЭ-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ НИТРАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ В ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установлено, что подготовительные стадии процессов синтеза конструкционных РЗЭ-содержащих керамических материалов с использованием солевых систем элементов разной электронной структуры химическим смешиванием исходных компонентов при совместном выделении продуктов из жидкой фазы с последующей термообработкой проходят через образование ряда промежуточных фаз. Системным изучением химического взаимодействия, гетерогенных равновесий в модельных системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) выявлены сложные процессы взаимодействия между их структурными компонентами с образованием анионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$ . Выяснено, что протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим технологическим фактором, существенно влияющим на изменение активности структурных форм  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, натрий, нитраты, водно-солевые системы, комплексообразование, свойства.

*Drjuchko A., PhD, Associate Professor  
Storozhenko D., PhD, Associate Professor  
Bunjakina N., PhD, Associate Professor  
Ivanytska I., PhD, Associate Professor  
Nikiforova L., senior lecturer  
Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University*

## **PECULIARITIES OF PHASE FORMATION IN REE-CONTAINING NITRATE PRECURSOR SYSTEMS IN PREPARATORY PROCESSES OF CONSTRUCTION OXIDE MATERIALS FORMATION**

*Nowadays, search for new methods and integrated technologies for synthesizing REE-containing construction oxide materials using multi-component water-salt systems is going on. The available information on the progress and possible trends of improving the technologies for such materials formation, the present requirements to their stability and their properties reproducibility and extension of their application scope initiated continuation of our studies on this subject.*

*The purpose of the present research is fundamental study of the cooperative processes taking place at the preparatory stages of obtaining the above materials, using nitrates of elements possessing different electronic structure, and search for possible ways of effecting the liquid-phase and solid-phase systems based on the thermal activation of re-agents, with the purpose of their structure-sensitive properties reproduction.*

*By means of physical and chemical methods, the chemical interaction and phase equilibriums in the model water-salt  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) systems have been studied.*

*Within the interval of 25 – 100°C the exchange interactions between the structural components with formation of new anionic coordination lanthanide compounds, were detected.*

*Concentration limits of the saturated solutions, where the coordination Ln nitrates are excreted from, correlate with the composition of nun variant points in the respective solubility isotherms. They all are synthesized in the mono-crystal form. Their identity is confirmed and the systemic study of a number of their properties is carried out. The mechanism of complex-formation in the systems can be explained as the competitive water molecules substitution by the  $\text{NO}_3^-$ -groups in the nearest  $\text{Ln}^{3+}$  environment, the effect of the  $\text{Ln}^{3+}$ -complex-forming central atom's nature on these processes, disordering effect of the present single charged  $\text{Na}^+$  cations on the solution structure, concentration and thermal motion nature of structural elements.*

*The following has been detected in the systems: differences in the complex-formation ability of the cerium- and yttrium-group elements and among REE within the first subgroup; considerable effect of the thermal factor on the above processes; presence of an energy barrier and the necessity of certain activation energy to perform such transformations, their phase nature; presence of a number of the intermediate phases. It has been determined that with heating the «water-  $\text{NO}_3^-$  - anion» substitutions lability is rising in the  $\text{Ln}^{3+}$  environment, stability of new coordination forms and their new phase formation is growing.*

**Keywords:** *rare earth elements (REE), sodium, nitrates, complex formation, water-salt systems, properties.*

**Вступ.** Для одержання нанодисперсних неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних і рідкісноземельних елементів перспективним є використання методів «м'якої хімії», заснованих на проведенні синтезу із водних (чи неводних) розчинів при відносно невисоких температурах. Їх ключовими перевагами є можливості одержання продуктів із контрольованим складом і мікроморфологією, економічність, екологічність та ін.

Механізм формування наночастинок у таких умовах з фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати паралельно протікаючі процеси гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені. У зв'язку із цим, одним із головних завдань є фундаментальне вивчення механізмів і динаміки процесів, котрі протікають при формуванні наночастинок, що передбачає системне дослідження складу, будови, властивостей та мікроморфології проміжних сполук, які у більшості випадків визначають мікроструктуру й структурно-чутливі характеристики кінцевих функціональних наноматеріалів.

**Аналіз останніх джерел досліджень і публікацій.** Нині продовжується пошук нових методів та комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із використанням багатокомпонентних водно-сольових систем [1 – 8]. Найважливіші відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2 – 8] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

**Виділення не розв'язаних раніше частин загальної проблеми.** Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні й твердофазні системи, заснованих на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

**Постановка завдання.** Для оцінювання можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-сольових системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) в інтервалі 25 – 100°C;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем; визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту та провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і натрію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іона  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача, умов утворення.

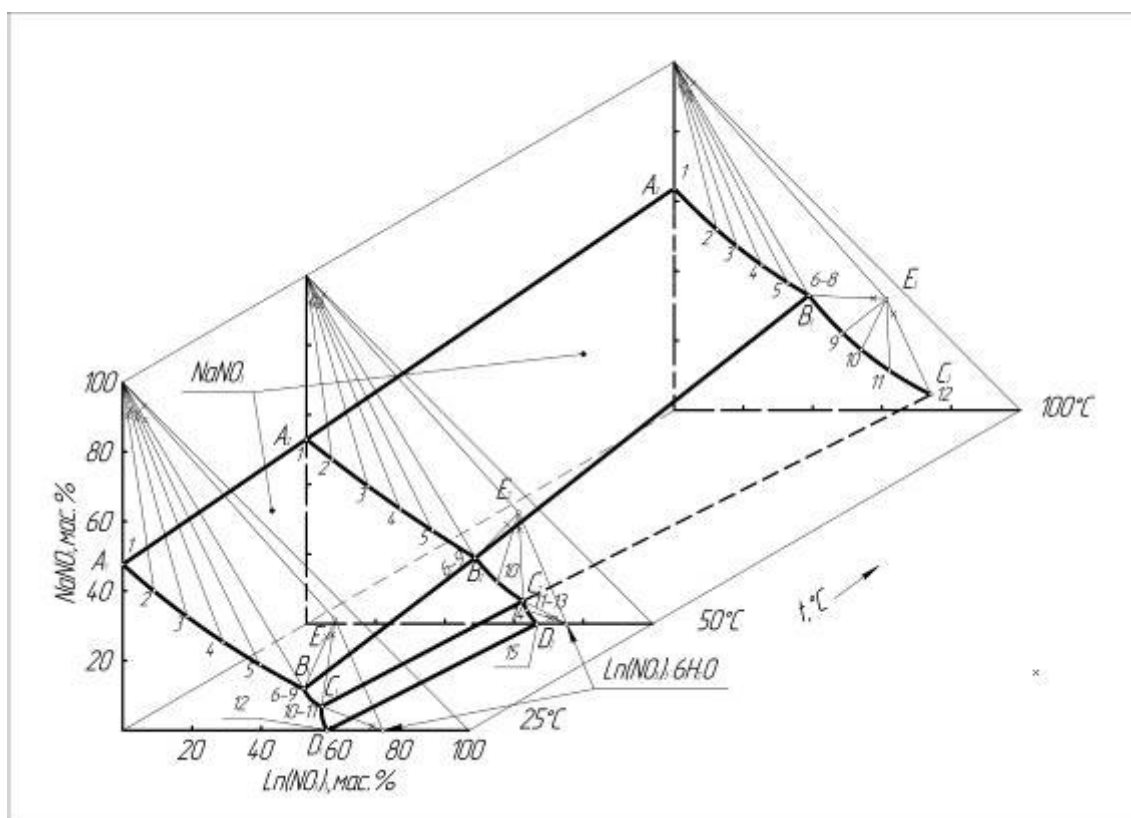
**Основний матеріал і результати.** Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів та фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів, у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності й методика, описана в попередній нашій публікації [5].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів  $\text{Ln}^{3+}$  й азоту. Кількість лантаноїду визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азоту – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі натрію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності.

Ідентифікацію нових фаз, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнмакера, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ-спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблиці 1а, 1б та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (як приклад, див. рисунок 1).

В інтервалі  $25 - 100^\circ\text{C}$  між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантаноїдів. Вивчено їх кількість, склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності. Концентраційним межах насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати  $\text{Ln}$ , відповідають склади неваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність (таблиця 2) та проведено системне вивчення низки властивостей.



**Рисунок 1 – Політерма розчинності системи  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Nd}$ )**

Таблиця 1а. Умови утворення натрієвих координаційних нітратів лантанодів церієвої підгрупи у системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$ ) при  $25 - 100^\circ\text{C}$

t, °C	Системи		Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %					
	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	Точки ізотерм	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	47,66					
	B <sub>1</sub>	Перехідна (евтонічна) точка	$\text{NaNO}_3$	11,88	10,93	11,23	9,57	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	52,09	53,56	53,71	53,73	
	Сполука, E	Співвідношення компонентів *	Характер розчинності	2:1:1	2:1:1			
				інконг.	інконг.			
	C <sub>1</sub>	Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	6,79	6,87			
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	57,42	57,61			
	D <sub>1</sub>	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %	58,92	59,05	59,01	58,89	59,22	
	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	53,23					
	50	B <sub>2</sub>	Перехідна точка	$\text{NaNO}_3$	19,26	18,92	16,39	16,55
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$				48,17	48,78	51,33	51,62	
Сполука, E		Співвідношення компонентів *	Характер розчинності	2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	
				інконг.	інконг.	інконг.	інконг.	
C <sub>2</sub>		Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	6,43	6,51	8,27	8,60	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	62,66	62,55	62,62	62,58	
D <sub>2</sub>		Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мас. %	65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
A <sub>3</sub>		Розчинність $\text{NaNO}_3$ , мас. %	63,48					
100		B <sub>3</sub>	Перехідна (евтонічна) точка	$\text{NaNO}_3$	33,64	32,96	24,68	25,27
				$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	37,62	38,21	47,02	47,28
	Сполука, E	Співвідношення компонентів *	Характер розчинності	2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	
				конг.	конг.	інконг.	інконг.	
	C <sub>3</sub>	Евтонічна точка	$\text{NaNO}_3$	4,54	4,51	4,23	4,14	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	73,40	74,15	76,72	76,96	

\* Перша цифра вказує на кількість молекул нітрату натрію, друга – на кількість молекул нітрату рідкоземельного елемента, третя – на кількість молекул води

Таблиця 16. Дані з визначення фазових рівноваг у системах  $\text{NaNO}_2 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Ln – Y, Gd – Lu) при 25, 50°C

t, °C	Системи			Склад тоюк на фазовій діаграмі, мас.-%													
	Точка ітера			Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
25	A <sub>1</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_2$ , мас.-%	47,7														
	B <sub>1</sub>	Евтектична точка	$\text{NaNO}_2$	10,3	8,6	8,2	7,9	7,5	7,4	6,8	6,4	6,0					
	C <sub>1</sub>	Розчинність нітрату лантаноїду (мас.-%) і його підрапність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	54,0	54,6	56,4	57,8	60,2	62,9	65,1	67,9	68,2					
50	A <sub>2</sub>	Розчинність $\text{NaNO}_2$ , мас.-%	53,2														
	B <sub>2</sub>	Евтектична точка	$\text{NaNO}_2$	9,2	8,2	7,5	7,2	6,9	6,8	6,1	5,7	5,4					
	C <sub>2</sub>	Розчинність нітрату лантаноїду (мас.-%) і його підрапність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	61,3	61,6	62,3	64,2	65,0	66,3	70,6	71,3	72,3					
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	63,9	65,8	66,5	67,8	69,1	70,5	73,1	75,2	76,3					

**Таблиця 2 – Рентгенографічні дані натрієвих координаційних нітратів лантану, церію, празеодиму, неодиму**

Na <sub>2</sub> [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O				Na <sub>2</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> [Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O				Na <sub>2</sub> [Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O			
<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
7,97	94	2,207	18	5,39	15	8,07	56	2,189	47	8,06	100	2,207	18
7,63	48	2,198	17	4,27	43	7,96	39	2,168	33	7,93	67	2,202	18
7,06	100	2,176	25	3,99	24	7,62	100	2,129	10	7,63	25	2,185	30
5,57	12	2,095	38	3,94	24	7,08	78	2,092	26	7,03	78	2,163	17
5,50	21	1,989	13	3,86	48	5,58	32	2,034	10	5,56	38	2,118	11
4,28	53	1,972	49	3,47	13	5,50	47	1,965	26	5,47	49	2,088	8
3,98	13	1,924	11	3,13	41	5,35	27	1,897	13	5,20	20	2,009	9
3,91	21	1,851	12	3,01	24	5,22	12			4,38	25	1,959	28
3,85	51			2,84	17	4,40	28			4,32	18	1,955	21
3,81	16			2,67	15	4,27	93			4,25	28	1,937	11
3,74	5			2,64	65	3,95	19			3,97	18	1,843	13
3,48	13			2,59	15	3,83	35			3,91	24		
3,13	29			2,52	26	3,80	24			3,82	33		
3,04	19			2,50	54	3,73	11			3,80	21		
2,91	3			2,423	39	3,12	26			3,39	12		
2,84	39			2,351	24	2,95	8			3,26	15		
2,70	6			2,304	22	2,90	10			3,11	12		
2,65	30			2,256	83	2,84	23			2,93	16		
2,60	3			2,177	100	2,74	12			2,85	20		
2,53	6			2,126	15	2,68	10			2,83	21		
2,50	52			2,097	11	2,64	26			2,65	52		
2,396	11			2,040	15	2,53	13			2,62	12		
2,380	10			2,024	15	2,49	37			2,489	21		
2,304	5			1,984	24	2,411	27			2,404	28		
2,284	16			1,966	99	2,370	13			2,362	9		
2,272	27			1,920	54	2,262	31			2,292	13		
2,268	26			1,845	41	2,204	23			2,258	19		

У досліджених водно-сольових системах нітратів натрію і рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації:

а) вихідних нітратів:

– натрію;

– лантаноїдів La – Sm (гексагідрату Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при t < 68°C, при вищих температурах – кристалогідратні форми вказаних лантаноїдів не стійкі й перебувають у рідкому стані);

б) вперше виявлених координаційних нітратів Na<sub>2</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]·2H<sub>2</sub>O (Ln – La – Sm; La, Ce – конгурентно розчинних у воді при 100°C). Область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному перерізі 100°C дуже вузька.

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи (таблиця 1б) характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю. Системи Y, Gd – Lu є системами евтонічного типу.

**Висновки.** За результатами проведеного дослідження встановлено, що у водно-сольових системах  $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) у температурному інтервалі існування розчинів ( $25 - 100^\circ\text{C}$ ) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямі утворення аніонних комплексів  $\text{Ln}^{3+}$ . Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  на  $\text{NO}_3$ -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів  $\text{Na}^+$ , концентрації й характеру теплового руху структурних елементів. У системах виявлено вплив відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп і серед РЗЕ всередині першої підгрупи, а також теплового фактора на вказані процеси, існування енергетичного бар'єру й необхідність певної енергії активації для здійснення таких перетворень, їх стадійність, існування низки проміжних фаз; з'ясовано, що з нагріванням лабільність заміщень «вода –  $\text{NO}_3$ -аніон» в оточенні  $\text{Ln}^{3+}$  збільшується, стійкість нових координаційних форм та утворюваних ними нових фаз зростає.

### Література

1. Гавриленко О. М. Кристалохімічні особливості та властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О. М. Гавриленко, О. В. Пащикова, А. Г. Білоус // Український хімічний журнал – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77.
2. Белоус А. Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем / А. Г. Белоус // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14.
3. Белоус А. Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопропускаемых диэлектриков / А. Г. Белоус // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21.
4. Burakov V. E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation / V. E. Burakov, M. I. Ojovan, W. E. Lee. – London : Imperial College Press, 2010. – 198 p.
5. Дрючко О. Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін. // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х. : Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
6. Storozhenko D. O. Influence of the alkaline metal cation's radius, the anion's nature and the temperature factor on formation of double salts in  $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ ) / D. O. Storozhenko, O. G. Dryuchko, N. V. Bunyakina et al. // Journal of NTU «KhPI». – 2012. – №. 59. – P. 121 – 126.
7. Dryuchko O. G. Physico-chemical aspects of using ree-containing nitrate systems in forming multicomponent oxide functional materials / O. G. Dryuchko, D. O. Storozhenko, N. V. Bunyakina et al. // Collection of scientific articles «Energy, energy saving and rational nature use». – Radom: Kazimiers Pulaski University of Technology and Humanities. – 2015. – № 1 (4). – P. 20 – 33.
8. Storozhenko D. O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation / D. O. Storozhenko, O. G. Dryuchko, N. V. Bunyakina et al.] // Innovations in Corrosion and Materials Science. – 2015. – Vol. 5, №. 2. – P. 80 – 84.

© Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О., Нікіфорова Л.І.  
Надійшла до редакції 24.11.2015