

*Л.Л. Любимова, А.А. Макеев, А.А. Ташликов,
А.С. Заворин, Р.Н. Фисенко*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

АНОМАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК КОТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ И УВЕЛИЧЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО РЕСУРСА *

Аннотация. Методом высокотемпературной рентгенографии в процессе термоциклических испытаний в вакууме установлены λ -аномальные эффекты термических деформаций кристаллических решеток котельных сталей 10, 08Х18Н10Т, 12Х1МФ, Ди-59 (10Х13Г12БС2Н2Ц2) в узком диапазоне температур, необъясняемые известными фазовыми переходами *I* и *II* рода, связываемые на основе анализа относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий с зернограницными превращениями и изменением ориентировок зерен, влияющими на физические, механические характеристики и ресурс работоспособности теплопередающих поверхностей.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, термические расширения кристаллических решеток, аномальные деформации элементарных ячеек, фазовые переходы *I* и *II* рода, твердые растворы, структурное зерно, межзеренные границы, текстура, ползучесть, ресурс.

*L.L. Lubimova, A.A. Makeev, A.A. Tashlikov,
A.S. Zavorin, R.N. Fisenko*

National Research Tomsk Polytechnic University

ANOMALOUS EFFECTS OF THERMAL DEFORMATION OF CRYSTALLINE LATTICE OF BOILER STEEL AS A CRITERION FOR EVALUATING THE PERFORMANCE AND THE INCREASE OF SERVICE LIFE

Abstract. By high-temperature X-ray diffraction during thermal cycling tests in vacuum λ -abnormal effects of thermal deformation of crystalline lattice boiler steel 10, 08H18N10T, 12H1MF, D-59 (10H13G12BS2N2TS2) in a narrow temperature range are set. They are not explained by the known phase transitions *I* and *II*, and are associated according to the analysis of the relative integrated intensities of the diffraction lines with the grain-boundary transformations and changes of the orientations of grains, having an influence on physical, mechanical characteristics and the efficiency resource of the heat transfer surfaces.

Keywords: crystal lattice, thermal expansion of the crystal lattices, abnormal deformation of the unit cells, phase transitions type *I* and *II*, solid solutions, the structural grain, grain boundaries, texture, creep, resource.

E-MAIL: lll@tpu.ru

Аномальные расширения кристаллических решеток сталей и сплавов [1 – 6] особенно проявляются при малоцикловом температурном нагружении. Важность обнаруженного явления для эксплуатационных свойств конструкционных материалов теплоэнергетического оборудования очевидна и состоит в том, что в определенном, узком интервале температур (как правило, служебных или близких к ним) скачкообразно изменяется коэффициент линейного расширения кристаллических решеток, который, как и модуль упругости, определяет сопротивление атомов смещению, но уже под действием температур. Значит, чем выше модуль упругости, тем больше температура плавления, тем меньше коэф-

фициент теплового расширения. При этом, находясь в твердом состоянии, у вещества изменяются не только модуль упругости, но и плотность, микротвердость (например, у стронция – в 15 раз [7]), теплоемкость, пластичность. Увеличивается газопроницаемость (например, растворимость азота в железе увеличивается в 14 раз, растет коэффициент диффузии водорода [7]), что имеет существенное значение, в том числе и для конструкционных материалов ядерных реакторов, склонных к разрушению за счет наводороживания.

Изучение аномалий термического расширения кристаллических решеток в конструкционных материалах, сопровождающихся значительным изменением свойств, позволит выделить причины, механизмы и закономерности их изменения. Это позволит углубить понимание технологических процессов отжига, режимов

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00782а.

закалки, сверхпластичности, а также проявлений, связанных с необратимыми формоизменениями, потерей прочности и разрушением изделий. Остающаяся недостаточной изученность природы этих эффектов и их влияния на физические, теплофизические и химические свойства конструкционных материалов может сказываться, в частности, на надежности котельных труб и тонкостенных оболочек твэлов ядерных реакторов.

В качестве примера аномальные температурные расширения кристаллических решеток при непрерывном (и необратимом) изменении параметра a элементарной ячейки α -твердых растворов на основе железа под воздействием механических и термических циклических нагрузок для образцов из сталей марок 10, 20, 12Х1МФ, 0Х18Н10Т [1–4], воспроизводимые для сплавов циркония, ниобия [5, 6], а также для других современных жаропрочных и жаростойких сталей иллюстрируют экспериментальные зависимости (рис. 1, 2).

На фоне непрерывного изменения параметра кристаллической решетки (рис. 2) наблюдаются осцилляции, существенно выходящие за рамки флуктуаций погрешности, которая при определении параметра решетки стали 10 составляла $\pm 0,0001$ Å, а стали 20 – $\pm 0,0003$ Å. В начальный период эксперимента параметр решетки изменяется с большой скоростью, а после 50–60 ч термоциклических испытаний – крайне медленно, со скоростью порядка $(2–8) \cdot 10^{-5}$ %/ч. Для разных сталей эта скорость различна, но при этом является характерной для скорости ползучести на ее установившейся стадии (рис. 2).

Изменение параметра элементарной ячейки, чувствительного к концентрации примесей внедрения, может быть связано с распадом пересыщенного твердого

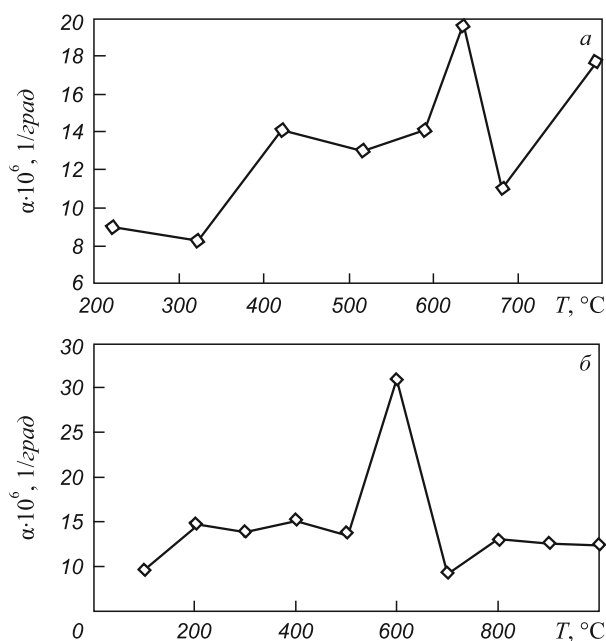


Рис. 1. Зависимость тепловых расширений кристаллических решеток сталей 12Х1МФ [3] (а) и 08Х18Н10Т [4] (б) от температуры

раствора за счет искусственного старения при повышенных температурах.

В определенных температурных точках расширения кристаллических решеток наблюдаются аномальные скачки термических деформаций (рис. 1), известные как λ -аномалии (по своему виду кривые тепловых деформаций напоминают греческую букву λ). Наличие λ -аномалий предсказано теоретически и подтверждено экспериментально для многих сверхчистых металлов [8]. Сведения же о термических расширениях кристаллических решеток сталей и сплавов весьма ограничены.

Для исследованных котельных сталей проявляется зависимость между величиной «скачка» $\Delta a/a$ и составом стали (рис. 3), а также связь между температурой скачка термических деформаций кристаллических решеток и концентрацией легирующих примесей (рис. 4); λ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток наблюдаются для разных сталей в диапазоне температур 550–650 °С.

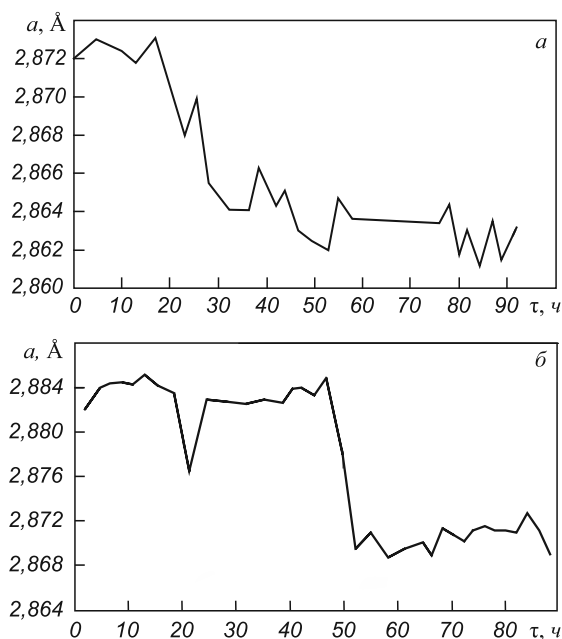


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки стали 10 [1] (а) и стали 20 [2] (б) от времени термоциклирования

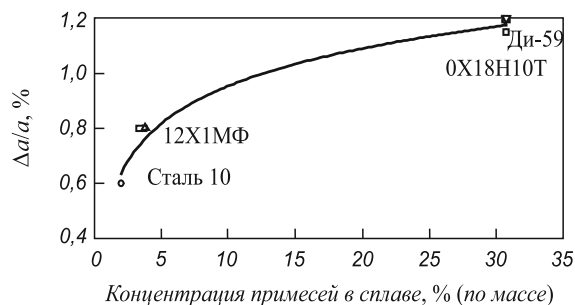


Рис. 3. Изменение $\Delta a/a$ на «скачке» термических деформаций кристаллических решеток сталей 10 (○), 12Х1МФ (Δ), 0Х18Н10Т (□), Ди-59 (▽) в зависимости от концентрации примесей

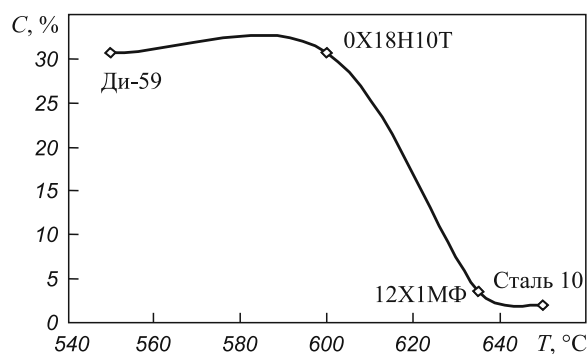


Рис. 4. Влияние концентрации примесей (C) на температуру скачка термических деформаций кристаллических решеток

Отмечается, что аномалии на температурной кривой $\alpha = f(T)$ обычно являются следствием фазовых переходов I рода (структурных) или II рода (магнитных) [8]. Для фазовых переходов I рода (например, $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение кобальта при температуре порядка 403 °C) характерно скачкообразное изменение первых частных производных по термодинамическим силам от свободной энергии (например, изменение объема и энтропии). Для сталей марок 10, 20 и 12X1МФ перестройка α -кристаллической структуры в γ -фазу (критическая точка A_{c3}) происходит при температурах 876, 845, 880 – 900 °C соответственно. Фазовые переходы II рода характеризуются изменением магнитных свойств вблизи точки Кюри, переходом в сверхпроводящее состояние и т. д. Например, точка Кюри составляет для железа примерно 770 °C (ферромагнитное железо переходит в парамагнитное состояние), для кобальта и никеля – 1131 и 358 °C соответственно [8]. Магнитные превращения не сопровождаются перекристаллизацией структуры, изменением решетки или образованием новых зерен. Не изменяются и механические свойства.

Связать λ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток с явлениями упорядочения твердых растворов также не представляется возможным, так как упорядоченные растворы описываются конкретной формулой вследствие определенного соотношения атомов в растворе (например, FeAl, Fe₃Si и т.д.).

Явление рекристаллизации в сталях формально можно отнести к фазовым переходам I рода, поскольку оно сопровождается перестройкой кристаллической структуры путем перемещения атомов за счет миграции большеугловых границ, хотя в классическом смысле оно не относится к таковым. Температура рекристаллизации для сталей ($T_{рек} \approx 0,4T_{пл} = 0,4 \cdot 1534 = 614$ °C) близка к температурам наблюдаемых λ -аномалий. Однако аномалии термических расширений кристаллических решеток все-таки не могут быть связаны с явлениями возврата, отдыха и рекристаллизации в связи с тем, что:

– для кривых изменения свойств при рекристаллизации (твердости, электросопротивления, скорости рас-

творения и т. д.) в зависимости от температуры характерна постепенность (ход этих кривых принципиально отличается от вида λ -аномальных кривых);

– отсутствуют аномальные температурные точки;

– измененное свойство металла, претерпевшего отдых, остается далее постоянным;

– степень возврата зависит от времени выдержки и температуры, процесс возврата будет протекать и при более низкой температуре, в этом случае его скорость определится временем выдержки, тогда как особенность λ -аномальных кривых состоит в том, что аномальные свойства проявляются при строго определенной температуре, или, по крайней мере, в узком интервале температур, что характерно для фазового перехода I рода;

– явления возврата и рекристаллизации не объясняют изменений параметра элементарной кристаллической ячейки и хода кривых на рис. 1, 2.

Таким образом, λ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток не могут быть объяснены фазовыми переходами I или II рода или процессами, которые можно формально отнести к таковым.

Распад твердого раствора сначала идет с большой скоростью (рис. 2). Начальные стадии старения изменяют механические и физические свойства: сплав упрочняется за счет выделения мелкодисперсных фаз [9]. Это подтверждается графиком зависимости размера зерен от температуры (рис. 5), рассчитанной по условиям дифракции рентгеновских лучей, из которого следует, что диапазон температур 200 – 500 °C характеризуется «диспергированием» зерен (рис. 5) [10]. Начиная с температуры 500 °C, происходит рост зерен, достигающий максимума при 600 – 650 °C, что совпадает с температурой λ -аномального скачка термических деформаций кристаллических решеток (рис. 1, а).

Прочность материала на начальных стадиях старения растет лишь до тех пор, пока выделяющаяся фаза мелкодисперсна. При укрупнении зерен прочность падает, твердость уменьшается (рис. 5) [9]. Далее процесс распада твердого раствора замедляется и наступает стадия «коллоидного равновесия», названная так С.Т. Конабеевским [9], который отмечал, что по мере укрупне-

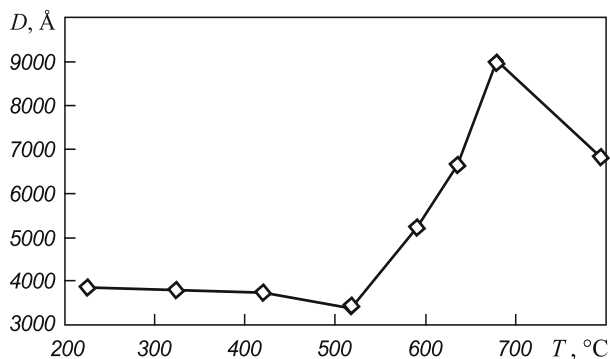


Рис. 5. Размер зерен стали 12X1МФ в зависимости от температуры

ния мелких фаз дальнейший распад твердого раствора идет чрезвычайно медленно. Этот же вывод следует из рис. 2.

На рис. 6 представлено изменение относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий, наблюдающееся в процессе термоциклирования. Из теории дифракции рентгеновских лучей следует, что при изменении кристаллографических ориентаций зерен изменяется отражательная способность систем атомных плоскостей и интегральная интенсивность рассеянных лучей.

Например, интегральная интенсивность дифракционного максимума для поликристаллического образца при исследовании его по методу Брэгга определяется из выражения [11]:

$$\frac{I}{I_0} = n^2 \lambda^3 F^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{p}{2\mu} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \exp \left[-2 \frac{8\pi^2}{3} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} U^2 \right],$$

где I – интегральная интенсивность дифракционной линии; I_0 – интенсивность первичного пучка; n – число элементарных ячеек в единице объема; λ – длина волны; F – структурная амплитуда; m – масса электрона; e – заряд электрона; c – скорость света; $\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} = \text{LP}$ – фактор Лоренца-поляризации; θ – брэгговский угол дифракции; p – фактор повторяемости; μ – линейный коэффициент ослабления; U – полные смещения атомов в кристаллической решетке (равны сумме динамических и статических смещений $U^2 = U_{\text{ст}}^2 + U_{\text{дин}}^2$).

Значения фактора повторяемости p_{110} и p_{200} для линий (110) и (200) составляют 12 и 6 соответственно.

Значение фактора Лоренца-поляризации двух линий (для примера с углами дифракции 28,55 и 20,05°) определяются из выражений

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_{110})}{2 \sin^2(\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} = \frac{1 + \cos^2(2 \cdot 10,025)}{2 \sin^2(10,025) \cos(10,025)} = 31,54;$$

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_{200})}{2 \sin^2(\theta_{200}) \cos(\theta_{200})} = \frac{1 + \cos^2(2 \cdot 14,275)}{2 \sin^2(14,275) \cos(14,275)} = 15,03.$$

Функции атомного рассеяния составляют: $f_{\text{Fe}(110)} = 18,316$, $f_{\text{Fe}(200)} = 15,279$.

Теоретическое значение относительных интенсивностей двух дифракционных линий (200) и (110) для поликристаллического образца составляет:

$$\frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{15,03 \cdot 6 \cdot 15,279^2}{31,54 \cdot 12 \cdot 18,316^2} \cdot 100 \% = 16,7 \%$$

Это же отношение имеет вид:

- для совершенного кристалла:

$$\frac{I_{\text{сов}(200)}}{I_{\text{сов}(110)}} = \frac{F_{200} \frac{1 + \cos(2\theta_{200})}{2 \sin(2\theta_{200})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{200})}{\lambda^2} U^2} P_{200}}{F_{110} \frac{1 + \cos(2\theta_{110})}{2 \sin(2\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{110})}{\lambda^2} U^2} P_{110}} =$$

$$= \frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{1,97 \cdot 6 \cdot 15,279}{2,82 \cdot 12 \cdot 18,316} \cdot 100 \% = 29 \%;$$

- для идеально-мозаичного кристалла:

$$\frac{I_{\text{моз}(200)}}{I_{\text{моз}(110)}} = \frac{F_{200}^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta_{200})}{2 \sin(2\theta_{200})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{200})}{\lambda^2} U^2}}{F_{110}^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta_{110})}{2 \sin(2\theta_{110}) \cos(\theta_{110})} e^{-\frac{2 \cdot 8\pi^2}{3} \frac{\sin^2(\theta_{110})}{\lambda^2} U^2}} =$$

$$= \frac{I_{(200)}}{I_{(110)}} = \frac{1,85 \cdot 15,279^2}{2,75 \cdot 18,316^2} \cdot 100 \% = 47 \%,$$

здесь e – экспонента.

Таким образом, явление аномального рассеяния рентгеновских лучей (рис. 6) убедительно свидетельствует об изменении старых и возникновении новых ориентировок зерен в структуре нагреваемого металла в процессе термоциклирования.

Так, начиная с 500 °С, происходит сращивание зерен новых дисперсных фаз (рис. 5), их «встраивание» в старую структуру и возникновение новых кристаллографических ориентировок (рис. 6). Видно, что совершенно новая текстура окончательно наступает при температуре 900 – 1000 °С (рис. 6, кривые 5 и 6). Но, как показывает эксперимент, изменения ориентаций зерен в процессе термоциклирования фиксируются уже при температуре 300 °С (рис. 6, кривая 2), которую по этой причине уже нельзя считать низкой и безопасной для конструкционных материалов теплоэнергетического

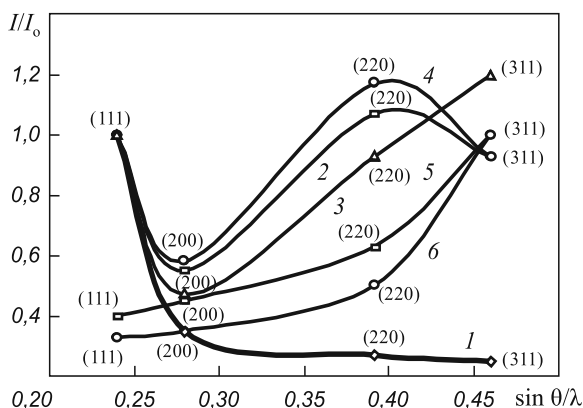


Рис. 6. Изменение относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий при возникновении новых кристаллографических ориентаций в процессе высокотемпературного термоциклирования стали 0X18H10T:

1 – исходный образец (100, 200 °С); 2 – 300 °С; 3 – 400, 500 °С; 4 – 600 °С; 5 – 900 °С; 6 – 1000 °С (кривые для температур, при которых сохраняются предыдущие ориентировки, на рисунке не показаны)

оборудования из-за существенного влияния текстуры на механические свойства.

Как отмечалось, рост зерен в процессе рекристаллизации не вскрывает природы λ -аномальных скачков термических деформаций кристаллических решеток, а объяснение наблюдаемых аномалий (рис. 1) возможно связать с зернограницными явлениями в структуре материалов, основываясь на опыте эксплуатации оборудования ТЭС. Установлены существенные структурные изменения, связанные с перемещением и разориентировкой блоков относительно друг друга, следовательно, с изменением границ зерен [12]. Возможный процесс изменения внутризеренных границ проиллюстрирован на рис. 7.

В настоящее время межзеренную границу принято рассматривать как отдельную фазу, играющую огромную роль в формировании прочностных характеристик материала. Отмечается, что, как и любая другая твердая фаза, она может претерпевать фазовые превращения [13]. Однако неясны структура границ, зернограницные фазовые переходы, явления переноса массы в границах, ощущается недостаток экспериментальных данных о структуре границ при их подвижности в термических и механических превращениях. Среди опубликованных материалов нет ни одной гипотезы, которая исчерпывающим образом объясняла бы зернограницные свойства реальных кристаллов, отсутствуют прямые экспериментальные доказательства существования зернограницных фазовых превращений в твердом состоянии [13].

Однако термодинамическая теория предсказывает, что если при температуре, не превышающей температуру плавления, на границе зерен происходит фазовый переход, то в точке перехода высокотемпературная и низкотемпературная фазы должны находиться в термодинамическом равновесии. Это требует равенства давления, температуры и поверхностного натяжения обеих фаз, а энтропия и объем должны меняться скачком при переходе от одной фазы к другой [13].

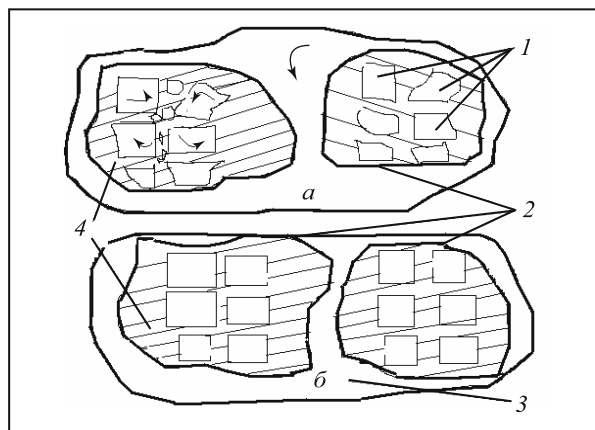


Рис. 7. Схема возникновения новых ориентировок зерен: а – исходные ориентировки и рекристаллизация; б – новые кристаллографические ориентации кристаллитов и зерен; 1 – кристаллиты; 2 – зерна; 3 – межзеренные границы; 4 – внутризеренные границы

В работе [14] отмечается, что «... границы зерен могут существовать более чем в одном фазовом состоянии и что в них возможны такие же фазовые переходы, как в объеме. Такие фазовые переходы могут проявляться в скачкообразном изменении структуры, прочности, химических и кинетических свойств границ».

Таким образом, доказательства зернограницных фазовых превращений нужно искать в предсказываемых теорией скачкообразных изменениях равновесных характеристик (энтропии, объема, количества адсорбированной примеси), а также неравновесных или кинетических характеристик (скорости миграции границ, зернограницной диффузии, скорости зернограницного проскальзывания, зернограницного внутреннего трения и так далее) [13].

В работе [15] также показано, что изменение и трансформация границ зерен связаны с атомными перестройками, следовательно, являются структурными и относятся к фазовым переходам I рода, которые должны сопровождаться λ -аномальным скачком термических деформаций кристаллических решеток.

Фазовые переходы в границах могут быть самыми разнообразными, но каким бы ни было зернограницное превращение, характерным его признаком будет служить скачкообразное изменение характеристик [13].

Таким образом, наличие λ -аномалий термических расширений кристаллических решеток можно объяснить разворотом зерен и трансформацией их границ.

Важно, что в поликристаллах, содержащих очень большое число границ, температура перехода может не быть одинаковой для границ всевозможных ориентаций, и скачкообразное изменение характеристик может наблюдаться при разных температурах (рис. 1). Тем не менее, даже в этом случае температура перехода для многих границ лежит, вероятно, в достаточно узком интервале, так что должно наблюдаться если и не скачкообразное, то хотя бы аномально быстрое изменение измеряемых характеристик.

Отметим, что изменение свойств, обусловленное зернограницным фазовым переходом, должно быть обратимым, как это и следует из рис. 1.

Непрерывно протекающие процессы распада твердых растворов, процессы выделения и коагуляции мелкодисперсных фаз, возникновение новых текстур в стенке трубы котельного агрегата, λ -аномальные скачки термических деформаций кристаллических решеток еще более усилят анизотропию свойств стенки трубы паропровода, пароперегревателя, сварного шва и их недоучет снизит не только эксплуатационную надежность, но и одновременно поставит под сомнение надежность любой диагностики. Все это важно для повышения устойчивости структуры конструкционных материалов, ограничивающей изменения механических характеристик, которые приводят к ползучести, сокращению ресурса и внезапным разрушениям.

Выводы. Проявления свойств котельных трубных сталей при воздействии температуры изучены не в полном объеме. В частности, экспериментально установленные температуры аномальных термических расширений кристаллических решеток не объясняются известными фазовыми превращениями *I* и *II* рода. Существующие аномалии свойств материалов и явления структурного полиморфизма имеют разную физическую природу и требуют дальнейшего изучения. При объяснении причин аномалий нужно привлекать представления о зернограницных явлениях как о фазовых превращениях *I* рода. Контроль над зернограницными процессами, важными для повышения устойчивости структуры конструкционных материалов, ограничивающей изменения механических характеристик, которые приводят к ползучести, сокращению ресурса и внезапным разрушениям, возможен путем устранения λ -аномалий тепловых расширений в технологической практике или путем их учета при проектировании изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С. и др. // Изв. ТПУ. 2011. Т. 319. № 4. С. 35 – 39.
2. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С. и др. // Изв. ТПУ. 2006. Т. 309. № 5. С. 103 – 106.
3. Заворин А.С., Любимова Л.Л., Макеев А.А. и др. // Изв. ТПУ. 2003. № 2. Т. 306. С. 78 – 83.
4. Макеев А.А., Любимова Л.Л., Заворин А.С., Ташлыков А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 12. С. 33 – 41.
5. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С., Ташлыков А.А. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 317. № 4. С. 20 – 24.
6. Любимова Л.Л., Макеев А.А., Заворин А.С., Фисенко Р.Н. – В кн.: Тр. II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий». – Томск: изд. ТПУ, 2011. С. 147 – 151.
7. Коваленко В.Ф. Теплофизические процессы и электровакуумные приборы. – М.: Сов. радио, 1975. – 216 с.
8. Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
9. Уманский Я.С., Трапезников А.К., Китайгородский А.И. Рентгенография. – М.: ГНТИ машиностроительной лит-ры, 1951. – 310 с.
10. Любимова Л.Л., Заворин А.С., Лебедев Б.В. Основы применения метода высокотемпературной рентгенографии для оценки работоспособности труб паровых котлов. – Томск: Изд-во СТТ, 2009. – 220 с.
11. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
12. Крутасова Е.И. Надежность металла энергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1981. – 240 с.
13. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах / Под общ. ред. М.Л. Бернштейна, И.И. Новикова. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
14. Hart E.W. – In book: The Nature and Behavior of Grain Boundaries, ed. Hsun Hu. – New York – London: Plenum Press, 1972. P. 155.
15. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы / Пер. с англ. С.Н. Горина, В.М. Половова. – М.: Мир, 1975. – 375 с.

© 2014 г. Л.Л. Любимова, А.А. Макеев,
А.А. Ташлыков, А.С. Заворин, Р.Н. Фисенко

Поступила 2 ноября 2012 г.