

PACS numbers: 06.60.Ei, 62.20.de, 62.20.fk, 62.20.Qp, 62.25.Mn, 68.35.bd, 81.40.Ef

Модуль упругости и нанотвёрдость ненаклёпанного гидрида палладия

М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко*, Г. Н. Толмачева**, Г. И. Жиров

*Белорусский национальный технический университет,
просп. Независимости, 65,
220013 Минск, Республика Беларусь*

**Донецкий национальный технический университет,
пл. Шибанкова, 2,
85304 Красноармейск, Украина*

***Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина*

Методикой наноиндентирования с помощью прибора Nano Indenter G200 исследованы модуль упругости и нанотвёрдость палладия в исходном состоянии поставки, отожжённого палладия и палладия, насыщенного водородом до состава ненаклёпанного β -гидрида. Насыщение водородом выполняли в оригинальной водородо-вакуумной установке ВВУ-3 «в обход» купола двухфазного состояния, то есть таким образом, чтобы не допустить распада твёрдого раствора водорода в палладии. Установили, что нанотвёрдость ненаклёпанного β -гидрида палладия на 30% меньше, чем таковая для отожжённого палладия и составляет 0,842 ГПа. Существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области, в сравнении с отожжённым палладием. Дополнительные рентгенографические исследования позволили сделать вывод, что различия в значениях модулей упругости образцов β -PdH_x, испытанных через 12 и 36 часов выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

Методикою наноіндентування за допомогою приладу Nano Indenter G200 досліджено модуль пружності і нанотвердість паладію в первинному стані поставки, відпаленого паладію і паладію, насиченого воднем до складу ненаклепаного β -гідриду. Насичення воднем виконували в оригінальній воднево-вакуумній установці ВВУ-3 «в обхід» бані двофазного стану, тобто таким чином, щоб не допустити розпаду твердого розчину водню в паладії. Встановили, що нанотвердість ненаклепаного β -гідриду паладію на 30% менша, ніж така для відпаленого паладію, і становить 0,842 ГПа. Є тенден-

ція до зниження модуля пружності паладію, насиченого воднем «в обхід» бані двофазної області, в порівнянні з відпаленим паладієм. Додаткові рентгенографічні дослідження уможливили зробити висновок, що відмінності в значеннях модулів пружності зразків β -PdH_x, випробуваних через 12 і 36 годин витримки на повітрі, пояснюються процесами перерозподілу водню в зразках, але не процесами дегазації водню з них.

Using a nanoindentation technique with Nano Indenter G200 equipment, nanohardness and elastic modulus of cold-hardened palladium, annealed one, and palladium saturated with hydrogen are investigated. Saturation with hydrogen is carried out in the original hydrogen–vacuum apparatus HVD-3, ‘bypassing’ the two-phase state cupola to prevent decomposition of the solid solution of hydrogen within the palladium. As found, the nanohardness of annealed low-defect β -palladium hydride is by 30% less than that of annealed palladium (0.842 GPa). There is a tendency to lowering the elastic modulus of palladium hydrogenated by the means of ‘bypassing’ the two-phase region cupola as compared to annealed palladium. Additional X-ray analysis results allow concluding that differences in values of elastic moduli of β -PdH_x samples tested after 12 and 36 hours of in-air exposure can be explained by the process of rearrangement of hydrogen within the samples, not by hydrogen degassing.

Ключевые слова: наноиндентирование, гидрид палладия, модуль упругости.

(Получено 15 марта 2015 г.; окончат. вариант — 12 мая 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Водород является примесью, неоднозначно изменяющей свойства металлических материалов. В ряде случаев он вызывает водородную хрупкость [1] и неконтролируемое разрушение. Однако существует широкий спектр металлов и сплавов, которые способны улучшить свою структуру и свойства под воздействием водорода. К улучшаемым водородом материалам относятся: титановые сплавы [2], сплавы типа NdFeB для постоянных магнитов, алюминиевое литьё и другие [3].

Такое многогранное влияние водорода на металлы обусловлено тем, что водород, растворяясь в металле, изменяет все его свойства: физические, химические, физико-химические и механические [4]. На физическом уровне меняется электронная структура материала, увеличивается равновесная концентрация вакансий и, соответственно, возрастает диффузионная подвижность атомов компонентов сплавов, и т.д. На химическом уровне особую роль играет то, что водород сильный восстановитель, и реагирует с оксидами, карбидами, вследствие чего осуществляется не прямое легирование матрицы, модифицируются поверхностные слои материала. Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что

водород приводит к потере материалом термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает, так называемый, «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм и изменяются термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма. Наконец, механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решётки и, соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водородных концентрационных напряжений (ВК-напряжений) и к обусловленным этим водородоупругим и водородопластическим эффектам [4].

Традиционно модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами является термодинамически открытая система палладий–водород [5]. Она относится к системам, претерпевающим распад твёрдого раствора, и обладает относительно простой диаграммой состояния, показанной на рис. 1. Купол на диаграмме (рис. 1) ограничивает двухфазную область. В условиях, соответствующих области слева от купола, существует разбавленный твёрдый раствор водорода в палладии (α -фаза), справа от купола — насыщенный твёрдый раствор водорода в палладии, (обозначается β -фаза, реже — α' -фаза). Если при насыщении палладия водородом до состава β -фазы фигуративная точка образца пересекает двухфазную область, в образце развивается гидридное превращение. Продукты гидридного превращения не выявляются травлением, поэтому их морфологию изучают, исследуя развитие поверхностного рельефа на предварительно подготовлен-

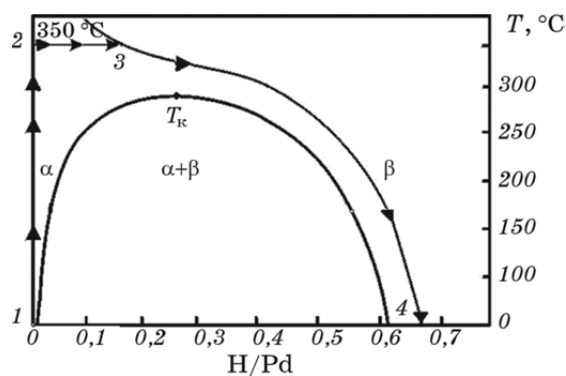


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Pd–H и схема насыщения палладиевого образца водородом «в обход» купола двухфазной области.

ном металлографическом шлифе в оптический микроскоп в косом освещении. В работе [6] установлено, что во время гидридных превращений как $\alpha \rightarrow \beta$, так и $\beta \rightarrow \alpha$, предварительно подготовленный металлографический шлиф необратимо деформируется. В результате гидридных фазовых превращений металлы и сплавы сильно упрочняются и изменяются все их физические свойства. Это явление получило название «водородофазовый наклёп» (ВФН) [7].

Если же палладиевый образец медленно насыщать водородом в «обход» купола двухфазного состояния, т.е. таким образом, что фигуративная точка образца не пересекает двухфазную область, то гидридное превращение не развивается и металлографический шлиф остаётся в целом неизменным [6]. В работе [8] выполнены экспериментальные исследования механических свойств гидридов палладия, полученных двумя принципиально разными путями: в «обход» купола двухфазного состояния и при насыщении палладия водородом ниже критической точки T_k системы Pd–H ($T_k = 292^\circ\text{C}$).

При насыщении палладия водородом ниже критической температуры (292°C) гидрид палладия оказывается высокопрочным и малопластичным материалом. Механические испытания образцов, претерпевших 100% фазовое превращение, подтвердили тот факт, что при обработке имел место сильный водородофазовый наклёп и, соответственно, водородофазонаклёпанный гидрид палладия имел высокие прочностные свойства: $\sigma_b = 243 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 178 \text{ Н/мм}^2$ с практически полной потерей пластичности $\delta = 1,8\%$.

Однако гидрид палладия, полученный путём медленного насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, напротив, оказался малопрочным и высокопластичным материалом [8]. Его механические свойства ($\sigma_b = 200 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 31 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 34\%$) в целом оказались близки к свойствам чистого отожжённого палладия. При этом гидрид палладия имеет относительное удлинение, практически соответствующее уровню отожжённого палладия [8], что является тем более удивительным, поскольку обычно гидриды рассматривались как высокохрупкие материалы [1].

Целью данной работы было получить ненаклёпанный β -гидрид палладия методом насыщения водородом до состава $\beta\text{-PdH}_x$ «в обход» купола двухфазного состояния и затем исследовать методом наноиндентирования нанотвёрдость и модуль упругости полученного материала.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы палладия чистотой 99,98% площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$ были вырезаны из палладиевой пластины толщиной 2,7 мм. Один из образцов был оставлен в исходном состоянии — после прокатки, осталь-

ные были подвергнуты отжигу при 700°C в течение 1 часа для снятия наклёпа и остаточных напряжений. Далее на всех образцах были приготовлены металлографические шлифы 14 класса (шероховатость поверхности не превышала 100 нм). Два образца, исходный и отожжённый, сразу же испытали на приборе Nano Indenter G200. Наноиндентор G200 предназначен для определения приповерхностных свойств структур материалов в микро- и нанодиапазонах, прецизионная точность нагружения и измерения смещений обеспечивается электромагнитным приводом зонда и ёмкостными датчиками перемещений. Управляющие компьютерные программы обеспечивают выполнение испытаний и составление отчётов по испытаниям. Испытания выполнялись индентором Берковича с радиусом затупления в вершине 230 нм при постоянной скорости деформации $0,05 \text{ c}^{-1}$ с максимальной глубиной внедрения 2 мкм. Разрешающая способность перемещений на приборе G200 составляет менее 0,01 нм; разрешающая способность нагружения — 1–50 нН. Для вычисления среднего значения выполняли по 10 испытаний на каждом образце.

Два других отожжённых образца с приготовленными металлографическими шлифами насыщали водородом в таких условиях, при которых фигуративная точка системы не попадает в двухфазную ($\alpha + \beta$)-область. Для этого образцы устанавливали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-3. Эта установка позволяет выполнять водородную обработку при температурах до 1000°C и давлениях газообразного водорода до 4 МПа. Схема установки ВВУ-3 подробно была описана в [9]. Схема обработки образцов в водороде дана на рис. 1. Установку вакуумировали (точка 1 на рис. 1), образцы в рабочей камере медленно, со скоростью $1\text{--}2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ нагревали до 350°C (траектория 1–2 на рис. 1), после чего напускали в рабочую камеру диффузионно очищенный водород до давления 2,3 МПа (траектория 2–3 на рис. 1). Средняя скорость подачи водорода составила $0,15\text{--}2 \text{ МПа}/\text{мин}$. В условиях (350°C , 2,3 МПа) образец выдержали 20 мин. Далее при постоянном давлении водорода образец охлаждали до комнатной температуры вместе с печью, скорость охлаждения составила $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (траектория 3–4 на рис. 1).

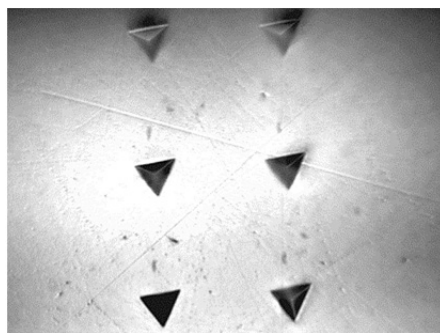
Этап охлаждения в водороде является чрезвычайно важным. Согласно диаграмме состояния, при охлаждении в среде водорода образец дополнительно поглощает водород. В работах [10–13] было исследовано влияние скорости охлаждения на состояние предварительно подготовленного металлографического шлифа. Показано, что ускоренное охлаждение и, соответственно, ускоренное поглощение образцом водорода может приводить к целому ряду водородоупругих и водородопластических эффектов на поверхности шлифа (обратимые стационарные и обратимые движущиеся солитоноподобные выпучивания, сдвиг зёрен). После того, как температура в рабочей камере достигла комнатной, водород был откачен из ра-

бочей камеры, образцы, насыщенные водородом, извлечены. Один из них был оставлен в свободном состоянии на воздухе, второй был помещён в переносной контейнер с водородом под давлением 0,1 МПа. Таким образом, первый образец был подвергнут наноизмерениям через 36 часов после выдержки на воздухе. Второй образец был помещён в рабочую камеру наноиндентора непосредственно после изъятия из контейнера с водородом, но вследствие технологии работы наноиндентора Nano Indenter G200 подвергся наноиспытаниям через 12 часов.

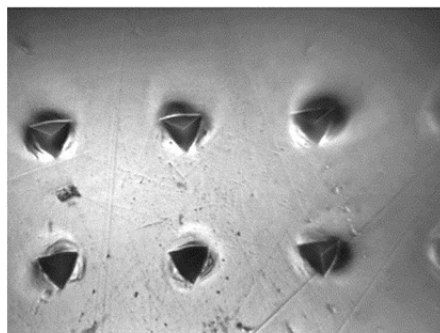
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Нанотвёрдость и модуль упругости исходного и отожжённого образцов

На рисунке 2 представлена поверхность исходного (*a*) и отожжённого (*б*) шлифов после испытаний на наноинденторе. Очевидно, что



a

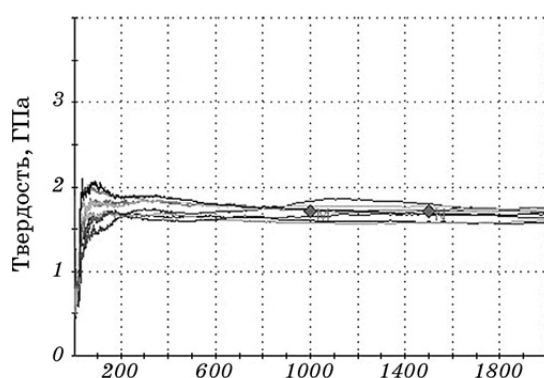


б

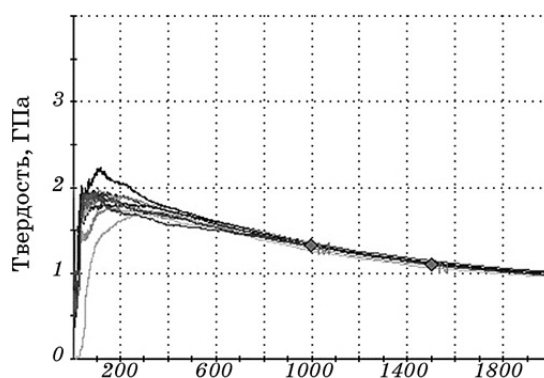
Рис. 2. Поверхность исходного (*a*) и отожжённого (*б*) металлографических шлифов после наноиндентирования, $\times 1000$.

поверхность металлографического шлифа в результате предварительного отжига в вакууме не деформировалась. При этом вокруг отпечатков индентора на исходном палладии деформации также не наблюдается, тогда как вокруг отпечатков индентора на отожжённом палладии деформация хорошо видна (рис. 2, б). Это само по себе свидетельствует о том, что материал после отжига стал намного «мягче». Действительно, среднее значение нанотвёрдости для исходного образца составляет 1,695 ГПа, тогда как у отожжённого это значение на 25% меньше, и составляет 1,213 ГПа. При этом модуль упругости также отличается: для случая исходного образца он составляет 133 ГПа, для отожжённого — 128 ГПа.

Если обратить внимание на распределение нанотвёрдости по глубине внедрения индентора (представлено на рис. 3 а, б), то наблюдается вполне объяснимая закономерность. У исходного образца



а



б

Рис. 3. Распределение нанотвёрдости (ГПа) в зависимости от внедрения наноиндентора (нм): а — исходный образец, б — отожжённый.

нанотвёрдость практически не зависит от глубины смещения индентора (см. рис. 3, а). У отожжённого образца нанотвёрдость зависит от глубины вдавливания наноиндентора, что хорошо видно на рис. 3, б. На глубине 100 нм наблюдается максимум, затем нанотвёрдость монотонно снижается. Этот максимум на кривой распределения нанотвёрдости объясняется внесением поверхностного наклёпа во время подготовки шлифа.

3.2. Нанотвёрдость и модуль упругости β -гидрида палладия, полученного насыщением водородом «в обход» купола двухфазного состояния

На рисунке 4 представлен фрагмент поверхности шлифа, насыщенного водородом до состава β -гидрида.

Видно, что при насыщении водородом на шлифе проявились границы зёрен, а в пределах отдельно взятых зёрен появились полосы скольжения. Это согласуется с данными работы [12], в которой методикой оптической микроскопии *in situ* исследовано проявление границ зёрен в палладии при насыщении водородом. Такой эффект является результатом того, что возникающие в образце внутренние ВК-напряжения, обусловленные разностью концентраций водорода во внешних и внутренних слоях образца, релаксировали путём сдвига зёрен (подробнее об этом явлении см. в [11]). Отсутствие поверхностного рельефа в теле зёрен свидетельствует о том, что фигуративная точка образца обошла двухфазную область.

Наноиндентирование гидрида палладия показало следующие результаты. Так же, как и в случае отожжённого образца чистого палладия, вблизи поверхности значение нанотвёрдости выше, чем в более глубоких нанослоях. При этом среднее значение нанотвёрдости β -PdH_x меньше, чем нанотвёрдость чистого палладия и составило 0,897 ГПа на образце, подвергшемся испытаниям после 36 часов выдержки на воздухе, и 0,842 ГПа для образца, испытанного после 12 часовой выдержки в наноинденторе. Эти значения меньше нанотвёрдости чистого отожжённого палладия (1,213 ГПа) на 30%.

Зависимость значений модуля упругости β -гидрида палладия от глубины проникновения индентора показана на рис. 5.

Несмотря на то, что зависимости, представленные на рис. 5, показывают, что модуль упругости гидрида β -PdH_x меньше модуля упругости чистого отожжённого палладия, разница в их средних значениях невелика. Так, модуль упругости сплава β -PdH_x, испытанного через 36 часов после извлечения из среды водорода, практически совпадает со значением модуля упругости чистого палладия и составляет 128,0 ГПа. Что касается значения модуля упругости образца β -PdH_x, испытанного через 12 часов после извлечения из среды водорода, то оно меньше, и составляет 124,8 ГПа.

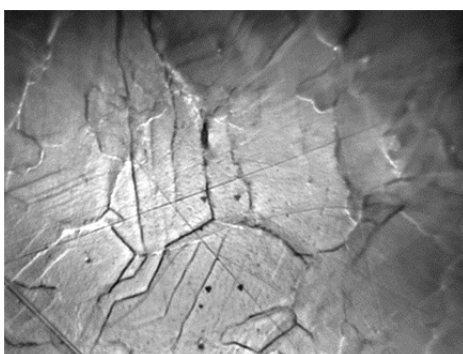


Рис. 4. Поверхность шлифа отожжённого образца после насыщения водородом до состава β -фазы «в обход» купола двухфазной области, $\times 1000$.

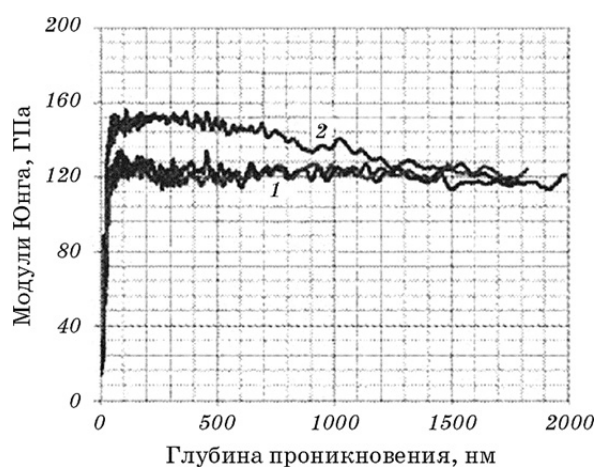


Рис. 5. Зависимость значений модуля упругости β -гидрида палладия (1) и модуля упругости чистого отожжённого палладия (2) от глубины проникновения индентора.

Было сделано предположение, что значение модуля упругости β -гидрида палладия действительно понижено по сравнению с модулем отожжённого палладия, но увеличивается по мере эвакуации водорода из образца в процессе выдержки на воздухе.

Чтобы проверить эту гипотезу, были выполнены дополнительные рентгенофазовые исследования образцов β -PdH_x размерами $10 \times 5 \times 0,27$ мм³, полученных по описанной выше методике насыщения водородом в «обход» купола двухфазного состояния. После насыщения их извлекли из рабочей камеры ВВУ-3 и подвергали рентгенофазовому анализу непосредственно после насыщения, затем через 24 и 48 часов выдержки на воздухе. Рентгенофазовый анализ

был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Дифрактометр снабжён программой оцифровки рентгеновских спектров. Дифрактограммы были записаны при одинаковых режимах.

Анализ показал, что состав образцов не менялся в течение 24 часов после извлечения из среды водорода, первые существенные изменения на рентгенограммах начались после выдержки 48 часов (рис. 6).

Следовательно, существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области. Различия в значениях модулей упругости образцов $\beta\text{-PdH}_x$, испытанных через 12 и 36 часов выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

В заключение необходимо отметить следующее. Проявившиеся

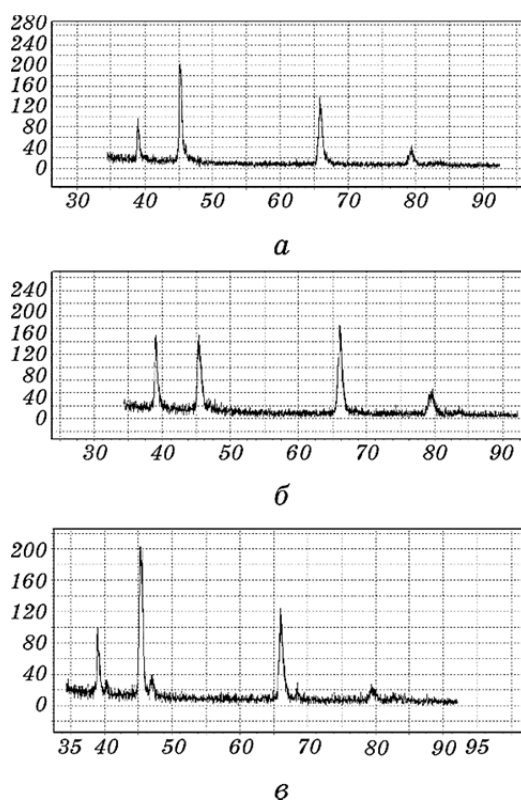


Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа образцов $\beta\text{-PdH}_x$: *а* — образец сразу после насыщения водородом «в обход» купола двухфазной области на диаграмме состояния Pd–H, *б* — после 24 часов выдержки на воздухе, *в* — после 48 часов выдержки на воздухе.

на шлифе в результате насыщения водородом границы зёрен и полосы скольжения, являясь результатом релаксации внутренних водородных концентрационных напряжений, могут иметь механические свойства, отличные от свойств тела зерна. Измерение и анализ их механических характеристик требуют дальнейшего изучения.

4. ВЫВОДЫ

1. Впервые измерены нанотвёрдость и модуль упругости ненаклёпанного β -гидрида палладия, полученного «в обход» купола двухфазной области на диаграмме состояния системы палладий-водород. Установлено, что нанотвёрдость ненаклёпанного β -гидрида палладия на 30% меньше, чем таковая для отожжённого палладия и составляет 0,842 ГПа.

2. Установлено, что существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области. Различия в значениях модулей упругости образцов β -PdH_x, испытанных через 12 и 36 часов выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Колачев, *Водородная хрупкость металлов* (Москва: Металлургия: 1985).
2. А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов, *Водородная технология титановых сплавов* (Ред. А. А. Ильин) (Москва: МИСиС: 2002).
3. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. Э. Вике, Х. Бродовский, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 91 (пер. с англ.).
6. M. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, and G. I. Zhiron, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 161.
7. В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев, *Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов*, Авторский сертификат № 510529 СССР (Опубл. 15 апреля 1976 г.).
8. Г. И. Жиров, *Физика и техника высоких давлений*, 13, № 2: 71 (2003).
9. Д. А. Гляков, А. В. Ветчинов, М. В. Гольцова, *3-я Международная конференция «Водородная обработка материалов–2001» (14–18 Мая 2001 г., Донецк)*.
10. Г. И. Жиров, М. В. Гольцова, Ю. А. Артеменко, *Физ. мет. металловед.*, 92,

- № 6: 37 (2001).
11. Г. И. Жиров, М. В. Гольцова, *Физ. мет. металловед.*, **94**, № 3: 66 (2002).
 12. М. В. Гольцова, Г. И. Жиров, *Альтернативная энергетика и экология*, № 1: 34 (2005).
 13. Г. И. Жиров, М. В. Гольцова. *Физ. мет. металловед.*, **104**, № 6: 634 (2007).

REFERENCES

1. B. A. Kolachev, *Vodorodnaya Khrupkost' Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
2. A. A. Il'in, B. A. Kolachev, V. K. Nosov, and A. M. Mamonov, *Vodorodnaya Tekhnologiya Titanovykh Splavov* (Ed. A. A. Il'in) (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
3. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. E. Wicke and H. Brodowsky, *Vodorod v Metallakh [Hydrogen in Metals]* (Eds. J. Völkl and G. Alefeld) (Moscow: Mir: 1981), vol. 2, p. 91 (Russian translation).
6. M. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, and G. I. Zhiron, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 161.
7. V. A. Gol'tsov and N. I. Timofeev, *Sposob Uprochneniya Gidridoobrazuyushchikh Metallov i Splavov*, Authors' Certificate No. 510529 SSSR (Publ. April 15, 1976) (in Russian).
8. G. I. Zhiron, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **13**, No. 2: 71 (2003) (in Russian).
9. D. A. Glyakov, A. V. Vetchinov, and M. V. Gol'tsova, *Proc. 3rd Int. Conf. 'Hydrogen Treatment of Materials-2001' (May 14-18, 2001, Donetsk)* (in Russian).
10. G. I. Zhiron, M. V. Gol'tsova, and Yu. A. Artemenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **92**, No. 6: 37 (2001) (in Russian).
11. G. I. Zhiron and M. V. Gol'tsova, *Fiz. Met. Metalloved.*, **94**, No. 3: 66 (2002) (in Russian).
12. M. V. Gol'tsova and G. I. Zhiron, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya*, No. 1: 34 (2005) (in Russian).
13. G. I. Zhiron and M. V. Gol'tsova, *Fiz. Met. Metalloved.*, **104**, No. 6: 634 (2007) (in Russian).