



## НОВЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ТЕПЛА ПОСРЕДСТВОМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕНЫ

Кавей Г.

(Центр исследования материалов и энергий,  
п/я 14155-4777, Тегеран, 11369, ИРАН)

Кавей Г.

---

- Термоэлектрические модули с объемными элементами предназначены главным образом для отвода отработанного тепла из горячей среды. Тепло, в частности отработанное тепло, отводится от поверхности твердых тел и газообразных сред. Термоэлектрические модули в виде термопар (р и n типов) обычно создаются из объемных термоэлектрических элементов, расположенных между двумя плоскими керамическими пластинами. Новые разработанные открытые и закрытые пористые пенные структуры – это перспективная конструкция термоэлектрических модулей для преобразования отработанного тепла, отводимого от горячей объемной поверхности или источников газообразных сред. Можно предвидеть, что благодаря большой пористости и площади поверхности пенная структура по сравнению с ее объемным аналогом окажется эффективным решением для отвода тепла. Термоэлектрические пены были разработаны, изготовлены и охарактеризованы. Пористые пены как реплики  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и порошка поваренной соли были синтезированы при различных температурах в системе горячей штамповки. Исходные вещества были получены механическим легированием, а новые структуры охарактеризованы с помощью дифференциального термического анализа, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и классификации размеров частиц порошков. Коэффициент Зеебека, электропроводность, относительная плотность и теплопроводность пен были измерены или оценены эмпирически.

### Введение

Производство термоэлектрических (ТЭ) модулей из традиционных материалов хорошо известно и широко распространено в промышленности [1]. Однако изготовление модулей на основе пенных материалов появилось недавно, и сообщения об их рабочих характеристиках весьма малочисленны. Пенная природа ТЭ элементов и технические условия обработки, включающие температуру окружающей среды, усложняют процесс их изготовления и делают его отличным от изготовления традиционных ТЭ модулей. В данной работе мы описываем: (I) процесс изготовления ТЭ модулей на основе теллурида висмута и пенных материалов  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и (II) соль в качестве элемента реплицированного сырья. Пористые пенные структуры позволяют разрабатывать эффективные ТЭ модули для источников отработанного тепла, включая газообразные среды. Большая площадь физического контакта ТЭ пенных элементов с горячими средами делает их эффективными генераторами электроэнергии [2].

Тем не менее, пористые ТЭ материалы являются хорошими кандидатами для удержания фононов (колебаний решетки) с целью уменьшения теплопроводности, если поры достаточно малы. Рабочие характеристики модулей и возможные факторы, ограничивающие их теоретическую производительность, рассмотрены в работе [3]. Вводится параметр, описывающий качественные характеристики модулей, который известен как производственный коэффициент, представляющий собой совокупный эффект различных факторов, участвующих в процессе изготовления; модули оцениваются и сравниваются с другими модулями, о которых сообщалось ранее.

Отмечалось, что необычный характер изменения как электронных свойств, так и свойств теплопередачи термодинамически устойчивых систем, оказывает значительное влияние на эволюцию конденсированных сред [4–5]. Действительно, температурная зависимость электропроводности [6], коэффициента Зеебека [7] и теплопроводности [8–9] убедительно указывает на то, что ТЭ сплавы должны быть расположены на границе между металлами и полупроводниками [10]. Поиск новых высококачественных ТЭ материалов представляет собой трудную задачу [11]. Эффективность ТЭ устройств зависит от коэффициентов переноса составляющих материалов и может быть надлежащим образом выражена через добротность, определяемую безразмерным выражением:

$$\theta \equiv ZT = \frac{T\sigma\alpha^2}{\kappa_e + \kappa_{ph}}, \quad (1)$$

где  $T$  – температура,  $\sigma$  – электропроводность,  $\alpha$  – коэффициент Зеебека, а  $\kappa_e$  и  $\kappa_{ph}$  – соответственно, электронная и решеточная фононная теплопроводность. В связи с этим возникает интересный вопрос: может ли неравномерность свойств переноса быть надлежащим образом сбалансирована в уравнении (1), чтобы получить перспективную стехиометрию для ТЭ применений. Такая возможность в последнее время обсуждается в литературе с точки зрения ряда экспериментальных результатов [12].

### Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов были получены *Bi*, *Te* и *Sb* с высокой степенью чистоты (99.999 %) [13]. Для оценки степени чистоты и химического элементарного анализа применялся индуктивно связанный плазменно-масс-атомно-эмиссионный спектрофотометр (ICP-AES, модель ARL 3410 +). Атомная абсорбционная спектроскопия (ААС) показала наличие в образцах частичек нежелательных элементов. Анализы были проведены по нескольким элементам (*Cu*, *Fe*, *Ni*, *Pb* и *S*) с применением графитовой печи типа 932 плюс, GBC.

Порошки были взвешены в стехиометрическом соотношении  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ , а затем загружены в чашу из нержавеющей стали (125 мл) при весовом соотношении шаров и порошка 10:1. Пять шаров из высокохромистой нержавеющей стали диаметром 20 мм применялись в атмосфере аргона под давлением 3 атм. Эксперименты с шаровым измельчением проводили в планетарной шаровой мельнице со скоростью вращения чаши и основного диска 275 и 525 оборотов в минуту, соответственно, на протяжении 5, 10 и 15 часов. Образцы изымались с перерывами в процессе измельчения в шаровой мельнице различной длительности для проведения анализа. Был получен порошок сплава с соотношением размеров частиц [64 % с ячейкой 80 меш (200 мкм<sup>2</sup>)/36 %, и с ячейкой 60 меш (250 мкм<sup>2</sup>)].

Поваренная соль (хлорид натрия *NaCl* с размером частиц порошка 150 – 212 мкм и 99.0 % чистоты) была выбрана в качестве элемента реплицированного сырья. Хлорид натрия был измельчен в планетарной шаровой мельнице с чашей из нержавеющей стали в течение 20 часов. Измельчение в шаровой мельнице выполнялось со скоростью вращения чаши 270 оборотов в минуту. Диаметр шаров в шаровой мельнице составлял 17 мм, а весовое соотношение шаров и порошка составляло 10:1. Размеры кристаллитов можно оценить с помощью четырех различных методов [14–15]. Размеры частиц полученного порошка были определены с помощью системы "Fritsch GmbH analysette 22". Размеры более 30% популяции частиц для *NaCl* составили 4 – 8 мкм.

Плотности *NaCl* и  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  соответствуют 2.17 и 6.80 г·см<sup>-3</sup> [16]. Они были предназначены для расчета относительного веса ТЭ материала/*NaCl* и достижения

определенной пористости. Термоэлектрическая пена была обработана смешанным измельченным механически легированным порошком  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и порошками  $NaCl$ . Весовое соотношение 2.04 / 1.52 ТЭ материала /  $NaCl$  было рассчитано для получения ТЭ пены относительной пористостью 70 % (см. Таблицу 1). Относительная пористость изменяется не только путем регулирования относительного веса ТЭ материала /  $NaCl$ , но также посредством варьирования размера элементарной частицы материалов [2].

Таблица 1

Теоретические и практические аспекты достижения пористости в определенной экспериментальной конфигурации при  $T = 300$  °С.

Эксперимент							Теория			
Относительная пористость материала	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	$NaCl$	Относительная пористость	Относительная плотность	Масса пены	Остаток $NaCl$	Теоретическая относительная плотность	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	$NaCl$	Размер
63%	2.516	0.0684	62%	38%	2.5844	5%	37%	2.516	1.3671	1 см <sup>3</sup>
65%	2.38	0.1128	64%	367%	2.4928	8%	35%	2.38	1.41	1 см <sup>3</sup>
70%	2.04	0.076	69%	31%	2.116	5%	30%	2.04	1.52	1 см <sup>3</sup>
75%	1.7	0.0813	74%	26%	1.7814	5%	25%	1.7	1.63	1 см <sup>3</sup>

Смешанный механически легированный порошок и соль объемом 1 см<sup>3</sup> в различных соотношениях ТЭ материала /  $NaCl$  (см. таблицу 1) подвергались прессованию в горячем виде под давлением 500 МПа в стальной форме. Были получены пенные образцы с закрытыми ячейками размером  $5 \times 10 \times 20$  мм<sup>3</sup>. Квазистатическое одноосное сжатие воздействовало на поперечное сечение  $5 \times 20$  мм. Таким образом, направление силы (продольное направление) применялось по длине 10 мм во всех образцах в пределах контролируемого перемещения рамки гидравлической нагрузки. Все испытания проводились в продольном и поперечном направлениях. Продольное и поперечное направления – это все направления, идущие параллельно и перпендикулярно направлению прессования образца, соответственно. Горячее прессование проводилось при температурах 300, 400 и 500 °С и давлении 500 МПа в атмосфере аргона в течение одной минуты. Сжатие повторялось несколько раз при обеих температурах для достижения высокой степени уплотнения. Такая медленная скорость спекания позволяет избежать внутренних напряжений и микротрещин, что приводит к образованию идеальных компактных кристаллитов (от поверхности до сердцевины). Плотность образцов измерялась на каждой стадии горячего прессования. Эта процедура останавливает процесс разложения пены, удаляя из нее соль. Свойства пены во многом зависят от продолжительности прессования [2]. Для настоящего исследования, система прессования не может находиться под нагрузкой в течение длительного времени. Тем не менее, неисправности системы прессования не дают нам контролировать временные эффекты.

Горячепрессованный образец кипятили в воде в течение 2 часов с целью удаления  $NaCl$

из сырьевой пены. Это позволяет получить чистую ТЭ пену.

Заранее установленная относительная плотность пены была измерена методом Архимеда с помощью системы баланса (Mettler-Toledo Модель AG285). Относительная плотность пены с учетом ее объемных аналогов составила около 30 %. Разумное отклонение от реальной величины относительной плотности показывает, что примерно 5 – 7 %  $NaCl$  осталось в пене. Порошок  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  является химически устойчивым к сжатию и любому нагреванию в присутствии  $NaCl$  для связывания частиц, что позволяет нам работать с системой горячего прессования. Давление и содержимое в пресс-форме регулируются таким образом, что позволяют получать плотно упакованные образцы.

Идентификация фаз спеченных компактов проводилась с помощью рентгеновской дифрактометрии (РД) [в системе Philips X'pert, (30 кВ и 25 мА) дифрактометра с  $CuK_\alpha$  излучением ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) с размером шага 0.02 и временем на шаг 1 с]. Морфология спеченного материала в продольном и поперечном сечениях изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Cambridge-30S сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), работающего при 25 кВ) для выявления образующихся фаз и микрофотографии поверхностей.

Эффективность пенистых структур в качестве ТЭ ветви была изучена при различных температурах спекания в процессе простого описания характеристик пены (рис. 1.). Функция была оптимальной для образца при 500 °С под давлением 500 МПа. В конфигурации цепи с пламенем газовой горелки Бенсона в качестве источника тепла, термопарой и милливольтметром в качестве измерительных систем было установлено, что пена имеет напряжение разомкнутой цепи 10 мВ при 300 °С и приложенный градиент температур 200 °С.

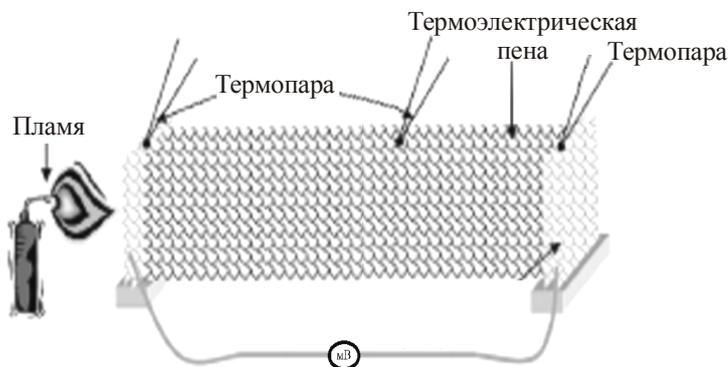


Рис. 1. Простая система для описания характеристик пены. Функция была оптимальной для образцов при 500 °С под давлением 500 МПа. Конфигурация цепи с пламенем газовой горелки Бенсона в качестве источника тепла, термопарой и вольтметром в качестве измерительных систем.

Измерение напряжения Зеебека осуществляется при нагревании одного конца и появлении результирующего напряжения между двумя концами ветви. Напряжение Зеебека измеряется непосредственно на пене в соответствии с [17]. Электропроводность исследовалась методом, который был рекомендован в [18]. Поскольку на поверхностях имелось много пустот, электрические контакты для пены были изготовлены путем нанесения серебряной краски примерно до 2 мм длины на обоих концах. Теплопроводность ( $\kappa$ ) образцов была измерена в продольном направлении при помощи устройства, разработанного в нашей лаборатории [19]. Наконец, добротность ( $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ ) рассчитывалась для температурных диапазонов спекания, как упоминалось выше.

## Результаты и обсуждение

Для того чтобы оценить влияние процесса механического сплавления на формирование и поведение порошка  $Bi_2Te_3$ , а затем  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ , полученные порошки  $Bi_2Te_3$  через разные промежутки времени подвергались дифференциальному термическому анализу при скорости нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  на воздухе. В только что полученном образце эндотермический пик при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  соответствует плавлению висмута [20], а другой экзотермический пик при  $418\text{ }^\circ\text{C}$  соответствует образованию  $Bi_2Te_3$ . Это подтверждается отрицательной энтальпией образованного  $Bi_2Te_3$  ( $-119.7\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), что соответствует величине тепла, выделяющегося при реакции висмута и теллура [20]. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) только что полученных (сразу после смешивания) и механически легированных порошков  $Bi_2Te_3$  через разные промежутки времени (после 10 часов и 5 часов измельчения) представлены на рис. 2. При 10-часовом процессе за изготовлением соединения велось полное наблюдение. На рис. 3 изображена морфология механически легированных порошков, которые были получены на протяжении 10-часового измельчения в шаровой мельнице. Плотная микроструктура зерен порошка, размером частиц которых в более чем 30 % случаев составляют от 20 до 40 мкм, очевидна. На рис. 4 показана морфология поверхности ТЭ пены с относительной пористостью 70 % при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  температуры горячего прессования. На изображении можно отметить плотную структуру, образованную на поверхности, а размер пор составлял порядка 2.5 мкм.

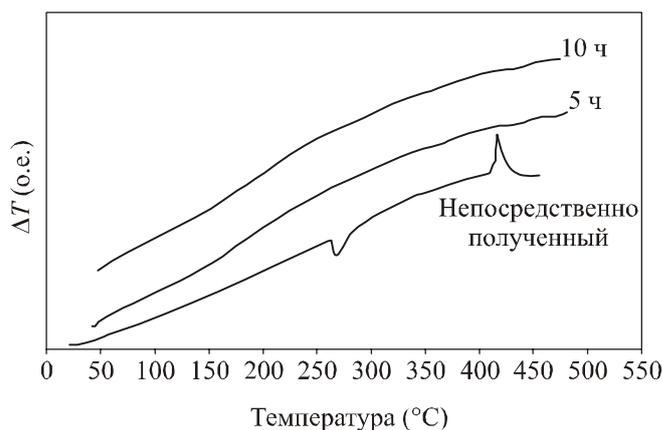


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) типичного образования соединения  $Bi_2Te_3$ .

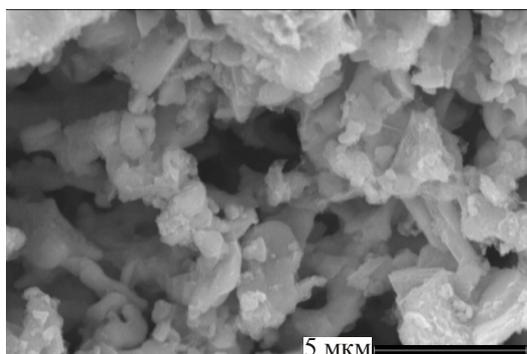


Рис. 3. Морфология механически легированного порошка, изготовленного в течение 15 часов в шаровой мельнице.

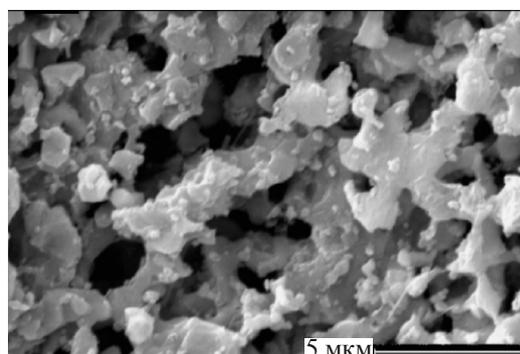


Рис. 4. Морфология поверхности ТЭ пены с относительной пористостью 70 % при температуре горячего прессования  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Размер пор составляет порядка 2.5 мкм.

На данном этапе образцы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии. На рис. 5 показана дифрактограмма кристаллизованной пены  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ . Все пики были обозначены на фазах  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и  $NaCl$  без наличия примесей. Для определения пенистой структуры на дифрактограмме, следует отметить, что основные пики для кристалла  $NaCl$  находятся при  $2\theta = 27.5, 31.7, 42.5, 51.5$  и  $68.5$ ,  $2\theta$  град [21], а для ТЭ материала – при  $2\theta = 17.5, 28, 38, 45$  и  $57$ ,  $2\theta$  град. В таблице 2 приведены различные параметры, которые измерялись в различных температурных режимах. Таблица показывает, что увеличение температуры горячего прессования приводит к увеличению плотности и электропроводности из-за расширения пустот и понижения коэффициента Зеебека.

Таблица 2

*Различные физические параметры, измеренные для ТЭ пенистого модуля при разных температурах горячего прессования*

Параметры	$T_1$ (300 °C)	$T_2$ (400 °C)	$T_3$ (500 °C)
$\alpha$ (мкВ / К)	189	187	186
$\sigma$ (Ом·см) <sup>-1</sup>	95	106	120
$\kappa$ (Вт·см <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )	1.3	–	–
$\rho / \rho_0$ (%)	30	30.5	31

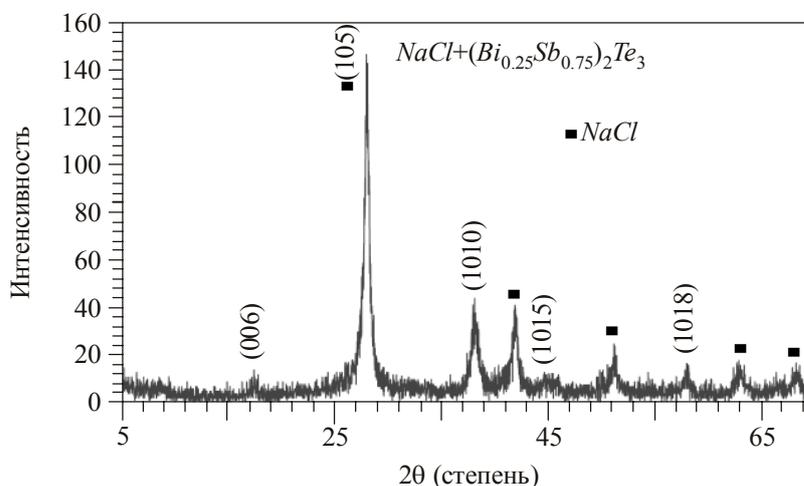


Рис. 5. Дифрактограмма кристаллизованной пены  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ .

### Перспектива

Как отмечено в работе [22], предполагается, что поры однородны, а кубы с длиной кромки  $l$  разделяются шириной  $2w$ . При этом каждая ячейка состоит из кубического пространства, окруженного стенкой толщиной  $w$ . Для  $l \approx 2w$  электрические и тепловые потоки являются линейными. Тем не менее, в реальной пене поры будут совершенно отличаться от пор в предполагаемой модели, но влияние на свойства переноса сохраняется.

Теплопроводность  $\kappa_p$  пор, содержащих газ, обычно гораздо меньше, чем теплопроводность  $\kappa_s$  ТЭ материала. В этом случае теплопроводность  $K_o$  (эффективная

проводимость пористого материала каждой ячейки) выражается следующим образом:

$$K_C = \frac{\kappa l}{\kappa / \kappa_p + 2w/l} + \frac{\kappa l [(1 + 2w/l)^2 - 1]}{1 + 2w/l}. \quad (2)$$

Эффективная теплопроводность – это локальная объемно-усредненная теплопроводность, используемая для жидко-наливных матриц при допущении локального теплового равновесия между твердой и жидкой фазами. Эффективная теплопроводность не только является функцией пористости и теплопроводности каждой фазы, но очень чувствительна к микроструктуре [23]. Поскольку теплопроводность газа в порах по сравнению с теплопроводностью ТЭ материала была незначительной, теплопроводность каждой ячейки ( $K_s$  – теплопроводность твердого материала) будет выражена как [24]:

$$K_s = \frac{\kappa l [(1 + 2w/l)^2 - 1]}{1 + 2w/l}. \quad (3)$$

где относительная теплопроводность  $K_{Rel} = K_C / K_s$ . Это аналогично соотношению добротности  $Z_p$  пористого материала и  $Z_o$  образца максимальной плотности. Х.Дж. Голдсמיד рассчитал это соотношение для пустот, заполненных воздухом, углекислым газом и криптоном. Он показал, что в этих трех случаях добротность уменьшается, равно как и коэффициент пористости  $p$ . Коэффициент пористости  $p$  определяется как соотношение электропроводности материала максимальной плотности и электропроводности пористого материала. Поскольку электропроводность газов внутри пор является незначительной:

$$p = \frac{(1 + 2w)^2}{(1 + 2w)^2 - l^2}. \quad (4)$$

Добротность снижается примерно на 20 % при коэффициенте пористости 10, если поры заполнены воздухом, и те же 20 % при аналогичном коэффициенте пористости, который составляет менее 10 %, если используется газ криптон.

## Выводы

Перспективы пенных структур весьма многообещающие. С помощью ТЭ пены можно проектировать уникальные и эффективные ТЭ модули, в частности, для специальных источников тепла. ТЭ пены также представляют интерес для замены объемных ТЭ элементов в традиционных конструкциях модулей. Рассмотрен процесс получения пены из высокоэффективных термоэлектрических материалов и концепция применения пенных структур для отвода отработанного тепла из газообразных сред. Большая площадь поверхности и оптимальная пористость пены 70 % позволяют обеспечить эффективный отвод тепла по сравнению с объемными материалами. Термоэлектрический материал  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  был обработан как реплика солевой пены и испытан в качестве термоэлектрического генератора. В простой конструкции термоэлектрического модуля напряжение разомкнутой цепи 10 мВ было измерено при 300 °С и приложенном температурном градиенте 200 °С.

## Литература

1. B.I. Ismail, W.H. Ahmed, TE Power Generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology, Recent Patents on Electrical Engineering, 2, 27 – 39 (2009).
2. E.S. Reddy, J.G. Noudem, C. Goupil, Open Porous Foam Oxide Thermoelectric Elements for Hot Gases and Liquid Environments, Energy Conversion and Management 48(4), 1251 – 1254 (2007).
3. K. Vafai, Handbook of Porous Media (CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2005).

4. A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Stable Icosahedral *Al-Pd-Mn* and *Al-Pd-Re* Alloys, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metal.* 31, 98 – 103 (1990).
5. C. Janot, Conductivity in Quasicrystals via Hierarchically Variable-Range Hopping, *Phys. Rev. B* 53, 181 – 191 (1996).
6. O. Rapp, in: *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer Series in Solid-State Physics, Vol. 126, ed. by Z.M.Stadnik (Springer, Berlin, 1999).
7. F. Giraud, T. Grenet, C. Berger, P. Lindqvist, C. Gignoux, G. Fourcaudot, Resistivity, Hall Effect and Thermopower in *AlPdMn* and *AlCuFe* Quasicrystals, *Czech. J. Phys.* 46, 2709 – 16 (1999).
8. J.W. Sharp, C.B. Sales, D.G. Mandrus, B.C. Chakoumakos, Thermoelectric Properties of *Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub>* and *Tl<sub>2</sub>GeTe<sub>5</sub>*, *Appl. Phys. Lett.* 74 (25), 3794 – 96 (1999).
9. P.A. Kalugin, M.A. Chernikov, A. Bianchi, H.R. Ott, Structural Scattering of Phonons in Quasicrystals, *Phys. Rev. B* 53, 14145 – 51 (1996).
10. R. Tamura, A. Waseda, K. Kimura, H. Ino, Semiconductor-like Transport in Highly Ordered *Al-Cu-Ru* Quasicrystals, *Phys. Rev. B* 50, 9640 – 43 (1994).
11. T.M. Tritt, Thermoelectric Materials: Holey and Unholey Semiconductors, *Science* 283, 804 – 805 1999.
12. A.L. Pope, T.M. Tritt, M.A. Chernikov, M. Feuerbacher, Thermal and Electrical Transport Properties of the Single-Phase Quasicrystalline Material: *Al<sub>70.8</sub>Pd<sub>20.9</sub>Mn<sub>8.3</sub>* *Appl. Phys. Lett.* 75, 1854 – 1856 (1999).
13. M.A. Karami, M. Sc. Thesis (Material and Energy Research Center, Iran, 2006).
14. H.P. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, New York, USA, 1974).
15. M. Herrmann, H. Fietzek, Investigation of the Micro Structure of Energetic Crystals by Means of *X-Ray Powder Diffraction*, *Advances in X-ray Analysis* 48, 52 – 58 (2005).
16. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 88<sup>th</sup> ed (2007).
17. A.V. Petrov, V.A. Kutasov, *Thermoelectric Properties of Semiconductors* (New York, 1964).
18. G.M. Kavei, A. Karami, Fabrication and Characterization of the *p*-type  $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$  Thermoelectric Crystals Prepared via Zone Melting, *Bull. Mater. Sci.* 29 (7), 659 – 663 (2006).
19. G. Kavei, Y. Zare, A. Seyyedi, Tentative Designs for Measurements of Absolute Value of Thermal Conductivity of Semi-Conducting Thermoelectric Elements, *J. Thermoelectricity* 2, 57 – 61 (2008).
20. O. Kubaschewski, *Materials Thermochemistry*, 6-th ed. (Pergamon Press, Oxford, 1993).
21. J.W. Anthony, R.A. Bideaux., K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of Mineralogy* (Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, USA, 1990).
22. H.J. Goldsmid, Porous Thermoelectric Materials, *Materials* 2, 903 – 910 (2009).
23. M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media* (Springer, New York, 1991).
24. A.M. Druma, M.K. Alam, C. Druma, Surface Area and Conductivity of Open-Cell Carbon Foams, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 5(1), 73 – 86 (2006).

Поступила в редакцию 19.09.2011.