

УДК 621.785.377

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА МПГ-7 С ХИМИЧЕСКОЙ И СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТЬЮ

© 2022 г. А. В. Вершинин¹, *, В. И. Горбатов^{2, 3}, А. А. Куриченко², С. А. Койтов¹

¹АО «ОКБ Новатор», Екатеринбург, Россия

²ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

³ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: a_ershinin@live.com

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Методом температурных волн измерена температуропроводность образцов графита марки МПГ-7 плотностью от 1802 до 1869 кг/м³ с химической и структурной гетерогенностью в интервале температур от 600 до 1700 К. На основании полученных результатов рассчитаны температурные зависимости коэффициента теплопроводности, позволяющие оценить теплопроводность графита МПГ-7 в зависимости от типа его дефектности (химические и структурные гетерогенности). Показано, что наблюдаемые различия в значениях коэффициента теплопроводности графита МПГ-7 в зависимости от типа его дефектности могут быть связаны с электронным вкладом в общий процесс переноса энергии.

DOI: 10.31857/S0040364422020156

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость к воздействию высокотемпературного газового потока [1], высокая температура сублимации [2], сохранение прочности и пластичности вплоть до температуры 2500°С [3], устойчивость к термоудару и высокому градиенту температур обуславливают использование графита марки МПГ-7 в наиболее теплонапряженной части соплового блока ракетных твердотопливных двигателей — вкладыша критического сечения. Однако для практического применения данной марки графита в качестве вкладыша нужны надежные (достоверные) значения теплофизических свойств МПГ-7, в частности, при высоких температурах.

Известно, что мелкозернистые графиты марки МПГ демонстрируют разные теплофизические свойства в зависимости от пористости и макроскопической плотности в рамках одной марки разных партий [4, 5]. Наряду с различной пористостью, мелкозернистые графиты могут характеризоваться химической и макроструктурной гетерогенностью [6, 7]. Химическую гетерогенность формируют примесные элементы, характеризующиеся своим типом симметрии и параметрами решетки. Макроструктурная гетерогенность обусловлена аморфизированным графитом с размером упорядоченных областей углерода ~5–10 нм. Графит с химической и макроструктурной гетерогенностью отличается от хорошо структурированного минимальным размером упорядоченных областей и максимальным содержанием аморф-

ной фазы с sp^3 -типом гибридизации [8], которая увеличивает суммарную дефектность и уменьшает кристалличность. Химические и макроструктурные гетерогенности, согласно принятой терминологии, можно классифицировать как химические и структурные дефекты [9–11]. На сегодняшний день в литературе отсутствует информация о влиянии дефектов данного рода на такие теплофизические свойства графита, как температуропроводность и коэффициент теплопроводности.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование коэффициента температуропроводности образцов графита марки МПГ-7 с химической и структурной гетерогенностью в интервале температур от 600 до 1700 К и оценка влияния этих факторов на величину коэффициента теплопроводности образцов по отношению к коэффициенту теплопроводности бездефектного графита.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Объектами исследования являются образцы графита марки МПГ-7 (высший сорт), вырезанные из заготовок, прошедших рентгеноскопический контроль без определяемых примесей и макроструктурных неоднородностей — образец № 1, с примесными химическими элементами (химическая гетерогенность) — образец № 2 и с макроструктурными неоднородностями (макроструктурная гетерогенность) — образец № 3. Производство за-

готовок выполнено в соответствии с технологией АО “НИИГрафит” на заводе графитовых изделий ЗАО “Технографит” (г. Вязьма). Детальное описание образцов №№ 2 и 3 и структурные характеристики наблюдаемых в них аномалий приведены в работах [6, 7].

Плотность образцов определялась при комнатной температуре прямыми измерениями геометрических размеров и массы и методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 18898-89 (ISO 2738-87). Для измерения плотности были вырезаны образцы графита диаметром 10 мм и толщиной 20 мм. Масса образцов измерялась на аналитических весах Shimadzu AW220 с погрешностью менее 0.1 мг, диаметр – микрометром рычажным МРП 25 с погрешностью 0.002 мм, толщина – электронным длинномером ШЦ-П-250-0.05, который проверялся по образцовым мерам непосредственно перед измерениями, с погрешностью 0.005 мм.

Теплофизические характеристики (температуропроводность и относительная теплоемкость) исследовались методом плоских температурных волн [12] на оригинальной установке, описанной в работе [13]. Суть реализации данного метода заключается в следующем. Представительный плоскопараллельный образец размещается в вакуумной водоохлаждаемой камере, в которой после предварительного вакуумирования (до 10^{-2} Па) создается избыточная инертная атмосфера с использованием гелия. Для изменения средней температуры образца в ходе эксперимента используется цилиндрическая электропечь сопротивления, изготовленная из ленточного молибдена. Темп нагрева и охлаждения электропечи задается программно по линейному закону. Температурные волны в образце создаются воздействием на одну из его поверхностей модулированным по амплитуде излучением лазера типа ЛГН-701 (длина волны излучения – 10.6 мкм, мощность – 60 Вт). Модуляция лазерного излучения осуществляется механически с помощью вращающегося диска с отверстиями. Диск приводится в движение вентильным двигателем с сервоприводом Delta ASD-A0121LA, скорость вращения которого устанавливается с помощью управляющей компьютерной программы в соответствии с заданной частотой модуляции лазерного излучения. Температура другой поверхности образца контролируется при помощи двух датчиков: термопарного и фотоэлектрического (фотодиод). Термопарный датчик, изготовленный из вольфрам-рениевой проволоки (ВР5/20) диаметром 50 мкм, прижимается к образцу вблизи центральной точки. Область визуирования фотодатчика также включает в себя эту центральную точку. Сигналы с датчиков после прохождения через линейные нормирующие цепи подаются на внешний аналого-цифровой преобразователь Е14-440 и затем поступают в компьютер для обработки. Оценка амплитуды и фазовый

сдвиг колебаний температуры второй поверхности образца по отношению к колебаниям лазерного излучения осуществляется в соответствии с квазиоптимальной процедурой, включающей преобразование Фурье. Толщины плоскопараллельных образцов диаметром 12 мм в настоящих измерениях выбирались из диапазона 2.2–2.6 мм. Частоты температурных волн изменялись от 6.0 до 12 Гц. Темп нагрева и охлаждения образцов не превышал 5 К/мин. Оценка погрешности измерений показала, что неопределенность измерения температуропроводности составляет 2%, а относительной теплоемкости – 5% (средние квадратичные значения).

На описанную методику экспериментального определения теплофизических свойств получен аттестат ФГУП “ВНИИМС” [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитанная по данным прямых измерений геометрических размеров и массы, а также определенная методом гидростатического взвешивания плотность графита составила 1802, 1869 и 1838 кг/м³ для образцов №№ 1–3 соответственно. Как можно заметить, максимальную плотность имеет образец с химической гетерогенностью (№ 2), а минимальную – графит без структурных и химических дефектов (№ 1). Результаты измерения плотности образца № 1 хорошо согласуются с литературными данными и с данными, заявленными разработчиками графита МПГ-7 (“НИИГрафит”). По приведенным результатам можно заключить, что существенное влияние на плотность (увеличение) графита оказывают химические дефекты.

На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости коэффициента температуропроводности $a(T)$ трех образцов графита

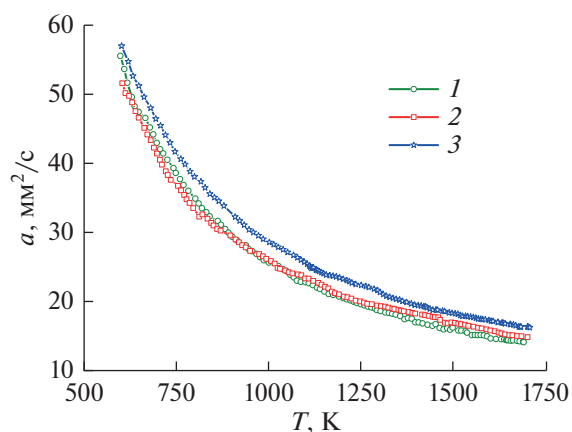


Рис. 1. Температурные зависимости температуропроводности трех образцов графита марки МПГ-7: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3.

марки МПГ-7, полученных при нагреве. Все зависимости имеют практически одинаковый быстро убывающий характер с максимальным изменением температуропроводности в температурном интервале от 600 до 1000 К. При этом зависимости $\lambda(T)$ для образцов графита без определяемых примесей и макроструктурных неоднородностей (№ 1 и № 2) практически совпадают друг с другом, в то время как аналогичная зависимость для образца с макроструктурной гетерогенностью (№ 3) лежит заметно выше них. В целом порядок величины коэффициентов температуропроводности и характер его зависимости от температуры для всех измеренных образцов хорошо согласуются с литературными данными [5] для образцов графита марки МПГ-6.

Также следует заметить, что все зависимости $\lambda(T)$, полученные на этих же образцах в процессе охлаждения, в пределах погрешности измерений совпадают с представленными на рис. 1. Кроме того, последующие циклы нагрева–охлаждения показали полную повторяемость температурных зависимостей коэффициента температуропроводности, что свидетельствует о стабильности теплотехнических свойств исследуемой марки графита.

Для определения коэффициента теплопроводности λ используется соотношение [15]

$$\lambda = aC_p\rho,$$

где C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность образца. С помощью данного соотношения по результатам измерения температуропроводности и плотности рассчитаны температурные зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$ трех образцов графита марки МПГ-7. При этом использовались литературные данные по температурным зависимостям удельной теплоемкости [5] и коэффициента линейного расширения [16] для графита марки МПГ-6. Такое заимствование вполне оправдано, поскольку в работах [16, 17] показано, что теплоемкость и коэффициент линейного расширения плотных поликристаллических графитов практически не зависят от технологии их получения и пористости. Относительная погрешность определения $\lambda(T)$ составила ~6%.

Результаты оценки температурных зависимостей коэффициента теплопроводности, аппроксимированных выражением

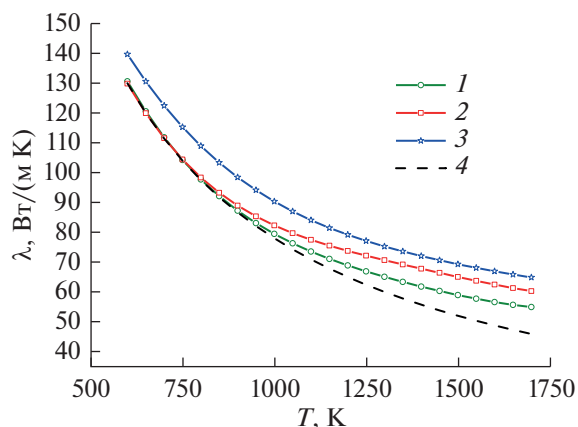


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образцов МПГ-7: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – функция (3).

$$\lambda(T) = A - BT + CT^2 - DT^3 + ET^4, \quad (1)$$

показаны на рис. 2. Достоверность аппроксимации $\lambda(T)$ для всех образцов составила не менее 0.998. Значения коэффициентов аппроксимации (1) представлены в таблице.

Зависимости $\lambda(T)$ для всех исследованных образцов имеют вид кривых, характерных для слоистых структур с гексагональным типом решетки [18]: с повышением температуры значения коэффициента теплопроводности быстро уменьшаются по закону, близкому к гиперболическому. Значения $\lambda(T)$, полученные для образца без дефектов (№ 1), хорошо согласуются с данными, приводимыми в литературе, тогда как для образцов с химическими (№ 2) и структурными (№ 3) дефектами температурные зависимости коэффициента теплопроводности лежат выше. Причем до 800 К зависимости $\lambda(T)$ образцов №№ 1, 2 практически совпадают.

Чтобы понять возможную причину такого поведения коэффициента теплопроводности исследованных образцов в зависимости от природы дефектов, рассмотрим возможные механизмы переноса энергии в графитах. Как известно, монокристаллический графит в силу своей анизотропии проявляет полупроводниковые свойства [19]: электропроводность в плоскости слоев носит металлический характер, в перпендикуляр-

Коэффициенты аппроксимации температурной зависимости коэффициента теплопроводности образцов графита марки МПГ-7

Образец МПГ-7	A , Вт/(м·К)	B , 10^{-1} Вт/(м·К ²)	C , 10^{-4} Вт/(м·К ³)	D , 10^{-7} Вт/(м·К ⁴)	E , 10^{-11} Вт/(м·К ⁵)
№ 1	425.32	8.7786	8.545	3.9143	6.8913
№ 2	441.54	9.5354	9.6409	4.4837	7.8588
№ 3	371.97	6.4631	5.5383	2.2414	3.499

ном направлении графит – полупроводник. Поэтому можно предположить, что основных механизмов переноса тепла в графите два: фононный и электронный [20–22]. Относительная роль фононной и электронной теплопроводности в общем процессе переноса энергии в графите при высоких температурах изучалась в [23]. Для этого использовались экспериментальные данные по коэффициентам теплопроводности, удельной теплоемкости и удельного электрического сопротивления двух образцов графита РОСО АХМ 50. На основе анализа данных было установлено, что различия в значениях коэффициента теплопроводности исследованных образцов напрямую связаны с разницей в удельном электросопротивлении. Также с помощью закона Видемана–Франца–Лоренца $\lambda = LT/\rho$ по температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ и классическому значению числа Лоренца L вычислен электронный вклад $\lambda_{эл}$ в общую теплопроводность. Оценка вклада $\lambda_{эл}$ показала, что при 500 К отношение $\lambda_{эл}/\lambda$ составляет ~1% и затем постепенно возрастает до 15% при 2400 К.

Этот результат позволяет оценить величину электронного вклада $\lambda_{эл}$ в общую теплопроводность образцов графита марки МПГ-7. Действительно, в бездефектном образце № 1 при 600 К отношение $\lambda_{эл}/\lambda$ пренебрежимо мало. В данном случае такое приближение вполне оправдано, поскольку, согласно [19, 24], при нормальных температурах функция Лоренца графита примерно в 100–200 раз больше, чем значение, обычно получаемое для металлов. Тогда полная теплопроводность образца определяется только фононной (решеточной) составляющей теплопроводности $\lambda(T) = \lambda_p(T)$, которая при высоких температурах может быть определена по обобщенной формуле Лейбфрида–Шлемана [25]

$$\lambda_p = B \frac{n^{1/3} a M \Theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (2)$$

где B – коэффициент, зависящий от структуры и типа химической связи материала; n – число атомов в элементарной ячейке; a^3 – средний объем, занимаемый одним атомом в кристалле; M – средняя масса атома; Θ и γ – средние значения температуры Дебая и параметра Грюнайзена для всех фононных ветвей, участвующих в теплопереносе. Предполагая независимость B , Θ и γ от температуры и учитывая, что коэффициент теплопроводности бездефектного образца при $T = 600$ К равен 130 Вт/(м К), формулу (2) можно записать как

$$\lambda_p = \frac{A_p}{T}, \quad (3)$$

где $A_p = 7.8 \times 10^4$ Вт/м.

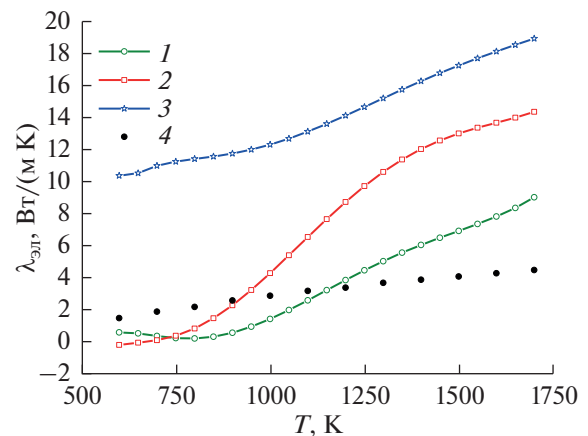


Рис. 3. Температурные зависимости электронного вклада в теплопроводность образцов МПГ-7: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – данные [23].

Рассчитанная по формуле (3) температурная зависимость $\lambda_p(T)$ показана на рис. 2. Из представленных данных следует, что в интервале температур 600–900 К фононный вклад в теплопроводность бездефектного образца и образца с химическими дефектами является доминирующим. Это хорошо согласуется с тем, что графит характеризуется фононной теплопроводностью вдоль слоев [15] с учетом изгибных колебаний в низкотемпературной области [26]. Однако при температуре более 900 К зависимости $\lambda(T)$ этих образцов расположены выше зависимости $\lambda_p(T)$. Причем с ростом температуры разница $\lambda(T) - \lambda_p(T)$ увеличивается. Отсюда можно предположить, что наблюдаемое расхождение обусловлено электронным вкладом в общую теплопроводность.

На рис. 3 показаны температурные зависимости электронного вклада $\lambda_{эл}$, которые представляют собой разность между зависимостями $\lambda(T)$ исследованных образцов графита марки МПГ-7 и зависимостью $\lambda_p(T)$, рассчитанной по формуле (3). Видно, что зависимость $\lambda_{эл}(T)$ бездефектного образца (№ 1) выше 800 К по абсолютной величине и по неубывающему характеру хорошо согласуется с данными работы [22]. Поведение $\lambda_{эл}(T)$ образца № 2 можно объяснить наличием примесных элементов, дающих положительный вклад в теплопроводность посредством увеличения количества носителей заряда и, как следствие, электронной теплопроводности. Образец № 3 демонстрирует максимальные значения электронной теплопроводности в сравнении с другими образцами во всем температурном диапазоне, и его температурная зависимость идет практически параллельно зависимости $\lambda_{эл}(T)$ бездефектного образца. Как показано в работе [7], макроструктурные неоднородности графита обусловлены при-

сутствием областей, характерных для структуры графена, что подтверждается колебательными спектрами образца № 3. Известно, что графен обладает более высокими значениями коэффициента теплопроводности в сравнении с графитом [27–29]. Данная особенность объясняет максимальные значения λ образца № 3 среди всех исследуемых образцов.

Сопоставляя полученные результаты $\lambda(T)$ с плотностью исследованных образцов, можно отметить, что образец с $\rho = 1869 \text{ кг/м}^3$ демонстрирует значение коэффициента теплопроводности, равное 60 Вт/(м К) , для образца с $\rho = 1838 \text{ кг/м}^3$ коэффициент теплопроводности составляет 65 Вт/(м К) , тогда как образец с $\rho = 1802 \text{ кг/м}^3$ характеризуется коэффициентом теплопроводности, равным 55 Вт/(м К) при $T = 1700 \text{ К}$. Зависимость $\lambda(T)$ и численные значения λ для образца № 1 хорошо согласуются с литературными данными. Известно, что плотность графита обусловлена его пористостью, однако ранее в литературе не учитывались другие факторы, влияющие на нее [5]. Принимая во внимание полученные экспериментально данные о $\lambda(T)$ образцов с химической и структурной гетерогенностью, можно заключить, что коэффициент теплопроводности графита не всегда напрямую зависит от плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена температуропроводность в диапазоне температур от 600 до 1700 К образцов промышленно изготавливаемого графита марки МПГ-7 различной плотности с выявленными химической и структурной гетерогенностями. На основе этих экспериментальных данных рассчитаны температурные зависимости коэффициента теплопроводности бездефектного графита и графита с химическими и структурными гетерогенностями. Установлено влияние химической и структурной гетерогенности на коэффициент теплопроводности графита. Показано, что теплопроводность графита марки МПГ-7 при высоких температурах не всегда напрямую зависит от его исходной плотности при нормальных условиях. Имеющиеся количественные отличия в теплопроводности графита с дефектами по отношению к бездефектному графиту, скорее всего, связаны с неодинаковым влиянием электронного вклада в общий процесс переноса энергии.

Полученные данные могут быть использованы при тепловых расчетах узлов и деталей, работающих при высоких температурах. На основании полученных результатов возможно производить оценку теплофизических свойств посредством неразрушающего контроля рентгеноскопическим методом заготовок и готовых изделий, выполненных из графита марки МПГ-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виницкий А.М.* Ракетные двигатели на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1973. 347 с.
2. *Фролов А.М., Шейндлин М.А., Васин А.А.* Экспериментальное исследование состава пара при лазерно-индуцированной сублимации мелкокристаллического графита до 4200 К // Вестн. ОИВТ РАН. 2019. Т. 2. С. 44.
3. *O'Driscoll W.G.* Features and Behaviour of Carbon // Nucl. Eng. 1958. V. 3. № 32. P. 479.
4. *Лутков А.И.* О влиянии пористости на эффективную теплопроводность графита // ИФЖ. 1973. Т. 25. № 2. С. 323.
5. *Станкус С.В., Савченко И.В., Агажанов А.Ш., Яцук О.С., Жмуриков Е.И.* Теплофизические свойства графита МПГ-6 // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 205.
6. *Вершинин А.В., Вершинина М.В., Белякова Е.Г., Поляков Е.В., Бамбуров В.Г., Волков И.В.* Исследования включений, выявляемых в процессе рентгеноконтроля заготовок и деталей из мелкозернистого графита марки МПГ-7 // Вестн. Концерна ВКО "Алмаз-Антей". 2017. № 4. С. 80.
7. *Вершинин А.В., Белякова Е.Г., Вершинина М.В., Поляков Е.В., Бамбуров В.Г., Бакланова И.В., Вовкотруб Э.Г., Язовских К.А.* Структурный анализ включений, выявляемых в процессе рентгеновского контроля заготовок и деталей из мелкозернистого графита марки МПГ-7 // Вестн. Концерна ВКО "Алмаз-Антей". 2019. № 4. С. 78.
8. *Tuinstra F., Koenig J.L.* Raman Spectrum of Graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
9. *Виргильев Ю.С.* Графиты для реакторостроения. М.: ФГУП "НИИграфит", 2011. 89 с.
10. *Костилов В.И., Шипков Н.Н., Калашиников Я.А. и др.* Графитация и алмазообразование. М.: Металлургия, 1991. 223 с.
11. *Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А.* Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
12. *Ивлиев А.Д.* Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
13. *Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Векшин И.М.* Высокотемпературная температуропроводность твердых растворов системы Y–Ho // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 219.
14. *Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Мешков В.В., Гой С.А.* Методика ГСССД МЭ 207–2013. Методика экспериментального исследования температуропроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн. ГСССД. Аттестат № 207. Деп. ФГУП "Стандартинформ". 20.03.2013. № 902а–2013 кк.
15. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
16. *Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И., Тесchio L.* Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293–1650 К // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 5. С. 637.
17. *Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Тесchio L.* Измерение теплофизических свойств графитовых композитов для конверторов нейтронной

- мишени // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2011. Т. 6. № 2. С. 77.
18. *Лифшиц И.М.* О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
19. *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
20. *Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В.* Графит в науке и ядерной физике. Новосибирск, 2013. 193 с.
21. *Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г.* О фоновом механизме теплопроводности графита при высоких температурах // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 477.
22. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
23. *Taylor R.E., Groot H.* Thermophysical Properties of POCO Graphite // High Temp.–High Press. 1980. V. 12(2). P. 147.
24. *Powell R.W., Schofield F.H.* The Thermal and Electrical Conductivities of Carbon and Graphite to High Temperatures // Proc. Phys. Soc. 1939. V. 51. P. 153.
25. *Slack G.A.* The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. In: Solid State Physics / Eds. Seitz F., Turnbull D., Ehrenreich H. N.Y.: Academic, 1979. V. 34. 71 p.
26. *Абдуллаев Н.А.* Параметр Грюнайзена в слоистых кристаллах // ФТТ. 2001. Т. 43. № 4. С. 697.
27. *Chen S., Moore A.L., Cai W., Suk J.W., An J., Mishra C., Amos C., Magnuson C.W., Kang J., Shi L., Ruoff R.S.* Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments // ACS Nano. 2010. V. 5. P. 321.
28. *Balandin A.A.* Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials // Nat. Mater. 2011. V. 10. P. 569.
29. *Chen S., Wu Q., Mishra C., Kang J., Zhang H., Cho K., Cai W., Balandin A.A., Ruoff R.S.* Thermal Conductivity of Isotopically Modified Graphene // Nat. Mater. 2012. V. 11. P. 203.