

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.762;537.523.4

КОРРОЗИОННЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ FeNiCrWMoCoSB

© 2019 г. А. А. Бурков¹, *, А. В. Зайцев¹, А. В. Сюй², Е. Р. Зайкова¹, О. И. Каминский¹

¹Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Россия 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

²Дальневосточный государственный университет путей сообщения
Россия 680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, дом 47

*e-mail: burkovalex@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2017 г.

После доработки 28.09.2017 г.

Принята к публикации 25.10.2017 г.

Работа посвящена нанесению покрытий на основе FeNiCrWMoCoSB металлических стекол на подложку из стали 35 электроискровой обработкой в среде гранул из металлов и сплавов, используемых в качестве электродных материалов. Рентгеноструктурный анализ показал преобладание аморфной фазы в составе покрытий. При температуре 1100°C аморфная фаза кристаллизуется в борокарбид типа $M_{23}(C,B)_6$, интерметаллид железа никеля и хрома, а также в α Fe. Поляризационные испытания покрытия в 3.5% растворе NaCl показало более низкий ток коррозии и более высокое сопротивление поляризации по сравнению со сталью 35. Изучение жаростойкости при температурах 600, 700 и 800°C показало, что применение FeNiCrWMoCoSB покрытия на стали 35 повышает стойкость ее поверхности к высокотемпературной газовой коррозии за 40 ч испытаний в 8.7, 6.3 и 3.0 раза соответственно. Износостойкость FeNiCrWMoCoSB покрытий в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 25 Н была в 2.2 и 1.7 раз выше, соответственно, чем у стали 35. Образцы с покрытиями на основе FeNiCrWMoCoSB металлических стекол показали высокую каталитическую активность к разложению раствора метиленового синего, как в присутствии пероксида водорода так и без него.

Ключевые слова: металлические стекла на основе железа, покрытия, электроискровая обработка в гранулах, сталь 35, покрытия, электроискровое легирование, износостойкость, жаростойкость, катализ

DOI: 10.1134/S0044185619010078

ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла (МС), также называемые аморфными металлическими сплавами, привлекают большое внимание исследователей благодаря своим превосходным механическим, физическим и химическим свойствам, которые обусловлены отсутствием таких недостатков кристаллических материалов как дефекты, дислокации, границы зерен и т.д. В 60-х годах прошлого столетия впервые была описана каталитическая способность МС на основе благородных металлов к обесцвечиванию водных растворов органических красителей [1]. Позднее каталитические свойства были обнаружены у МС на основе алюминия [2], кобальта [3], магния [4]. Но наибольшее распространение получили МС на основе железа [5, 6] по причине их низкой стоимости, отличных магнитно-мягких свойств, высокой твердости, коррозионной и трибологической устойчивости и т.д. Обычно катализаторы из МС изготавлива-

ют в виде тонких лент или ультрадисперсных порошков для достижения большой удельной поверхности. Аморфная природа и метастабильная термодинамическая особенность могут придавать МС более высокий уровень внутренней энергии по сравнению с их кристаллическими аналогами, что снижает энергию активации реакции разложения органических молекул, и соответственно, ускоряет ее [7]. В связи с этим, перспективным является создание катализаторов в виде покрытий из МС на носителе из недорогих конструкционных материалов. Покрытия на основе МС получают методами: лазерной наплавки [8], газопламенного напыления [9] и электроискрового легирования (ЭИЛ) [10], благодаря высоким скоростям охлаждения материала в процессе осаждения на подложку.

При электроискровом легировании материал анода подвергается электрической эрозии в условиях воздействия электрических разрядов, пере-

Таблица 1. Состав смеси гранул

Массовое соотношение сплавов в смеси гранул		Концентрация элементов в смеси гранул, ат. %							
состав сплава	мас. %	Fe	Cr	W	Mo	Co	Ni	B	C
Cr ₃ C ₂ + 50%Fe	16.68								
WC + 8%Co	29.66								
Mo	13.63								
Fe	11.48	33	8	8	8	8	8	11	16
Co	5.99								
Ni	9.32								
B ₄ C + 80%Fe	13.24								

носится на катод и образует покрытие, обладающее высокой адгезией с подложкой благодаря перемешиванию анодного материала с металлом подложки. Для автоматизации ЭИЛ нами была предложена технология нанесения покрытий в гранулах, которые выполняют функцию рабочего электрода (анода) из осаждаемого материала [11]. В работе [12] нами были получены покрытия из металлических стекол, используя набор кристаллических гранул из разных металлов и сплавов в одну стадию. В соответствии с этой технологией, гранулы обменивались материалом между собой и подложкой под действием многократных электрических разрядов, формируя гомогенный состав на поверхности катода, который не успевал кристаллизоваться за счет высоких скоростей охлаждения.

Поскольку к катализаторам очистки сточных вод на металлических носителях могут предъявляться высокие требования по стойкости к различным внешним воздействиям, то целью данной работы было изучение износостойкости, коррозионной устойчивости и каталитической активности покрытий из металлических стекол на подложке из стали 35, полученных методом электроискровой обработки в гранулах состава Fe₃₃Ni₈Cr₈W₈Mo₈Co₈C₁₆B₁₁.

МЕТОДИКА

Состав смеси гранул представлен в табл. 1. Сплавы Cr₃C₂ + 50% Fe, WC + 8% Co и B₄C + 80% Fe были приготовлены методом порошковой металлургии из химически чистых порошков карбонильного железа и карбидов хрома, вольфрама и бора. Гранулы из приготовленных сплавов, а также чистых металлов: никеля, молибдена, железа и кобальта изготавливались в форме куба с ребром 4 ± 1 мм. Схема установки для осаждения покрытий в среде гранул показана на рис. 1. Подложка из стали 35 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм помещалась в металлический

контейнер высотой 45 мм и диаметром 45 мм, заполненный гранулами. Контейнер устанавливался под углом 45° и подсоединялся к двигателю. Частота вращения контейнера с гранулами составляла 60 об. мин⁻¹. Образец (катод), на который осаждалось покрытие, закреплялся на стальной стержень, подключенный к отрицательному выводу генератора импульсов и подсоединялся к двигателю, вращающему образец в противоположную контейнеру сторону с частотой 30 об. мин⁻¹. Положительный вывод генератора присоединялся к контейнеру. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения окисления поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался защитный газ – аргон со скоростью 7 л мин⁻¹. Для выравнивания состава поверхности всех гранул осуществлялась электроискровая обработка смеси гранул с незаменяемым катодом т.н. “приработка”. В течение всех экспериментов гранулы не заменялись и не очищались.

Структура покрытий исследовались с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-Kα излучении и оптического микроскопа Altami. Шероховатость образцов измерялась на профилометре TR 200.

Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке после 20-минутной выдержки образцов в 3.5%-ном растворе NaCl, с использованием потенциостата 8P-папо со скоростью сканирования 30 мВ с⁻¹. Площадь образцов, контактирующая с раствором электролита, составляла 1 см². Контр-электрод представлял собой платиновый электрод “ЭТП-02”, а электродом сравнения выступал стандартный хлорсеребряный электрод. Потенциал коррозии, а также плотность тока коррозии были извлечены с участков методом экстраполяции Тафеля. Испытания на жаростойкость проводили в печи при температурах 600, 700 и 800°С на воздухе. Общее

время тестирования при каждой температуре составляло 40 ч. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания на окисление все образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы всех образцов измеряли с использованием лабораторных весов с чувствительностью 10^{-4} г. Приrost массы Δm для стали 35 и покрытий после испытания на жаростойкость рассчитывали по формуле (1):

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{S}, \quad (1)$$

где Δw – увеличение массы (в г) и S – площадь образцов (в m^2) соответственно. Для исследования фазовых превращений при отжиге образцы нагревались в вакуумной печи Carbolite STF до температуры $1100^\circ C$ и выдерживались в течение 1 ч при давлении 1.3 Па, а затем медленно охлаждались. Износостойкость покрытий согласно стандарту ASTM G99 – 04 исследовалась при сухом трении скольжения с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали P6M5 на скорости 12 мс^{-1} при нагрузках 10, 25 и 50 Н. Образцы с покрытием и сталь 35 подвергались трению попеременно после каждого акта измерения массы для устранения погрешности, вводимой возможным изменением свойств поверхности контртела.

Каталитическая активность образцов определялась фотокалориметрическим методом, путем исследования изменения оптической плотности раствора красителя метиленового синего (Mb). С целью увеличения производительности каталитического процесса, одновременно использовалось 10 образцов, с общей площадью нанесенного покрытия 41.4 см^2 . Они помещались в 350 мл раствора метиленового синего с концентрацией 1.2 мг/л. К раствору (р-р) метиленового синего добавлялся 1 мл 30% раствора перекиси водорода (H_2O_2). Параллельно исследовалась каталитическая активность при следующих комбинациях компонентов: образцы + р-р Mb + H_2O_2 ; образцы + р-р Mb; р-р Mb + H_2O_2 ; р-р Mb.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе пропускания электрических импульсов от стенок контейнера к образцу возникали электрические разряды между гранулами и подложкой, а также между самими гранулами. В результате протекания электрических разрядов происходил выброс материала с поверхности гранул в пространство контейнера, на поверхность стальной подложки и на поверхность других гранул. В результате эрозии масса смеси гранул уменьшалась с постоянной скоростью (рис. 2а).

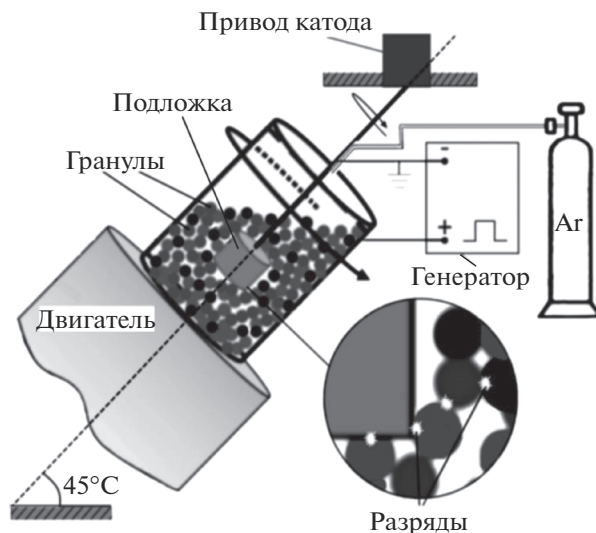


Рис. 1. Схема установки для электроискровой обработки в среде гранул.

Благодаря взаимному обмену материалом между электродами и его конвективному перемешиванию, в процессе воздействия многократных электрических разрядов, происходило выравнивание состава поверхности гранул и поверхности образца, до момента наступления равновесия. Покрытие наносилось в течение 10 мин, поскольку при превышении этого времени масса образца начала снижаться, из-за наступления порога хрупкого разрушения легированного слоя [13]. На рис. 2а показано, что масса смеси гранул уменьшалась линейно, а масса катода увеличивалась, за счет осаждения материала с поверхности гранул, с постепенным замедлением. При этом максимальная осажденная удельная масса составила 12 мг см^{-2} за 10 мин обработки, а коэффициент массопереноса составил 20%. Толщина покрытия составила в среднем 84 мкм.

На рис. 2б(1) показана рентгеновская дифрактограмма полученного покрытия, которая указывает на формирование аморфной фазы, поскольку на ней отчетливо видно широкое гало в области углов $2\theta = 43.3^\circ$. На вершине гало есть острый Брэгговский дифракционный максимум, соответствующий фазе альфа-железа. Учитывая низкую интенсивность данного рефлекса относительно фона, можно заключить, что в покрытии присутствует незначительное количество кристаллических фаз благодаря высокой стеклообразующей способности FeNiCrWMoCoCB состава и высокой скорости охлаждения материала ($>10^5 \text{ К с}^{-1}$) в условиях ЭИЛ. Отжиг покрытия при $1100^\circ C$ привел к росту интенсивности рефлекса альфа-железа и появлению других рефлексов (рис. 2б(2)). Расшифровка дифрактограммы показала наличие интерме-

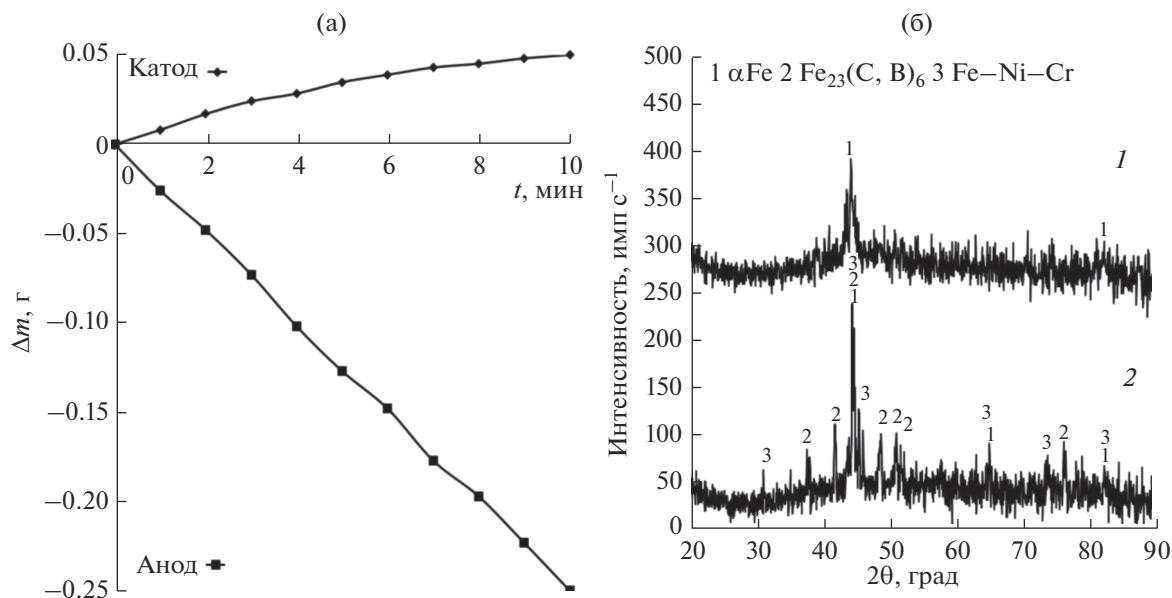


Рис. 2. (а) Кинетика изменения массы катода и гранул в процессе электроисковой обработки. (б) Рентгеновская дифрактограмма осажденного покрытия на стали 35 (спектр 1) и после отжига при температуре 1100°С (спектр 2).

таллидов железа, никеля и хрома, а также сложного борокарбида типа $M_{23}(C,B)_6$. Благодаря большому числу элементов в покрытии интенсивность рефлексов данных фаз была низкой.

На рис. 3 показаны потенциодинамические поляризационные кривые покрытия и стали 35 в 3.5% растворе NaCl при комнатной температуре. На основе этих данных были рассчитаны ток коррозии $I_{\text{согг}}$, потенциал коррозии $E_{\text{согг}}$ и сопротив-

ление поляризации R_p (табл. 3). R_p было рассчитано используя упрощенное выражение (2):

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 I_{\text{согг}} (b_a + b_c)}, \quad (2)$$

где b_a и b_c это наклоны тафелевского участка анодной и катодной кривых, соответственно. Из табл. 3 следует, что потенциал коррозии осажденного покрытия был больше, чем у стали 35. Ток коррозии покрытия даже с учетом большой шероховатости поверхности ($R_a = 13$ мкм) (табл. 2) и соответственно, большей площадью границы раздела фаз металл – электролит был ниже, чем у стали 35 (табл. 3). Рассчитанное сопротивление поляризации было выше, чем у исходной стали. Поскольку сопротивление поляризации обратно пропорционально скорости коррозии, то можно заключить, что антикоррозионные свойства FeNiCrWMoCoCB покрытия были лучше, чем у стали 35 в 1.12 раз.

Эксперименты по определению жаростойкости стали 35 и электроискового FeNiCrWMoCoCB покрытия при продолжительной изотермической выдержке при температурах (Т) 600, 700 и 800°С на воздухе показали, что наблюдалось непрерывное увеличение массы испытуемых образцов (рис. 4а). Причиной такого приращения массы является захват кислорода поверхностью образцов с образованием оксида железа Fe_2O_3 в модификации гематита [14]. Всего за 40 ч испытаний образцы прибавили в массе в 8.7, 6.3 и 3.0 раз меньше чем сталь 35 при температурах 600, 700 и 800°С соответственно. Таким образом, защитный

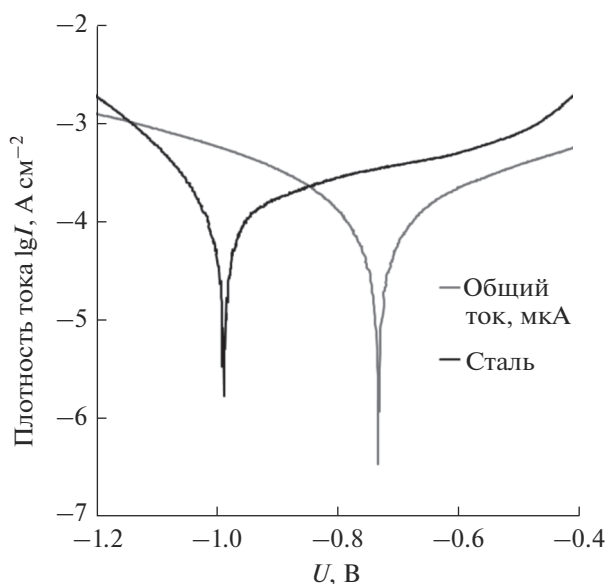


Рис. 3. Тафелевские поляризационные кривые стали 35 и аморфного покрытия.

эффект FeNiCrWMoCoSB покрытия на стали 35 снижался с повышением температуры. Это хорошо иллюстрируется на примере окисления образца при температуре 800°C, скорость окисления которого резко выросла после 13 ч испытаний (рис. 4а). Тогда как скорость приращения массы остальных образцов подчинялась параболическому закону [15].

Энергия активации процесса окисления образцов и стали 35 может быть вычислена из уравнения Аррениуса (3):

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная и A – предэкспонента. Для расчета E_a был построен график Аррениуса в координатах $\ln k$ относительно $1000/T$ (рис. 4б). Вычисленная энергия активации окисления покрытий на основе FeNiCrWMoCoSB металлических стекол была на 26% выше, чем энергия активации окисления стали 35 (табл. 4).

Микротвердость покрытий из Fe₃₃Ni₈Cr₈W₈Mo₈Co₈C₁₆B₁₁ МС составила ~16 ГПа (табл. 2), тогда как у стали 35 составляет ~2.2 ГПа. Это хорошо иллюстрирует фотография отпечатков алмазного индентора в поперечном сечении покрытия и стальной подложки (рис. 5). Согласно литературным данным, значение микротвердости по Виккерсу для МС на основе железа находится в диапазоне от 7 до 10 ГПа, однако при отжиге твердость МС повышалась за счет релаксации структу-

Таблица 2. Характеристики покрытий

Толщина, мкм	84 ± 45
Шероховатость, мкм	$R_a = 13.8 \pm 2.5$; $R_z = 62.1 \pm 10.4$; $R_{max} = 79.0 \pm 10.1$
Микротвердость, ГПа	16.4 ± 2.2

Таблица 3. Коррозионные параметры извлеченные из поляризационных кривых

Параметр	E_{corr} , V vs. Ag/AgCl	I_{corr} , А см ⁻²	R_p , кОм см ⁻²
Сталь 35	-0.96	4.69×10^{-5}	0.99
Покрытие	-0.71	2.92×10^{-5}	1.12

ры. Так в работе [16] отжиг аморфного сплава Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ при температуре 550°C привел к повышению его твердости с 9.8 до 16.3 ГПа. В связи с этим, высокое значение твердости покрытия может объясняться его нагревом в ходе электроискровой обработки.

Износостойкость (W_r) обратно пропорциональна скорости износа, и соответственно, ее принято описывать через отношение нагрузки трения, которая является произведением нормальной нагрузки и пути трения, к массе или объему продуктов износа [17]:

$$W_r = \frac{Pl}{\Delta m}, \quad (4)$$

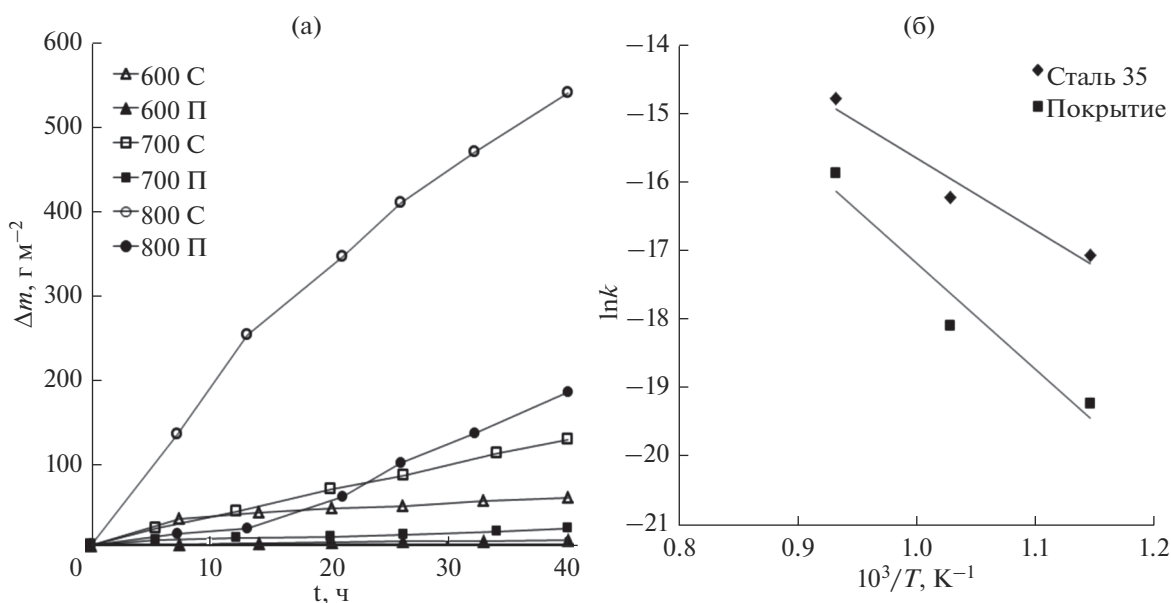


Рис. 4. Жаростойкость (а) покрытий (П), по сравнению со сталью 35 (С) при температурах 600, 700 и 800°C, на воздухе и (б) график Аррениуса.

Таблица 4. Значения энергии активации реакции окисления

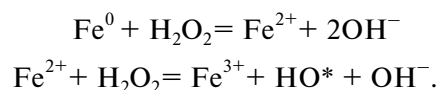
	Покрытие	Сталь 35
Энергия активации E_a , кДж моль ⁻¹	137.2	108.9
Предэкспоненциальный множитель	0.17	5.9×10^{-3}

где Δm – это изменение массы образца после прохождения пути трения l , а P – это нормальная нагрузка. При трении образцов относительно быстрорежущей стали Р6М5 реализовывался режим скользящего износа. Износостойкость образцов за 30 км испытаний при нагрузках 10 и 25 Н была в 2.2 и 1.7 раз выше, чем у стали 35, соответственно (рис. 6). Однако при нагрузке 50 Н покрытие изнашивалось на 25% быстрее стали. Характерно, что износостойкость покрытий хорошо подчинялась выражению (4) и практически не зависела от приложенной нагрузки, тогда как W_r стали 35 была пропорционально нагрузке (рис. 6). Это может объясняться упрочнением поверхности стали в условиях трения, т.н. “наклеп”. В соответствии с этим, защитное влияние покрытий из FeNiCrWMoCoCB MC на стали 35 снижалось с ростом приложенной нагрузки (рис. 6).

Для установления каталитической активности различных катализаторов, предназначенных для очистки сточных вод используют модельные водные растворы различных красителей [18], в т.ч. и метиленового синего [19].

На рис. 7 показана кинетика изменения концентрации красителя Mb. Из него следует, что скорость разложения красителя в растворе с пероксидом водорода и без него практически одинаковая. В присутствии образцов с покрытиями на основе FeNiCrWMoCoCB MC и перекиси во-

дорода краситель разлагался в 16 раз быстрее, чем раствор Mb с H₂O₂ без образцов. Перекись водорода не может эффективно разлагать Mb. Образцы в 4.5 раза ускоряли разложение раствора Mb даже без перекиси водорода. Каталитическая активность FeNiCrWMoCoCB MC объясняется аморфной природой, благодаря нулю валентному железу (Fe⁰), “замороженному” в атомном состоянии в FeNiCrWMoCoCB покрытии [5]. В процессе катализа Fe⁰ может реагировать непосредственно с молекулами метиленового синего Fe⁰ – 2e⁻ = Fe²⁺, что приводит к обесцвечиванию красителя. Более того, реакция между Fe⁰ и H₂O или H⁺ может генерировать атом [H], который имеет высокую реакционную способность к разрушению хромофорных структур в органических красителях [20]. В присутствии пероксида водорода происходило его взаимодействие с нуль валентным железом:



Радикал HO* обладает высокой активностью к разрушению хромофорных структур в органических красителях, и поэтому скорость разложения Mb в присутствии H₂O₂ была выше, чем без него. Большая шероховатость покрытия (табл. 2) обусловила его высокую каталитическую эффективность для разложения метиленового синего, с учетом малой геометрической площади катализатора 414 см².

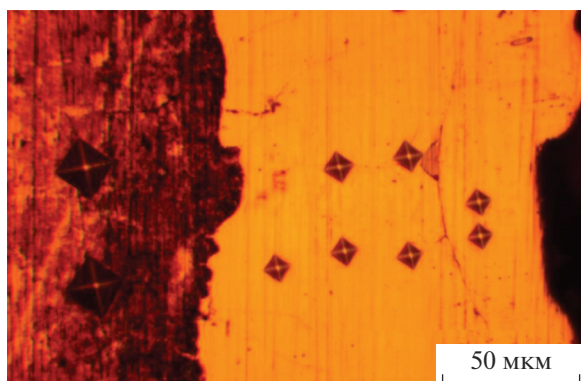


Рис. 5. Оптическое изображение отпечатков алмазного индентора при измерении микротвердости: слева – подложка, справа – покрытие.

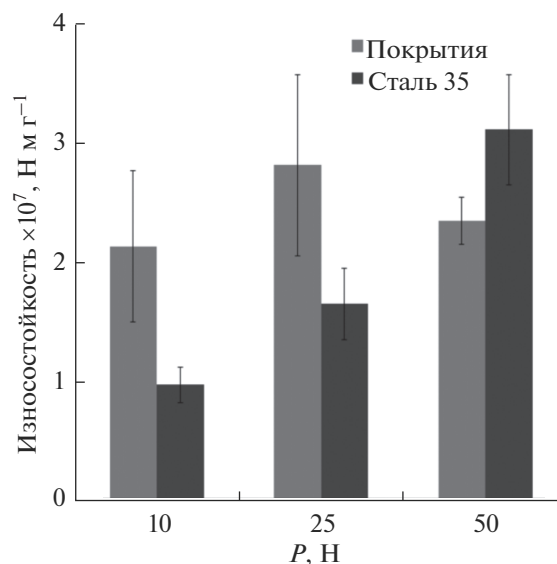


Рис. 6. Износостойкость покрытий на основе FeNiCrWMoCoCB MC по сравнению со сталью 35 при различных нагрузках.

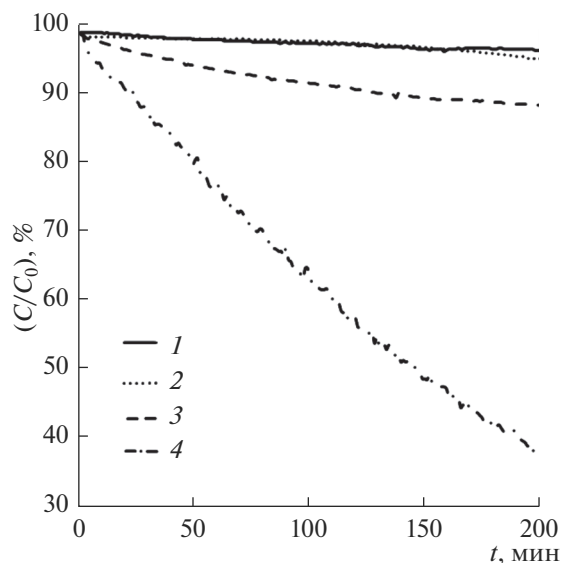


Рис. 7. Кинетика изменения концентрации раствора красителя Мб: 1) р-р Мб; 2) р-р Мб + H₂O₂; 3) р-р Мб + образцы; 4) р-р Мб + H₂O₂ + образцы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электроискровая обработка стали в смеси гранул состава Fe₃₃Ni₈Cr₈W₈Mo₈Co₈C₁₆B₁₁, собранной из кристаллических сплавов и чистых металлов, позволяет формировать покрытия толщиной около 80 мкм с преобладанием аморфной структуры. Износостойкость синтезированного покрытия была в 1.7–2.2 раза выше чем у стали 35 без покрытия. Образцы с покрытием из FeNiCrWMoCoCB металлических стекол в 16 раз повысили скорость обесцвечивания раствора метиленового синего в присутствии пероксида водорода и в 4.5 раза без него. Результаты показали, что предложенный подход может быть использован для получения катализатора из металлических стекол на носителе сталь 35 достаточно устойчивого к внешним воздействиям. Однако покрытие из FeNiCrWMoCoCB металлических стекол на стали 35 повышает ее устойчивость к коррозии в среде электролита всего на 11%. Поэтому целью дальнейших исследований будет поиск путей повышения коррозионной устойчивости МС в среде жидкого электролита.

Работа выполнена за счет средств гранта Правительства Хабаровского края (распоряжение от 19 мая 2017 г. № 319-рп).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klement W., Willens R.H., Duwez P.O.L. // Nature. 1960. V. 187. P. 869.
2. Wang P., Wang J.-Q., Li H. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2017. V. 701. P. 759.
3. Qin X.D., Zhu Z.W., Liu G. et al. // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 18226.
4. Ramya M., Karthika M., Selvakumar R. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2017. V. 696. P. 185.
5. Liu P., Zhang J.L., Zha M.Q. et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. P. 5500.
6. Deng Z., Zhang X.H., Chan K.C. et al. // Chemosphere. 2017. V. 174. P. 76.
7. Zhang C., Zhu Z., Zhang H. et al. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2017. V. 110. P. 152.
8. Lan X., Wu H., Liu et al. // Materials Characterization. 2016. V. 120. P. 82.
9. Cheng J., Wang B., Liu Q. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2017. V. 716. P. 88.
10. Burkov A.A., Pyacin S.A., Ermakov M.A. et al. // J. of Materials Engineering and Performance. 2017. V. 26. P. 901.
11. Бурков А.А., Пячин С.А., Метлицкая Л.П. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. Т. 5. № 101. С. 16.
12. Бурков А.А. Синтез аморфных электроискровых покрытий в среде гранул / В сборнике: Материалы XIV региональной научной конференции. Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. Хабаровск. 2016. С. 217.
13. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании / Владивосток: Дальнаука, 1995. С. 323.
14. Бурков А.А., Пячин С.А., Зайцев А.В. и др. // Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 3 (23). С. 163.
15. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals / Elsevier Science S.A. London, 2008. P. 574.
16. Anis M., Rainforth W.M., Davies H.A. // Wear. 1994. V. 172. P. 135.
17. Bolelli G., Candeli A., Lusvardi L. et al. // Wear. 2017. V. 378–379. P. 68.
18. Wang X., Pan Y., Zhu Z., Wu J. et al. // Chemosphere. 2014. V. 117. P. 638.
19. Serrà A., Grau S., Gimbert-Suriñach C. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 81.
20. Sohn K., Kang S.W., Ahn S. et al. // Environmental Science & Technology. 2006. V. 40. P. 5514.