

Д. т. н. П. М. Плетнёв¹ (✉), д. т. н. В. М. Погребенков²,
д. т. н. В. И. Верещагин², д. т. н. Д. С. Тюлькин³

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения»,
г. Новосибирск, Россия

² ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

³ АО «НЭВЗ-Керамикс», ООО «Керамик-Инжиниринг»,
г. Новосибирск, Россия

УДК 666.762.11:620.186

КОРУНДОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ГЛИНОЗЕМИСТОЙ СВЯЗКЕ, СТОЙКИЙ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ

Для обеспечения высокой стойкости огнеупорной оснастки к высокотемпературным деформациям при производстве технической керамики с обжигом при 1650 °С разработан корундовый огнеупорный материал с массовой долей Al_2O_3 более 95 мас. %. В качестве керамической связки выступает высокотемпературный гексаалюминат кальция, образующийся при обжиге отформованных изделий из тиксотропной смеси, состоящей из тугоплавкого наполнителя — электроплавленого корунда и компонентов для образования связки — высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и тонкоизмельченного глинозема.

Ключевые слова: гексаалюминат кальция, электроплавленый корунд, тиксотропная смесь, глиноземистая керамическая связка.

ВВЕДЕНИЕ

Корундовые, муллитокорундовые и муллитовые керамические материалы широко используются как огнеупорные материалы [1, 2]. Области их применения различны, в том числе для изготовления огнеупорной оснастки при производстве технической керамики с температурой обжига более 1500 °С. Изделия огнеупорной оснастки в виде опорных стоек, брусков, плит и капсул при эксплуатации испытывают не только термоциклические воздействия, но и механические нагрузки на сжатие и изгиб при высоких температурах.

В работах [3, 4] было показано, что импортные огнеупорные изделия, успешно используемые при производстве алюмооксидной керамики, представляют собой муллитокорундовые материалы на основе плавного муллита или корунда и керамической высокоглиноземистой связки муллитокорундового состава. С применением отечественных исходных компонентов: электроплавленого корунда, технического глинозема и каолина высокой чистоты могут быть получены аналоги импортным огнеупорам с

удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

Научный и практический интерес представляет получение корундового огнеупорного материала с массовой долей Al_2O_3 более 95 %, стойкого к высокотемпературным деформациям. При этом в качестве керамической связки может выступать высокотемпературный гексаалюминат кальция ($CaO \cdot 6Al_2O_3$, β -глинозем), образующийся при обжиге отформованных изделий из тиксотропной смеси, состоящей из тугоплавкого наполнителя и компонентов для образования связки — высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и тонкодисперсного глинозема.

В системе $CaO-Al_2O_3$ [5] в «низкокальциевом» участке диаграммы состояния системы ($CaO < 20$ мас. %) могут образовываться два соединения: $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (по данным Нерса, Уэлча, Маджумдара и Филипенко) с появлением жидкой фазы при 1730–1760 °С. При увеличении содержания Al_2O_3 более 92 мас. % $CaO \cdot 6Al_2O_3$ вытесняет диалюминат кальция и образует твердые растворы с $\alpha-Al_2O_3$ с появлением расплава уже при 1830–1850 °С. Данная система представляет особый интерес для синтеза высокотемпературной керамической связки при создании корундового огнеупора.

Следует отметить, что β -глиноземы являются важным компонентом при получении высоко-



П. М. Плетнёв
E-mail: pletnevpm@stu.ru

температурных материалов разных назначений, в том числе огнеупорных, жаростойких, плавнелитых [6–9]. О положительном влиянии алюминатов кальция на свойства огнеупоров свидетельствует работа [10]. Авторами разработана сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция, которая обладает повышенной прочностью и устойчивостью к расплаву кислого шлака.

Применение алюминатов кальция в качестве высокотемпературной глиноземистой связки позволяет одновременно решить важную технологическую задачу по формованию огнеупорных изделий сложной формы и больших размеров из тиксотропных корундовых смесей с использованием ВГЦ.

Цель настоящей работы — исследование процессов, протекающих при синтезе керамической связки с применением алюминатов кальция, и формирования фрагментарной структуры корундового огнеупора, а также разработка корундового огнеупорного материала, стойкого к высокотемпературным деформациям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании фазового, элементного состава, морфологии, размеров частиц (кристаллов) исходных компонентов, продуктов синтеза керамической связки и огнеупорных материалов применялись: рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6010la, Япония, с термической эмиссией, последовательный спектрометр ARL PERFORM'X, США (излучение до 4,2 кВт, анализируемая площадь от 0,5 до 35 мм), оптический микроскоп ЛабоМет-И, Россия, дифференциально-сканирующий калориметр (ДСК) STA449 F3 Jupiter, Германия, для изучения процессов, происходящих при нагреве экспериментальных составов. Определение удельной площади поверхности порошков производилось на анализаторе Quantachrome NOVA 2200 e, США, а их гранулометрического состава — на лазерном анализаторе PRO-7000, Япония.

В качестве исходных материалов были использованы: белый электрокорунд (ТУ 3989-027-00221066–01) производства ОАО «Юргинские абразивы» (г. Юрга, Кемеровская обл.) с содержанием примесей менее 1,0 мас. % и величиной зерен от 0,01 до 3,00 мм; высокодисперсный глинозем марки ГН (ГОСТ 30558) Бокситогорского глиноземного завода с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 95 мас. %, наличием примесей не более 0,3 мас. % и размером частиц от 5 до 65 мкм; высокоглиноземистый цемент марок Secar-71 и Secar-80 (фирмы Kerneos, Франция). Более полные данные о свойствах плавленного электрокорунда и бокситогорского глинозема марки ГН приведены в работах [11, 12].

Высокоглиноземистые цементы марок Secar-71 и Secar-80 являются высококачественным гидравлическим вяжущим при получении огнеупорных жаростойких бетонов. Суммарное содержание примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) не превышает 2,0 мас. %. Реологические свойства бетонных смесей с использованием этих цементов позволяют применять все виды укладок смесей, в том числе заливку и виброуплотнение. Огнеупорность по конусу Зегера составляет 1590–1620 °С (Secar-71) и 1770–1810 °С (Secar-80). По сертификату поставщика минералогический состав ВГЦ представлен основными фазами СА и СА2, вторичными — C12A7 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Остаток на сите 90 мкм — менее 5 %. Морфология порошка ВГЦ представляет агрегаты неправильной формы мелкозернистых частиц, размер которых составляет порядка 1 мкм (рис. 1, а). Данные РФА высокоглиноземистого цемента марки Secar-80 (рис. 1, б) подтверждают данные сертификата и фиксируют наличие таких соединений, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, а также соединение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит).

Для выбора соотношений компонентов корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента были рассчитаны кривые плавкости по диаграмме состояния системы $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, а) при различном содержании Al_2O_3 (рис. 2, б).

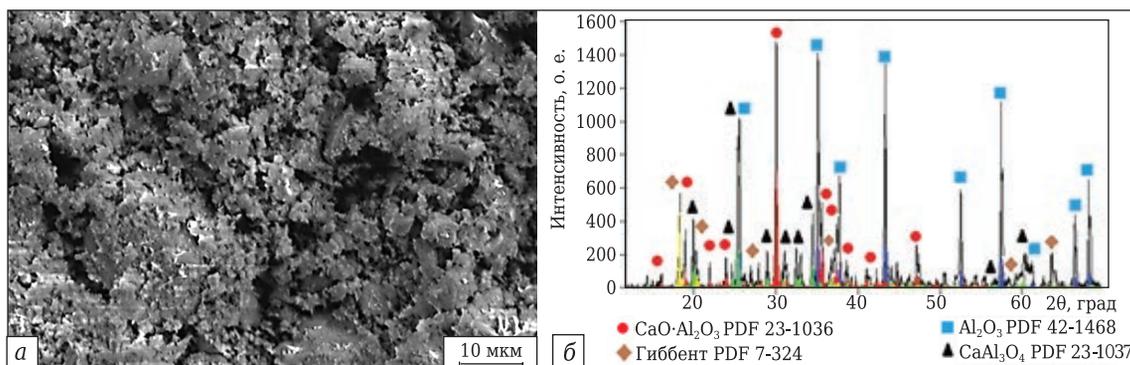


Рис. 1. Микроструктура (а) и РФА (б) высокоглиноземистого цемента марки Secar-80

Из сравнения кривых плавкости следует, что увеличение содержания Al_2O_3 в смеси существенно влияет на начало и завершение процесса плавления смеси. При содержании Al_2O_3 85 мас. % расплав появляется при 1725 °С, количество расплава быстро растет, достигая полного расплавления при 1800 °С. Увеличение содержания Al_2O_3 до 95 мас. % приводит к тому, что расплав появляется уже при 1850 °С и полное расплавление наступает при температурах на 200 °С больше, чем в первом случае. В условиях эксплуатации огнеупоров при высокотемпературных статических нагрузках на сжатие и изгиб, предпочтительным соотношением является диапазон составов с содержанием Al_2O_3 более 92 мас. %.

Для образования керамической связи, содержащей $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ($\beta-Al_2O_3$), использовался высокоглиноземистый цемент с добавлением глинозема марки ГН, измельченного до дисперсности $d_{cp} = 2-4$ мкм.

Термограмма смеси из ВГЦ марки Secar-80 и измельченного глинозема марки ГН при соотношении $Al_2O_3 : CaO = 95 : 5$ свидетельствует, что в процессе нагрева до 1600 °С в смеси проявляются пять эндоэффектов с максимумами при температурах, °С: 93,3, 250, 296, 430 и 746,8 (рис. 3). Наблюдаемые эффекты связаны с удалением адсорбированной воды и процессами дегидратации образовавшихся гидратов алюминатов кальция на стадии затворения смеси.

Потеря массы при нагревании происходит в широком интервале температур от 20 до 757 °С, при этом можно выделить 4 участка с разной скоростью потери массы. На первом участке (20–200 °С) скорость составила 0,013 %/°С, на втором (200–300 °С) — 0,028 %/°С, на третьем участке в интервале 300–650 °С скорость потери массы существенно замедляется — до 0,005 %/°С. Завершающий этап потери массы находится в интервале температур от 650 до 757 °С, при этом скорость составила 0,014 %/°С, что примерно соответствует скорости на первом участке температур. Различ-

ие в скоростях потери массы на разных температурных интервалах свидетельствует о разных видах гидратных соединений, подвергшихся дегидратации при нагреве.

Подготовка проб для анализа состояла в следующем: компоненты шихты тщательно смешивались, затворялись водой с В/Ц = 1 : 1, затворенные смеси выдерживались при нормальных условиях в течение 24 ч, после чего производился термический анализ. Поскольку термический ана-

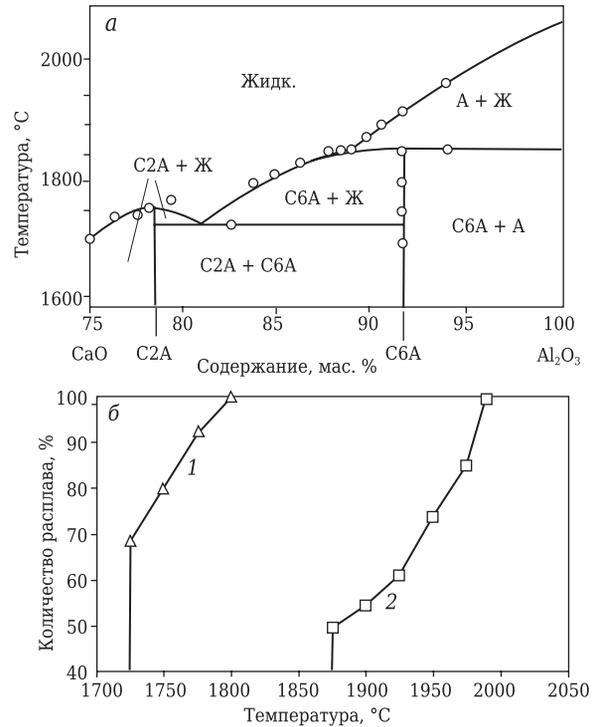


Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы $CaO-Al_2O_3$ с содержанием $Al_2O_3 > 75$ мас. % (по Филоненко) (а) и кривые плавкости (б) для составов, содержащих Al_2O_3 , мас. %: 1 — 85; 2 — 95

лиз проведен в интервале температур от 20 до 1600 °С, полученные сведения по кривым ДСК и ТГ охватывают практически весь режим обжига разрабатываемых составов этой группы огнеупоров (максимальная температура обжига огнеупоров равна 1650 °С).

РФА синтезированной связи (рис. 4) показывает, что полученный продукт двухфазный: $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ($\beta-Al_2O_3$ — основная фаза, $\alpha-Al_2O_3$ — дополнительная фаза).

В процессе твердения смеси при нормальных условиях (до +25 °С) взаимодействие указанных соединений с водой может происходить с образованием устойчивых кристаллических форм

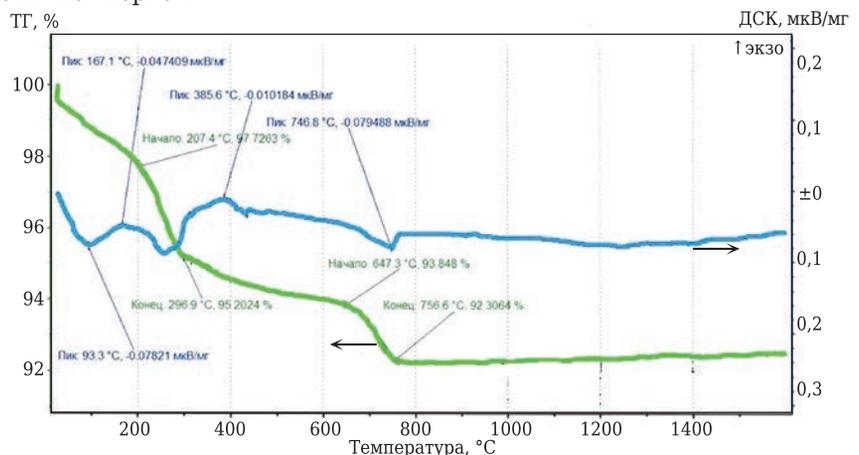


Рис. 3. Термограмма смеси ВГЦ Secar-80 и глинозема марки ГН при соотношении $Al_2O_3 : CaO = 95 : 5$ мас. %

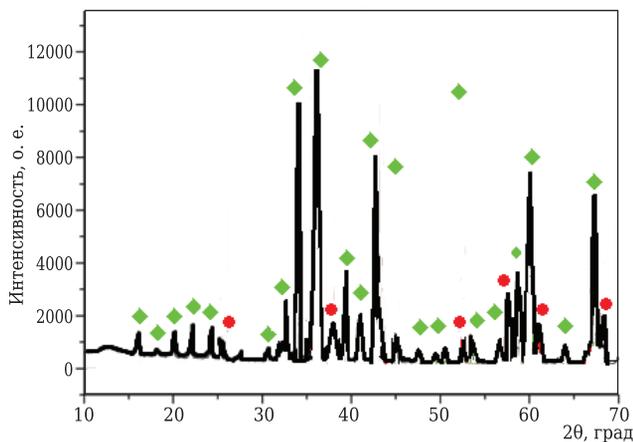
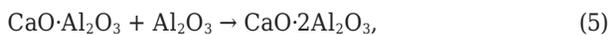
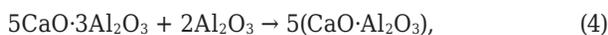
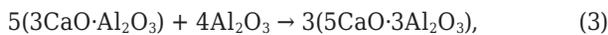


Рис. 4. Рентгенограмма смеси ВГЦ и глинозема после термообработки при 1650 °С: ◆ — CaO(Al₂O₃)₆ PDF 76-665; ● — корунд Al₂O₃ PDF 71-1241

гидроалюминатов кальция и гидроксида алюминия в виде гелевидных масс [13, 14] по следующим схемам:



При последующем нагреве (обжиг) образующиеся в процессе твердения смеси гидроалюминаты кальция и гидроксида алюминия после дегидратации выступают в виде высокоактивных компонентов (3CaO·Al₂O₃ и аморфного Al₂O₃), которые при наличии избыточного Al₂O₃ в виде высокодисперсного глинозема образуют высокотемпературную керамическую связку. Процессы фазообразования при обжиге могут протекать по следующим схемам:



Экспериментальные корундовые огнеупоры (табл. 1) были изготовлены на основе электрокорунда фракций 3,0–0,5 и мельче 0,5 мм при соотношении 1 : 0,8, ВГЦ марок Secar-71 или Secar-80, измельченного глинозема марки ГН или порошка муллитокорундового состава (МК).

Свойства огнеупоров, обожженных при 1650 °С показывают (табл. 2), что они обладают кажущейся плотностью более 3,0 г/см³, водопоглощением 5,9–7,8 % при пористости от 18,2 до 21,3 %. Усадка не превышает 1,0 %. Пределы прочности образцов при сжатии и изгибе превышают 100 и 30 МПа соответственно.

Структура материала состава 4 имеет фрагментарный тип (рис. 5) и соответствует модельному представлению структуры (модель 3, табл. 3). Кристаллы корунда скреплены мелкозернистой (преимущественно 1–10 мкм) керамической связкой с наличием межкристаллической пористости материала.

Элементный анализ корундового материала состава 4 показал, что плотноупакованный каркас материала представлен корундом (точка 1), а керамическая связка (точки 2–5) составлена из мелких зерен Al₂O₃ и β-Al₂O₃ как основной фазы керамической связки (табл. 4).

Исследование стойкости к высокотемпературным деформациям корундовых образцов по методике, приближенной к условиям эксплуатации [15], показало, что образцы с меньшим соотношением Al₂O₃ : CaO (ВГЦ марки Secar-71), а также с добавкой порошка муллитокорундового состава (образцы 1–3) имеют пониженную термомеханическую стойкость. Образцы состава 4 имеют высокую термомеханическую стойкость, не уступающую стойкости импортного образца (табл. 5). Образцы состава 4 испытывались в аккредитованной лаборатории огнеупоров Тагильского огнеупорного завода по ГОСТ 4070–2000,

Таблица 1. Составы корундовых огнеупорных материалов

Компонент	Содержание, мас. %, в составе*			
	1	2	3	4
Электрокорунд	80	80	80	80
МК и высокодисперсный глинозем (<i>d_{cp}</i> = 2–4 мкм) в соотношении 1 : 2	13	–	13	–
Высокодисперсный глинозем (<i>d_{cp}</i> = 2–4 мкм)	–	13	–	13
ВГЦ	7	7	7	7
Вода	7	7	7	7

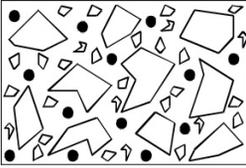
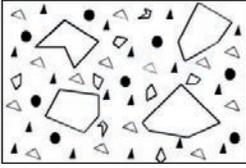
* 1, 2 — составы на основе ВГЦ марки Secar-71; 3, 4 — составы на основе ВГЦ марки Secar-80.

Таблица 2. Свойства корундовых огнеупоров различного состава, обожженных при 1650 °С

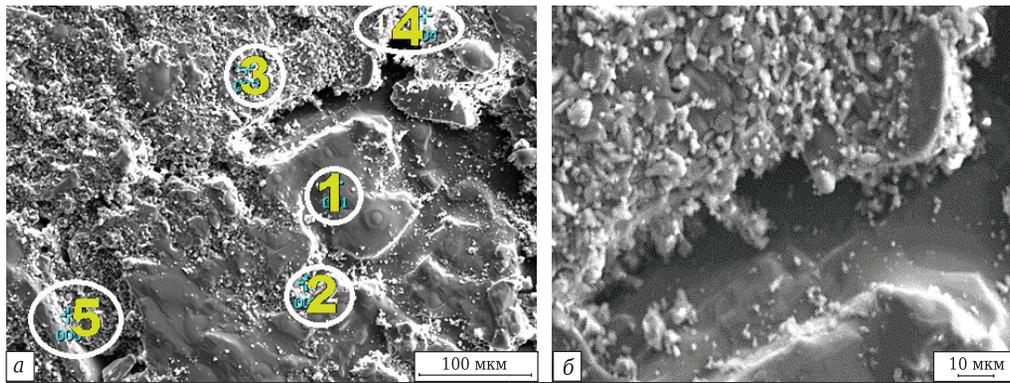
Состав	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Предел прочности, МПа		Усадка, %	Огнеупорность, °С
				при изгибе	при сжатии		
1	3,05	5,9	18,5	37	100	0,8	> 1700
2	3,06	5,9	18,5	42	110	0,7	> 1700
3	3,10	6,0	21,3	36	112	0,7	> 1700
4	3,15	5,9	18,2	44	107	0,6	> 1700
К*	2,93	7,8	19,6	13	73	–	> 1700

* К — контрольный образец импортного огнеупора муллитокорундового состава.

Таблица 3. Структурные модели корундового огнеупорного материала*

Вид модели	Прогнозируемый характер действия на свойства
 <p>Модель (1) структуры полифракционного наполнителя без применения керамической связки</p>	Придание материалу высокой термостойкости при малой прочности и нетехнологичности при формировании изделия
 <p>Модель (2) структуры керамической связки глиноземистого состава (корунд + β-Al_2O_3)</p>	Снижение показателей высокотемпературной деформации при умеренной прочности
 <p>Модель (3) структуры корундового огнеупора</p>	Повышенный уровень термостойкости и стойкость к высокотемпературным деформациям

* \triangle — зерна наполнителя (α - Al_2O_3 , размер мельче 3,0 мм); керамическая связка: \blacktriangle — зерна корунда, размер 1–10 мкм; \bullet — поры, размер 10–40 мкм; Δ — зерна β -глинозема, размер 1–10 мкм.



Оксиды	Содержание, мас. %, в точках				
	1	2	3	4	5
Al_2O_3	99,92	92,95	95,89	91,37	95,67
CaO	—	7,05	4,11	8,63	4,33
Пояснение	Корунд	β - Al_2O_3	β - Al_2O_3	β - Al_2O_3	β - Al_2O_3
	Зерно наполнителя		Зерна керамической связки		

Рис. 5. Микроструктура и элементный анализ корундового материала состава 4 при разном увеличении: а — $\times 250$, б — $\times 1000$. 1 — зерно наполнителя; 2–5 — зерна керамической связки

Таблица 4. Результаты испытаний на термомеханическую стойкость корундовых огнеупоров с использованием ВГЦ

Состав	Величина прогиба, мм, после теплосмен									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,80	P* ¹	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,90	2,00	3,00	4,00	P* ¹	—	—	—	—	—
3	0,50	0,60	0,85	1,00	1,40	1,85	2,05	2,35	P* ¹	—
4	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,90	0,90	1,00
K* ²	0,65	0,70	0,85	1,00	1,05	1,05	1,05	1,05	1,10	1,10

*¹ P — трещины или разрушение образца.
*² Обозначения составов см. табл. 1 и 2.

при этом не было зафиксировано деформации образцов при максимальной температуре 1700 °С.

С использованием разработанного состава корундового огнеупорного материала на основе высокотемпературной глиноземистой связки была предложена технология вибрolitия для по-

лучения огнеупорных изделий в виде капсул и нагрузочных плит, включающая операции: измельчение глинозема, приготовление корундовой смеси в Z-образном смесителе при водоцементном соотношении 0,95, формирование изделий на вибростолу, сушку и обжиг при 1650 °С [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование корундовой (высокоглиноземистой) огнеупорной связки из смеси тонкодисперсного глинозема и ВГЦ (2 : 1) сопровождается ступенчатым разложением гидратированных алюминатов кальция и образованием из низкокальциевых алюминатов после взаимодействия с глиноземом гексаалюмината кальция (β - Al_2O_3). Конечный фазовый состав связки представлен высокоогнеупорным гексаалюминатом кальция пластинчатой формы и тонкозернистым корундом гексагональной формы, что определяет стойкость к высокотемпературным деформациям.

Корундовые огнеупорные материалы с пределом прочности при изгибе 36–44 МПа, температурой начала деформации под нагрузкой более 1700 °С получены с использованием электрокорунда фракций (мельче 0,5 мм) и (3,0–0,5 мм), тонкоизмельченного ($d_{ср} < 4$ мкм) глинозема и высокоглиноземистого цемента с содержанием $Al_2O_3 \geq 80$ мас. % при соотношении компонентов 8 : 1,3 : 0,7. Высокая стойкость огнеупор-

ного материала к деформациям при повышенной температуре обеспечивается свойствами керамической связки, состоящей из кристаллов β - Al_2O_3 и Al_2O_3 , а фрагментарная структура материала обеспечивает повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках.

Рациональной технологией формования огнеупорных крупногабаритных изделий сложной конфигурации (капсели, плиты и др.) является способ вибролитья тиксотропной корундовой смеси с добавкой высокоглиноземистого цемента, исключающей применение дорогостоящего оборудования (прессов с большим усилием и массивных сложной конструкции пресс-форм).

Широкая опытно-промышленная апробация разработанных составов огнеупорных материалов и технологий получения изделий на их основе в серийном производстве подтверждает достоверность полученных результатов и технико-экономическую эффективность выполненного исследования.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
3. **Плетнев, П. М.** Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 20–25.
4. **Плетнев, П. М.** Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 10–14.
5. **Торопов, Н. Н.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / Н. Н. Торопов. — Ленинград, 1969. — 822 с.
6. **Абызов, В. А.** Жаростойкие бетоны на глиноземистых цементах с тонкомолотыми добавками промышленных отходов / В. А. Абызов, А. К. Абрамов, В. М. Рытвин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 43–47.
7. **Мигаль, В. П.** Высокоглиноземистые цементы Сембог для огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента / В. П. Мигаль, В. В. Скурихин, С. И. Гершкович [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 2. — С. 13–17.
8. **Соколов, В. А.** Огнеупоры для стекольной промышленности / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 26–30.
9. **Ситников, А. И.** Исследование термомеханических свойств керамики на основе полиалюмината натрия со структурой Na- β '-глинозема / А. И. Ситников, Г. Б. Тельнова, Л. И. Шворнева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 9. — С. 37–43.

Sitnikov, A. I. Study of the thermomechanical properties of a ceramic based on sodium polyaluminate

with the structure of Na- β '-alumina / A. I. Sitnikov, G. B. Tel'nova, L. I. Shvorneva [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 5. — P. 304–309.

10. **Примаченко, В. В.** Сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция в процессе службы : тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г.) / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 64, 65.

11. **Шнабель, М.** Современные представления о плавных и спеченных огнеупорных заполнителях / М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.

12. **Мызь, А. Л.** Оценка отечественных глиноземов в качестве сырья для конструкционной керамики / А. Л. Мызь, Г. Р. Карагедов, Н. З. Ляхов // Стекло и керамика. — 2016. — № 2. — С. 34–38.

13. **Сулименко, Л. М.** Основы технологии вяжущих материалов / Л. М. Сулименко, В. Г. Савельев, И. Н. Тухомирова. — М. : РХТУ, 2001. — 167 с.

14. **Кащеев, И. Д.** Формирование структуры неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, Б. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 19–24.

15. **Тюлькин, Д. С.** Сравнительный метод испытания огнеупоров на деформационные явления при высоких температурах / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнёв // Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации — основа современных технологий», г. Новосибирск, 2012. — С. 144–151.

16. **Тюлькин, Д. С.** Огнеупоры для производства технической керамики / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов // Вестник СГУПС. — 2014. — № 30. — С. 111–119. ■

Получено 26.06.17

© П. М. Плетнёв, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин, Д. С. Тюлькин, 2018 г.