

МИКРОСТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. Н. Емельянов, Е. В. Илларионова,
В. М. Шкиро

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
rogachev@ism.ac.ru

Исследованы микроструктура шихты для безгазового горения и ее прессуемость. Проведены измерения электропроводности, теплопроводности, скорости горения шихты, а также металлографические исследования. Установлена определяющая роль формы частиц и их способности к образованию непрерывного каркаса на закономерности безгазового горения. Учет этого факта позволяет объяснить некоторые экспериментальные результаты, не укладывающиеся в рамки традиционной теории безгазового горения.

Ключевые слова: микроструктура, безгазовое горение, прессуемость, теплопроводность, электропроводность, металлографические исследования, форма частиц, непрерывный каркас.

ВВЕДЕНИЕ

Безгазовое горение широко используется как разновидность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов [1]. Микроструктурные характеристики исходных реакционных смесей, такие как дисперсность реагентов, пористость, контакты между частицами и другие, оказывают большое влияние на процесс горения и структуру синтезируемых материалов. Они важны и для развития теоретических моделей процесса. Например, в квазигомогенной модели безгазового горения роль исходной микроструктуры проявляется через ее влияние на вид функции тепловыделения [2], а в микрогетерогенной модели микроструктура исходной среды определяет также основные закономерности теплопередачи в волне горения [3]. В литературе по безгазовому горению наиболее распространена упрощенная модель исходной среды, в которой предполагается, что форма частиц реагентов округлая и каждая частица крупнозернистого реагента окружена частицами мелкого реагента [4–6]. Более широкий диапазон структурных моделей исходной среды изучен в работах по гетерогенным конденсированным смесям [7–9], в которых учитывается возможность образования каркасов крупных частиц, фрактальных структур, а также рассмотрены частицы более сложной формы. Однако и эти работы далеко не исчер-

пывают всего разнообразия моделей зернистой среды, описанных, например, в [10]. Поэтому выбор адекватной модели для описания среды при безгазовом горении остается актуальной задачей, для решения которой необходимо получить экспериментальные данные о микроструктуре и физико-химических свойствах исследуемой смеси.

Несмотря на большое число работ в области безгазового горения, в настоящее время очевиден недостаток конкретных экспериментальных данных о микроструктуре и транспортных свойствах безгазовых составов. Для некоторых смесей были измерены зависимости теплопроводности и электропроводности от плотности и размера частиц [11–14]. Микроструктура исходных смесей и зоны реакции изучались в ряде работ по закалке волны безгазового горения (см., например, [15–17]). Однако точных количественных данных, которые позволили бы ответить на вопросы о том, существует ли непрерывный каркас крупных металлических частиц или каждая частица окружена более мелким реагентом, каковы свойства контакта между частицами, можно ли выделить элементарную реакционную ячейку и какова ее структура, до сих пор не получено. Экспериментальное исследование этих вопросов для некоторых типичных безгазовых составов является задачей настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе исследовались составы $Ti + 0,7C$,

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-33186).

Таблица 1
 Результаты ситового анализа и вычисления
 удельной поверхности для порошка титана марки ПТС

d , мкм	Массовая доля в порошке ПТС	Удельная поверхность, мкм^{-1}
< 20	0,026	0,361
20 ÷ 25	0,056	0,221
25 ÷ 63	0,153	0,172
50 ÷ 71	0,006	—
71 ÷ 80	0,325	0,168
80 ÷ 125	0,279	0,174
125 ÷ 160	0,077	0,103
> 160	0,077	0,136

$\text{Ti} + x\text{Si}$ ($x = 0,6; 2; 2,5$) и порошки Ti. Использовались следующие порошки: титан марки ПТС и различные фракции этого порошка, полученные рассевом на ситах; кремний (чистота 99,9 %, размер частиц менее 5 мкм); сажа ПМ-15 (чистота 98 %, частицы < 0,1 мкм) и графит Aldrich Chemical Company, Inc. (чистота 99 %, частицы 1 ÷ 2 мкм). Результаты ситового анализа представлены в табл. 1, удельная поверхность определялась по результатам количественной металлографии. Смеси готовились сухим смешением в шаровых мельницах и ступках. Кроме дисперсности и состава варьировалась пористость образцов в диапазоне 10 ÷ 85 %.

В работе использовались методы количественной металлографии, измерялись зависимости электропроводности и теплопроводности шихты от плотности, состава и размера частиц, изучались прессуемость и скорости горения различных смесей.

Результаты экспериментов должны были дать ответы на два основных вопроса: существует ли непрерывный каркас из частиц Ti в исходной смеси и каковы физико-химические характеристики межчастичных контактов.

Прессуемость. Зависимости плотности (пористости) образцов от давления прессования определялись с помощью испытательного прибора Instron 1195. Измерения проводились на цилиндрических образцах диаметром 10 мм.

Металлографические исследования. Для изучения микроструктурных характеристик среды прессовались образцы различной плотности, которые затем пропитывались эпоксидной смолой, разбавленной ацетоном для

уменьшения вязкости. После затвердевания смолы изготавливались металлографические шлифы. Фотографии микроструктуры получались с помощью растрового электронного микроскопа — микроанализатора JСХА-733 «Superprobe». Полученные негативы подвергались цифровому сканированию и компьютерной обработке. Затем с помощью программы ImagePro 4.0 определялись средний диаметр частиц, число частиц в единице объема, удельная площадь поверхности частиц.

Электропроводность. Для измерения электропроводности смесей была изготовлена специальная цилиндрическая пресс-форма с тефлоновым покрытием внутренних стенок диаметром 16 мм. Измерения проводились четырехточечным методом, верхний и нижний пуансоны служили токовыми электродами, а потенциальные электроды были введены через стенку пресс-формы. Более подробно методика измерений описана в работе [14]. Измерения электропроводности в зависимости от пористости смеси проводились непосредственно в процессе прессования.

Теплопроводность. Теплопроводность исходных образцов измерялась с помощью специально сконструированного для этих целей автоматического лямбда-калориметра. Он состоял из двух медных блоков, каждый из которых имел автоматическую адиабатическую теплозащиту. Между блоками зажимался образец в виде диска диаметром 18 мм и высотой 3 ÷ 5 мм, спрессованный из исследуемого порошка или смеси порошков. Образцы насыпной плотности (непрессованные) помещались в тонкостенную керамическую оправку и также

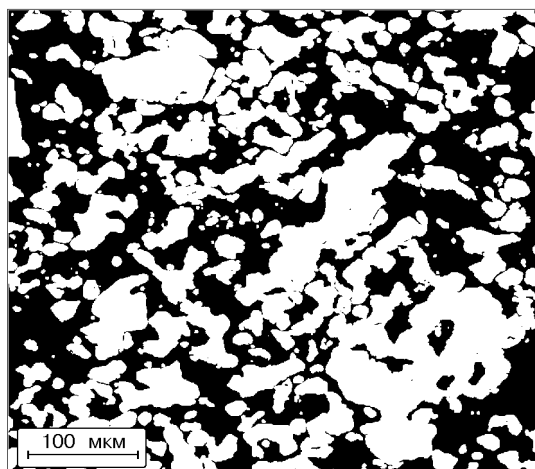


Рис. 1. Микроструктура исходной смеси $Ti + 0,7C$:

пористость 34 %, светлые области — частицы Ti , темные — углерод + поры; увеличение $\times 200$

зажимались между медными блоками. Один из блоков нагревался по линейному закону, скорость нагрева контролировалась компьютером через цифроаналоговый преобразователь. С помощью хромель-копелевых термопар, запрессованных у торцевых поверхностей медных блоков, определялась скорость нагрева каждого блока и разность температур на торцевых поверхностях образца. В отдельном эксперименте определялся поправочный коэффициент, учитывающий контактное термосопротивление на торцевых поверхностях образца. По этим измерениям рассчитывалась теплопроводность образцов. Идея, теория и конструкции лямбда-калориметра подробно описаны в работе [14]. Рабочий диапазон температур калориметра $100 \div 400$ °С. Точность определения теплопроводности 5 %.

Скорость горения. Для изучения зависимости скорости горения от дисперсности металлического реагента прессовались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 19 мм с относительной плотностью 0,55. Образцы устанавливались на подставку из нитрида бора, горение инициировалось сверху нагретой вольфрамовой спиралью и осуществлялось в среде аргона при давлении 1 атм. В некоторых случаях (для образцов состава $Ti + 0,7C$) верхний торец образца фиксировался в кольцевом керамическом упоре, который предотвращал удлинение образцов при горении. Процесс горения снимался видеокамерой, затем с помощью покадрового просмотра и измерения коор-

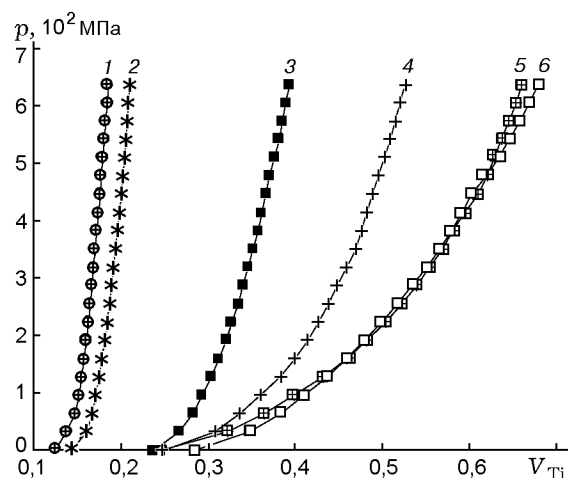


Рис. 2. Давление прессования, необходимое для получения заданной объемной доли титана в пористом образце:

1 — $TiSi_{2,5}$, 2 — $TiSi_2$, 3 — Ti_5Si_3 , 4 — $TiC_{0,7}$ (C — сажа), 5 — $TiC_{0,7}$ (C — графит), 6 — полидисперсный титан ПТС

динат фронта определялась скорость горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

О существовании каркаса металлических частиц. Форма частиц титана марки ПТС сильно отличается от сферической (рис. 1). Это затрудняет определение числа контактов, приходящихся на одну частицу. Качественно характер микроструктуры говорит в пользу существования двух взаимно проникающих каркасов: один — из частиц титана, второй — из частиц углерода и пор. Маловероятным кажется предположение, что каждая частица титана полностью окружена частицами более мелкого неметаллического реагента и не имеет контактов с другими частицами титана. Видно, что контакты между частицами титана точечные. Влияние неметаллического реагента на формирование каркаса из частиц титана можно проследить по кривым прессуемости разных составов, представленных на рис. 2. Видно, что частицы кремния препятствуют плотной упаковке частиц титана: чем выше содержание кремния в смеси $Ti + xSi$, тем более рыхлая упаковка титановых частиц достигается при заданном давлении прессования. Углерод в форме сажи оказывает меньшее сопротивление уплотнению титанового каркаса, а графит практически не влияет на уплотнение титана, и кривая прессуемости для смеси Ti +графит практически совпадает с кривой прессуемости чистого

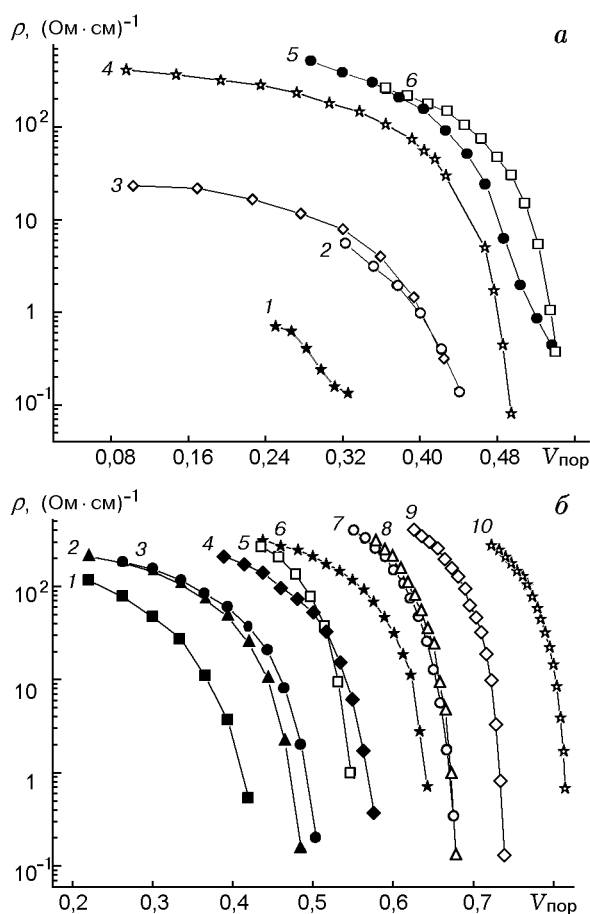


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от пористости:

a — для различных смесей: 1 — $TiSi_{2,5}$, 2 — $TiSi_2$, 3 — $TiSi_{1,5}$, 4 — полидисперсный порошок ПТС, 5 — $TiC_{0,7}$, 6 — Ti_5Si_3 ; *б* — для различных фракций порошка ПТС: 1 — Ti_5Si_3 ($d_{Ti} = 20 \div 25$ мкм), 2 — Ti_5Si_3 ($d_{Ti} = 71 \div 80$ мкм), 3 — Ti_5Si_3 ($d_{Ti} = 25 \div 63$ мкм), 4 — Ti_5Si_3 ($d_{Ti} = 80 \div 125$ мкм), 5 — Ti ($d_{Ti} = 20 \div 25$ мкм), 6 — Ti_5Si_3 ($d_{Ti} > 160$ мкм), 7 — Ti ($d_{Ti} = 25 \div 63$ мкм), 8 — Ti ($d_{Ti} = 71 \div 80$ мкм), 9 — Ti ($d_{Ti} = 80 \div 125$ мкм), 10 — Ti ($d_{Ti} > 160$ мкм)

титана. Можно предположить, что при уплотнении смеси частицы кремния застревают в местах контакта частиц титана, препятствуя их более плотной укладке. Мелкие частицы сажи гораздо легче вытесняются в поры титанового скелета, а частицы графита, обладая свойствами твердой смазки, практически никогда не бывают «зажаты» между металлическими частицами, так как легко выскальзывают из межчастичных зазоров.

Существование непрерывных цепочек (перколяционных кластеров) из электропроводных частиц титана подтверждается зависимостями электропроводности смесей от

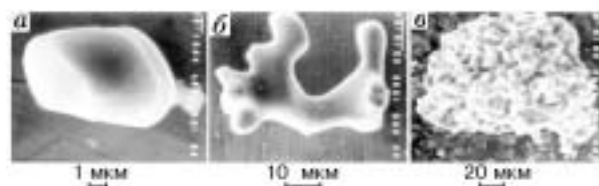


Рис. 4. Форма частиц различных фракций порошка титана ПТС:

a — $d < 20$ мкм, *б* — $d = 25 \div 63$ мкм, *в* — $d = 125 \div 160$ мкм

пористости, которые приведены на рис. 3, *a*. Видно, что присутствие умеренного количества второго реагента ($28 \div 41$ % по объему) не только не уменьшает, но даже несколько увеличивает электропроводность смеси по сравнению с чистым титаном. Поскольку удельное электросопротивление графита в $15 \div 20$ раз выше, чем у титана, а кремний вообще не является проводником, увеличение электропроводности смеси логично объяснить тем, что второй реагент каким-то образом способствует более плотному контакту между частицами титана. С повышением доли частиц кремния электропроводность смесей резко падает, что свидетельствует об уменьшении связности титанового каркаса. Для состава $Ti + 2,5Si$ проводимость исчезает уже при пористости ≈ 35 %, а для состава $Ti + 2Si$ — при пористости 45 %. По-видимому, в этих случаях происходит переход от каркасной к глобулярной структуре среды, когда каждая частица металла окружена частицами неметалла.

Оказалось, что электропроводность очень сильно зависит от размера частиц. На рис. 3, *б* показаны кривые электропроводности для разных фракций титана. Как можно заметить, общая тенденция состоит в том, что электропроводность крупной фракции титана выше, чем мелкой. Эта закономерность наблюдается как для чистого титана, так и для смеси с кремнием. По-видимому, объяснение этому эффекту надо искать в форме частиц и повышенном электросопротивлении межчастичных контактов. На рис. 4 показаны частицы разных фракций титана. Мелкие частицы имеют округлую форму, близкую к сферической, для частиц средних фракций характерна более «разветвленная» форма, а самые крупные фракции представлены конгломератами средних и мелких частиц. Логично предположить, что при

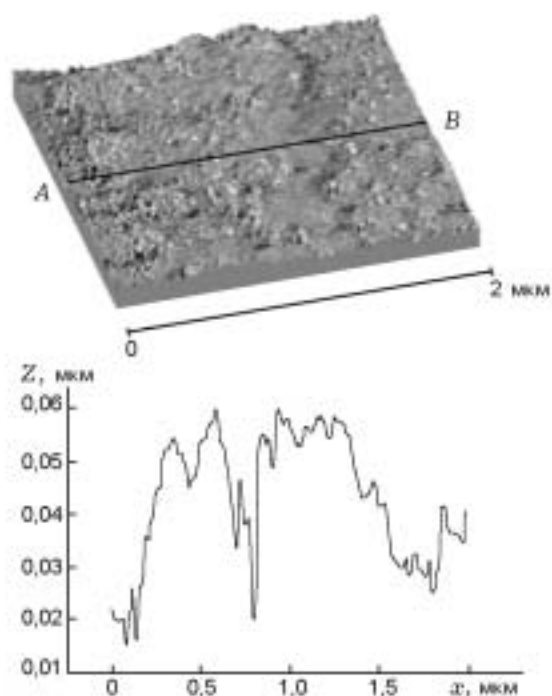


Рис. 5. Рельеф поверхности частицы титана по линии *AB*

Таблица 2
Результаты измерений теплопроводности
для состава $\text{TiC}_{0,7}$

$\rho_{\text{отн}}$	λ , Вт/(К·м)		
	в вакууме	в воздухе	в гелии
0,49	0,34	0,627	1,24
0,63	0,58	0,995	1,3

одной и той же пористости более разветвленные частицы образуют больше контактов между собой, т. е. более связный скелет. Как видно из рис. 3, б, это предположение хорошо согласуется с данными по электропроводности. С другой стороны, при возрастании размера частиц уменьшается число межчастичных контактов на единицу длины образца. Если контакт имеет низкую электропроводность, это также может приводить к полученной зависимости эффективной электропроводности от размера частиц.

О свойствах межчастичных контактов. Делать выводы о качестве контакта между частицами можно на основании исследований шероховатости поверхности частиц титана с помощью атомного сканирующего туннельного микроскопа. На рис. 5 показан рельеф поверх-

ности частицы титана. Видно, что вследствие сильной микрошероховатости поверхности соприкосновение частиц в отсутствие сильного сжатия возможно по площадкам, размер которых не превышает 100 нм. Вне этих участков контакта образуется зазор шириной $40 \div 50$ нм. Так как прохождение электрического тока возможно только в местах прямого соприкосновения металлических частиц, а площадь таких контактов чрезвычайно мала, электропроводность контакта намного ниже, чем электропроводность титана (вероятно, определенную роль играет и наличие пленок оксида и адсорбированных веществ на поверхности частиц). Как легко подсчитать на основе данных рис. 3, отношение электропроводности порошковых образцов к электропроводности титана меняется от $2 \cdot 10^{-6}$ при плотности, близкой к насыпной, до $2 \cdot 10^{-2}$ в плотнопрессованных образцах. Однако передача тепла между частицами может происходить как через прямой контакт металлов, так и через газовый зазор. Оценить роль каждого из этих путей теплопередачи можно на основе данных об эффективной теплопроводности исходных смесей, измеренных в различных средах и представленных в табл. 2. Эффективная теплопроводность смесей в вакууме оказалась намного ниже, чем в воздухе или в гелии. Теплопроводность титана равна $21,9$ Вт/(К·м), воздуха при нормальных условиях — $0,026$ Вт/(К·м), гелия — $0,152$ Вт/(К·м). Следовательно, повышение теплопроводности в $2 \div 3$ раза в среде воздуха и гелия по сравнению с вакуумом нельзя объяснить просто теплопроводностью газа в порах. По-видимому, здесь играет роль увеличение теплопроводности контактов за счет того, что тепло начинает переноситься через нанозазор, и эффективная площадь контакта резко возрастает. Из данных табл. 2 видно, что теплопроводность по твердой фазе (в вакууме) примерно в $40 \div 60$ раз ниже, чем у титана, а передача тепла за счет теплопроводности через воздушный зазор между частицами сводит это различие к 20-кратному. В любом случае можно заключить, что теплопроводность контакта намного меньше теплопроводности самой частицы.

О влиянии микроструктуры на скорость горения. Зависимость скорости горения образцов от дисперсности титана для составов $\text{TiC}_{0,7}$ и Ti_5Si_3 представлена на рис. 6. Поскольку пресуемость порошка разных фракций различна,

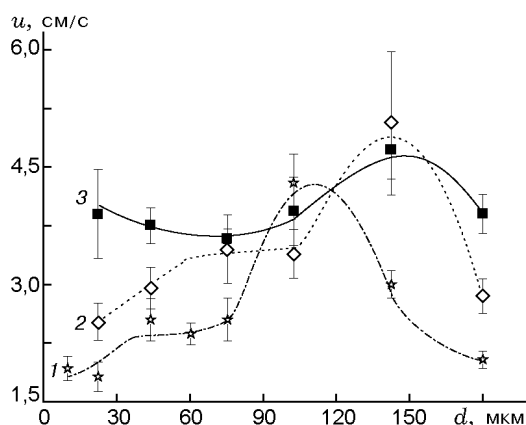


Рис. 6. Зависимость скорости горения от размера частиц титана:

1 — Ti_5Si_3 , 2 — $TiC_{0,7}$, 3 — $TiC_{0,7}$ переменной плотности (давление прессования образцов постоянно)

образцы прессовались до строго заданной плотности (при этом давление прессования было больше для крупных фракций). Обнаружена аномальная зависимость скорости от размера частиц в диапазоне до ≈ 100 мкм: скорость растет с увеличением размера частиц (кривые 1, 2). При одинаковом давлении прессования образцов скорость слабо зависит от размера частиц титана в указанном диапазоне (кривая 3). Когда размер частиц превышает 100 мкм, скорость начинает уменьшаться, по-видимому, из-за замедления экзотермической реакции. Сопоставление кривых 1, 2 на рис. 6 с данными рис. 3 показывает хорошую корреляцию в диапазоне размеров частиц до 100 мкм. Чем выше электропроводность смеси, т. е. чем больше контактов образуют частицы титана, тем выше скорость горения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов показывают, что микроструктура исходной смеси, в особенности существование или отсутствие металлического каркаса, оказывает сильное влияние на безгазовое горение. Поскольку формирование каркаса зависит от формы частиц, логично ожидать, что смеси с одинаковым составом, пористостью и средним размером частиц, но различающиеся формой частиц, будут проявлять разные закономерности горения. Это позволяет понять, почему зачастую данные о скорости горения одного и того же состава различаются в несколько раз (см., например, [18, 19]).

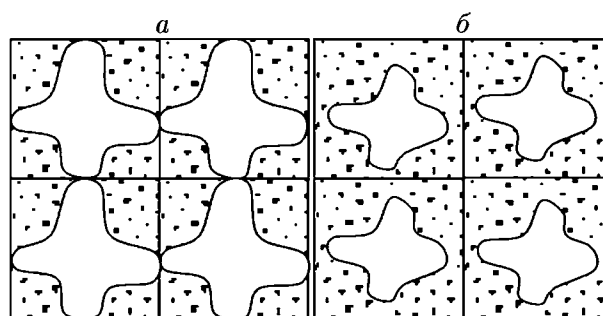


Рис. 7. Микроструктурные схемы реакционных ячеек:

а — наличие каркаса из частиц металла, б — отсутствие такого каркаса

Форма частиц и их способность образовывать непрерывный каркас является одним из «скрытых» факторов, которые редко учитываются в экспериментальных и технологических работах. Учет этого скрытого фактора позволяет не только улучшить воспроизводимость результатов, но и объяснить некоторые экспериментальные факты, не укладывающиеся в рамки традиционной теории безгазового горения. Например, теория предполагает однозначную зависимость скорости горения от среднего размера частиц в случае одномодального распределения размеров [20]. В экспериментах же обнаружено, что скорость горения составов $Ti-C-Ni$ [16] и $Ti-BN$ [21] зависит от дисперсности размеров: составы на основе узких фракций горели быстрее, чем на основе полидисперсных порошков. По-видимому, такие эффекты связаны с формой металлических частиц, с количеством и качеством контактов.

Схематичные структуры реакционных ячеек для безгазовых смесей, построенные с учетом полученных результатов, показаны на рис. 7. Форма ячейки выбрана квадратной (в трехмерном варианте — кубической) для того, чтобы микроструктуру всей среды можно было построить путем простой трансляции ячейки. В зависимости от состава и пористости реализуются два предельных случая: все частицы титана имеют контакты со своими ближайшими соседями (см. рис. 7,а); переход от частицы к частице осуществляется через слой мелкодисперсного реагента (см. рис. 7,б). В любом случае тепловое сопротивление переходной области намного превышает тепловое сопротивление самой металлической частицы, поэтому вероятно возникновение микроге-

терогенных (эстафетных) режимов горения. Как показывают полученные результаты, в эксперименте чаще образуется структура с непрерывным каркасом частиц металла (см. рис. 7,а), но при достаточно большой объемной доле неметалла и пор возможна и бескаркасная структура (см. рис. 7,б). Для адекватного описания процесса безгазового горения в таких структурированных средах представляется перспективным применение микрогетерогенных моделей горения [22, 23], учитывающих особенности микроструктуры и локальные изменения теплопроводности в исходных смесях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998.
2. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1992.
3. Рогачев А. С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 38–47.
4. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 2. С. 202–212.
5. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26–32.
6. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 3. С. 33–44.
7. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 3–19.
8. Рашковский С. А. Структура гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 65–74.
9. Рашковский С. А. Роль структуры гетерогенных конденсированных смесей в формировании агломератов // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 65–76.
10. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочная книга. Л.: Энергия, 1974.
11. Hard A. P., Holsinger R. W. Propagation of gasless reactions in solids. 2. Experimental study of exothermic intermetallic reaction rates // Combust. Flame. 1973. V. 21, N 1. P. 77–89.
12. Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 1. С. 98–104.
13. Бутакова Э. А., Струнина А. Г. Теплофизические параметры некоторых термитных и интерметаллических систем // Там же. С. 71–73.
14. Емельянов А. Н., Шкиро В. М., Рогачев А. С., Рубцов В. И. Электросопротивление и теплопроводность порошковых смесей на основе титана для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2002. № 2. С. 67–70.
15. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Мержанов А. Г. Структура превращения при безгазовом горении систем титан — углерод, титан — бор // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425–1428.
16. Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В. Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 6. С. 86–93.
17. Кирдяшкин А. И., Лепаква О. К., Максимов Ю. М., Пак А. Т. Структурные превращения компонентов порошковой смеси в волне безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 6. С. 67–72.
18. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Бинум, 1999.
19. Rice R. W. Review of microstructural aspects of fabricating bodies by self-propagating synthesis // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 6533–6541.
20. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Влияние неоднородности внутренней структуры среды на горение конденсированных смесей реагентов, взаимодействующих через слой продукта // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 6. С. 819–827.
21. Григорян А. Э., Рогачев А. С. Горение титана с неметаллическими нитридами // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 51–56.
22. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
23. Мержанов А. Г., Кришеник П. М., Шкадинский Г. К. Модель поперечного распространения твердого пламени в чередующихся слоях горючего и инертного вещества // Докл. АН. 2001. Т. 380, № 3. С. 323–327.

Поступила в редакцию 1/VII 2003 г.