

ГОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$ В РЕЖИМЕ СВС И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ

В. П. Кобяков, В. Д. Зозуля, М. А. Сичинава, Н. В. Сачкова,
А. Ф. Беликова, Д. Ю. Ковалев

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

Исследовано горение в режиме СВС прессованных исходных заготовок из порошковой стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$. Обнаружено наследование конечным продуктом формы и размеров исходной заготовки. Исследованы особенности состава и структуры конечного продукта, который представляет собой высокопористую композиционную огнеупорную керамику $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Fe}(\text{Ti})$. Предложен механизм фазо- и структурообразования в исследуемой системе.

Ключевые слова: композиционная термитная смесь, СВС, механизм превращений, фазовый состав продуктов, структура.

ВВЕДЕНИЕ

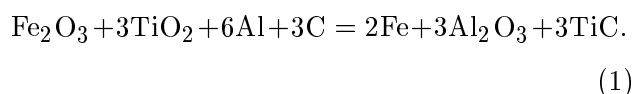
В работе [1] было выполнено термодинамическое исследование горения спрессованных термитных порошковых смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$, модифицированных добавками углерода и диоксида титана. Смеси предназначались для использования в импульсных твердопламенных тепловых источниках для нагрева жидких сред. Исследование выполнялось в широком интервале концентраций исходных компонентов. Показано, что при адиабатической температуре горения, наряду с расплавами железа и оксида алюминия, во всем интервале концентраций должен присутствовать твердый карбид титана. Это обстоятельство представляло значительный интерес, так как открывалась возможность использования процесса горения сравнительно дешевой порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$ не только для генерации тепла, но и для синтеза новых композиционных продуктов.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования горения порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$ стехиометрического состава в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также результаты исследования структуры и фазового состава образующихся продуктов.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА ОБРАЗЦОВ

Основные экспериментальные результаты получены с использованием исходных заго-

товок стехиометрического состава в соответствии с предложенной в [1] суммарной реакцией



Заготовки цилиндрической формы диаметром 28 мм, высотой $35 \div 40$ мм, массой $45 \div 50$ г были спрессованы на гидравлическом прессе при нагрузке 80 МПа. При кажущейся плотности заготовок 1.7 г/см^3 и расчетной плотности материала шихты 3.4 г/см^3 средняя пористость исходных заготовок составляла $\Pi \cong 50 \%$.

Процесс горения во всех случаях проходил в атмосферных условиях. Заготовки устанавливались на керамическую теплоизолирующую подставку как без предварительного зачехления в оболочку, так и при использовании оболочек различного рода. В последнем случае горение осуществлялось в том числе и под давлением. Для инициирования горения использовался искродуговой генератор ГИД-01, обеспечивающий в импульсе мощность дугового разряда $\approx 1 \text{ кДж/с}$. Воспламенительные составы не применялись, исследуемая стехиометрическая смесь поджигалась непосредственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При испытаниях исходных заготовок стехиометрического состава наблюдалось стационарное фронтальное горение со скоростью $8 \div$

12 мм/с без диспергирования продуктов горения. Свободно горящие заготовки (без оболочки) давали огарок — продукт темно-серого цвета в виде столбика с очень мелкими поперечными трещинами, расстояние между которыми составляло менее 1 мм. Размеры конечного продукта отличались от исходной заготовки только длиной. Приведем конкретный пример. Размеры исходной заготовки: диаметр 28.3 мм, длина 37.2 мм. Размеры продукта: диаметр в верхней части 28.5 мм, постепенно увеличивающийся к нижней части до 30.0 мм; длина с одного бока изменилась до 64 мм, с другого — до 67 мм. По-видимому, существенное увеличение длины огарка обусловлено образованием в процессе свободного горения исходной заготовки системы поперечных трещин.

В качестве материала оболочек использовались стальные трубы, а также трубы из кварцевого стекла. Внутренний диаметр стальных труб 29 мм, толщина стенок 1 мм. Спрессованные образцы помещались внутрь оболочки, горение инициировали точно так же, как и в случае экспериментов без оболочек. Для экспериментов, в которых горение образцов должно было проходить под прессом, в заготовку, помещенную в оболочку, предварительно сверху и снизу вставлялись теплоизолирующие прокладки из асбестового картона. В пространстве оболочки над заготовкой находился стальной стержень, служивший пуансоном. Сборка устанавливалась на ручном винтовом прессе, слегка поджималась. Электродная пара от генератора ГИД-01 вводилась внутрь оболочки через отверстие в боковой стенке и помещалась непосредственно на торце заготовки. Сразу после прохождения волны горения через всю заготовку раскаленный продукт поджимался прессом. Извлеченный из оболочки продукт имел правильную цилиндрическую форму, трещины на его поверхности практически были не видны.

При использовании кварцевых труб шихта засыпалась и утрамбовывалась непосредственно в оболочке. В этом случае также получался продукт правильной цилиндрической формы, без трещин. На рис. 1 представлена фотография продукта (его уже можно назвать изделием), полученного в результате сгорания исходной заготовки, сформированной в зазоре между двумя коаксиальными кварцевыми трубами. Размеры изделия видны на рис. 1. Наружная поверхность полученных таким способом изде-

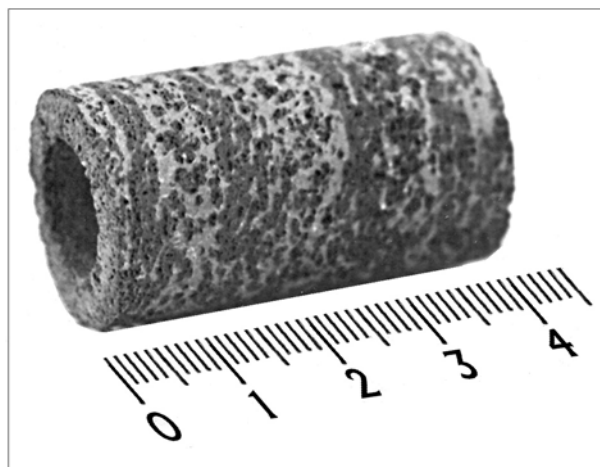


Рис. 1. Общий вид изделия из композиционной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Fe}(\text{Ti})$

лий обычно покрыта налетом диоксида кремния. Кажущаяся плотность продукта, представленного на рис. 1, 1.74 г/см^3 . Часть продукта была измельчена в порошок для измерения пикнометрической плотности, которая составила 4.6 г/см^3 . Таким образом, пористость изделия оказалась равной $\Pi = 62 \%$, что заметно выше, чем у исходных заготовок.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ

Микроструктурные исследования были выполнены с помощью микроскопа Neophot 30. Микротвердость измеряли прибором ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.49 Н. Растровые изображения поверхности образцов в отраженных электронах, а также результаты элементного анализа поверхности получены на микрозонде Superprobe 733. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Съёмка проходила с применением $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. При расшифровке рентгенограмм использовался банк данных Power Diffraction File (PDF-2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микроструктурный анализ продуктов горения стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al--C}$ показал, что конечный продукт получается пористым, независимо от того, проводилось ли горение заготовки в оболочке, без оболочки или под прессом. Образования текстур структурных компонентов не замечено. В качестве

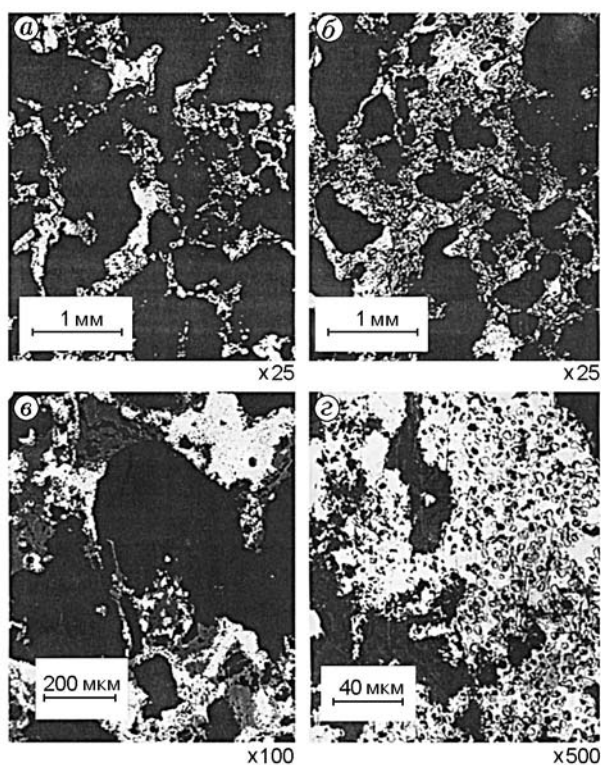


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$:

a, в, г — горение шашки в оболочке без герметизации, *б* — горение образца в оболочке под прессом

подтверждающего примера на рис. 2, *a, б* представлены фотографии микроструктуры конечных продуктов. Видно, что в обоих случаях полученный пенообразный продукт является весьма грубопористым, а общий характер микроструктуры практически одинаков.

На всех микрофотографиях рис. 2, особенно при более высоких увеличениях (рис. 2, *в, г*), хорошо видны три фазовые составляющие, находящиеся в тесном контакте и хорошо распределенные друг в друге. По данным РФА порошков, приготовленных из продуктов горения (в качестве примера на рис. 3 представлена типичная дифрактограмма), основными компонентами фазового состава продуктов горения являются оксид алюминия в корундовой модификации, карбид титана и железо. Расчет параметра решетки карбидной фазы показал, что в данных условиях синтеза образуется нестехиометрический карбид титана. В образцах, полученных в разных экспериментах, а также в пробах, взятых из разных частей одного образца, стехиометрический состав карбида титана

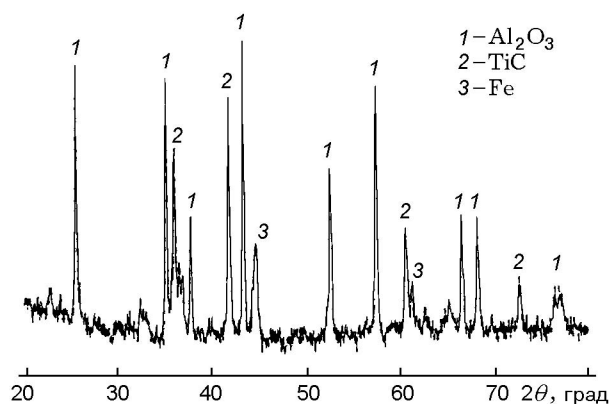


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов горения композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$

изменялся в широких пределах, от $\text{TiC}_{0.8}$ до $\text{TiC}_{0.5}$. Установлено, что дифракционные рефлексы железа смещены в сторону малых углов, что свидетельствует об увеличении параметра решетки, которое связано с образованием твердого раствора титана в железе с переменной концентрацией титана (3 ÷ 16 мас. %).

Результаты измерения микротвердости отдельных составляющих микроструктуры образцов на рис. 2 позволили заключить, что светлая фаза наиболее близка по твердости к металлической. В то же время твердость этой фазы заметно отличается от твердости не только чистого железа ($H_\mu \approx 0.6$ ГПа [2]), но и закаленных высокоуглеродистых сталей ($H_\mu \approx 2.0$ ГПа [2]), а также железотитановых сплавов ($H_\mu \approx 3.0$ ГПа [2]). В связи с этим следует обратить внимание на то, что в подавляющем большинстве случаев объем областей металлической фазы (см. рис. 2) плотно заселен включениями, предположительно, карбида титана (табличные значения микротвердости нестехиометрического карбида титана $H_\mu = 20 \div 30$ ГПа [3]). Средняя микротвердость областей металлической фазы с карбидными выделениями 6.0 ГПа. На небольших участках этих областей, где видимые выделения отсутствуют, средняя микротвердость 4.5 ГПа. Это позволяет предполагать, что на таких участках при увеличениях светового микроскопа высокодисперсные выделения карбидной фазы, по видимому, не видны.

Средняя микротвердость темно-серой фазы конечных продуктов, приведенных на рис. 2, составляет 21 ГПа, что соответствует корун-

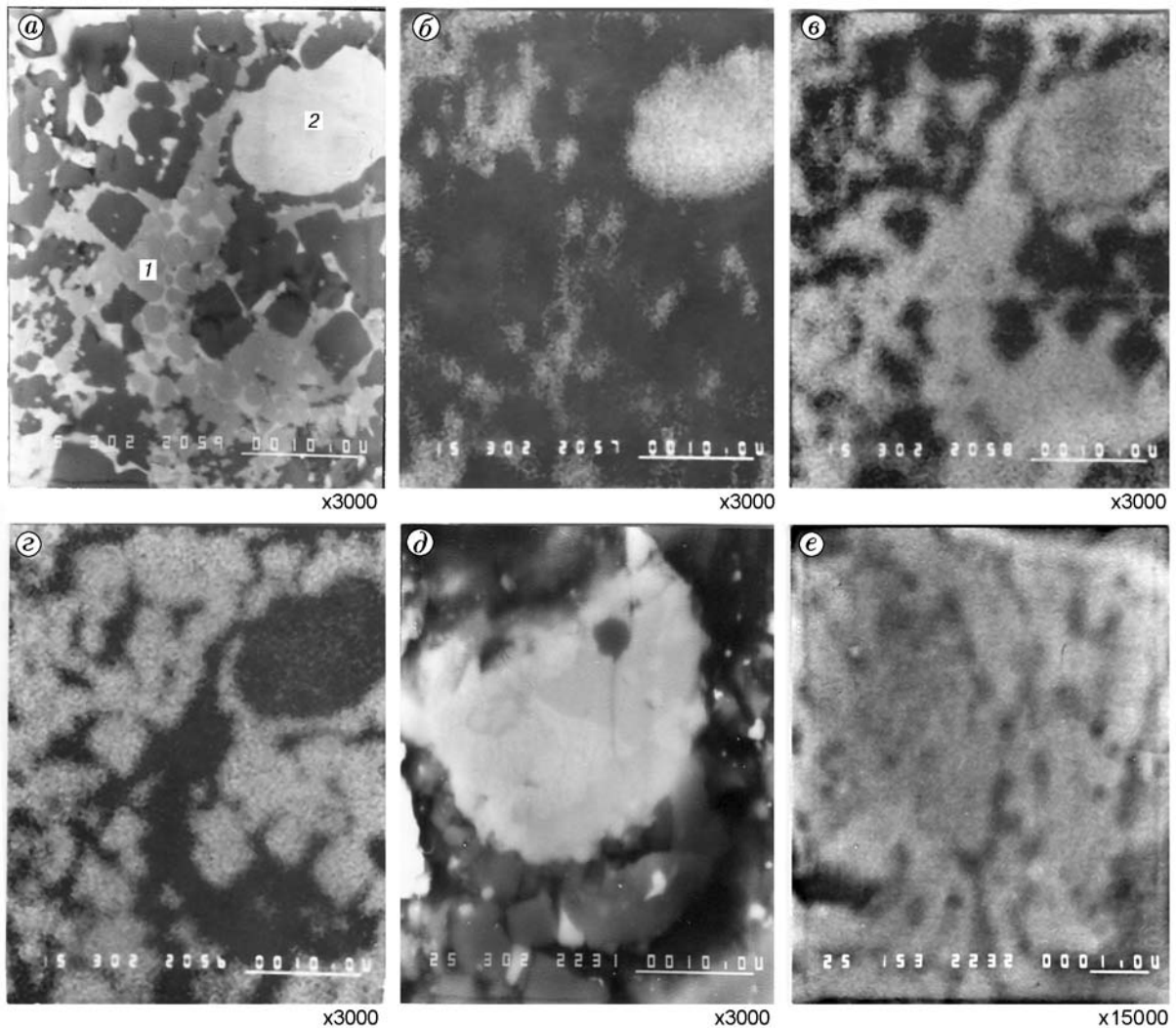


Рис. 4. Результаты микрозондового исследования продуктов горения композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al-C}$:

a — растровое электронное изображение фиксированного участка образца, 1, 2 — металлические области двух типов; *b-g* — снимки того же участка в характеристическом $\text{Fe } K_\alpha$ -излучении (*b*), $\text{Ti } K_\alpha$ -излучении (*в*) и $\text{Al } K_\alpha$ -излучении (*г*); *d, e* — растровое электронное изображение области типа 2 на другом участке при различных увеличениях

ду [4].

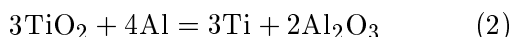
На рис. 4 представлены результаты микрозондового исследования. Съемка одного и того же микроучастка образца проводилась в отраженных электронах (рис. 4, *a*), а также в характеристических рентгеновских излучениях $\text{Fe } K_\alpha$ (рис. 4, *b*), $\text{Ti } K_\alpha$ (рис. 4, *в*), $\text{Al } K_\alpha$ (рис. 4, *г*). На исследуемом участке хорошо видны три тесно контактирующие фазы. Сопоставление электронного растрового изображения поверхности образца на рис. 4, *a* со снимками в характеристических рентгеновских излу-

чениях показывает, что самая светлая фаза — это сплав на основе железа, в котором в значительных количествах присутствует титан, но практически полностью отсутствует алюминий. Хорошо различимые светло-серые выделения внутри области 1 — титансодержащая фаза. Сканирование поверхности образца электронным зондом показало, что дисперсность этих выделений на разных участках изменяется в интервале $0.01 \div 0.20$ мкм. В пределах этой фазы нет ни железа, ни алюминия. Сопоставление данных рис. 4 с результатами микрострук-

турных исследований и РФА (см. рис. 2, 3) позволяет с большой степенью уверенности полагать, что это выделения карбида титана, причем карбидная фаза, как это следует из данных РФА, является нестехиометрической. Следует отметить, что выделения в «металлических» областях 1 и 2 на рис. 4,а существенно различаются по дисперсности. В области 2 выделения почти не видны при увеличении $\times 3000$, хотя на рис. 4,а и 4,д внутри областей 2 можно рассмотреть некие «туманности». В то же время по данным рис. 4,б,в в областях 2 в значительных количествах присутствует не только железо, но и титан. На рис. 4,е при увеличении $\times 15000$ область типа 2 показана в другом месте образца (для сравнения на рис. 4,д эта же область показана при увеличении $\times 3000$). На рис. 4,е видно, что «туманности» в области 2 представляют собой колонии зародышей выделений. Сканирование значительного числа областей типа 2 на разных участках образца позволило заключить, что на них также существует определенное распределение зародышей по размерам. Следует заметить, что количество областей типа 2 сравнительно невелико, а основной объем образца приходится на области типа 1, в тесном контакте с которыми распределена корундовая фаза. Последняя представляет собой темно-серые, в большинстве случаев хорошо ограниченные ромбовидные кристаллы.

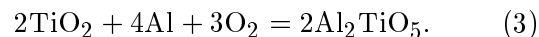
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из представленных выше результатов, в том числе из данных РФА, «металлические» области в продуктах горения состоят из железотитанового сплава с переменным содержанием титана. Вместе с тем известно, что с термодинамической точки зрения диоксид титана восстанавливается алюминием только до монооксида [5]. Однако направление реакции



может быть сдвинуто вправо, если тем или иным способом связывать восстанавливаемый титан. В [5] такой сдвиг осуществлялся за счет введения в систему избыточного алюминия, что способствовало образованию титано-алюминиевых сплавов. Достаточно энергично, со значительным выделением тепла и в режиме

самораспространения реакция (2) идет в воздушной среде [6]. По нашим данным в этом случае продуктом является двойной оксид титана и алюминия, т. е.

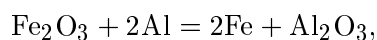


В [1] было показано, что параллельное протекание реакций (1) и (2) с образованием железотитановых сплавов также позволяет сдвинуть реакцию (2) вправо. Кроме того, введение углерода в соответствии с суммарной реакцией (1) дополнительно связывает титан в карбидную фазу и делает реакцию (1) еще более энергетически выгодной.

Таким образом, можно считать закономерным присутствие железотитанового сплава в продуктах горения исследуемой системы. С другой стороны, известно, что титан хорошо растворяется в расплаве железа, при этом температура кристаллизации расплава понижается [7]. Однако при комнатной температуре взаимные равновесные растворимости железа и титана невелики. Железо практически не растворяется в α -титане, а растворимость титана в α -железе составляет 0.03 мас. % [7]. Вместе с тем в [8] указано, что, применяя закалку, можно довести содержание титана в α -железе до 9 мас. %. Это качественно согласуется с данными [7] по параметру решетки твердого раствора титана в α -железе, из которых следует, что параметр решетки растет, вплоть до содержания титана в цитируемом случае ≈ 2 мас. %. Таким образом, концентрация титана в «металлических» областях может быть различной. Следует указать, что согласно фазовой диаграмме системы Fe–Ti [9] минимальная температура кристаллизации расплава соответствует эвтектической температуре 1562 К, при которой из железотитанового расплава кристаллизуется эвтектика на основе интерметаллида TiFe_2 и α -железа. Таким образом, в зависимости от условий синтеза и охлаждения железотитанового сплава, в нашем случае — в зависимости от условий синтеза и охлаждения огарка, в «металлических» областях могут содержаться твердые растворы титана в железе и интерметаллид TiFe_2 . Однако данные РФА (см. рис. 3) и результаты микросондового исследования (см. рис. 4) не показали присутствия фазы TiFe_2 . Это могло бы быть следствием быстрой закалки, но в условиях наших экспериментов продукт реакции принудительно не охлаждался.

В связи со сказанным следует обратить внимание на присутствие карбидной фазы в продуктах горения нашей системы. Микроструктурные и микронзондовые исследования (см. рис. 2, 4) показали, что выделения карбида титана присутствуют только в объеме «металлических» областей. На электронной микрофотографии рис. 4,а очень хорошо видно, что эти выделения плотно заселяют «металлическую» область 1, так что железотитановая матрица выглядит как сетка прослоек, разделяющих карбидные выделения. Это видно также на снимках в характеристических излучениях железа и титана (соответственно рис. 4,б и 4,в). В «металлических» областях типа 2 карбидные выделения наблюдаются при большом увеличении в виде зародышей. Заметим, что различие дисперсностей карбидных выделений, обнаруженное при микронзондовом исследовании, возможно связано с различием локальных значений температуры во фронте горения.

Поскольку карбидные выделения локализованы только внутри «металлических» областей, можно полагать, что они «генетически» связаны с этими областями. Следует заметить, что приведенная выше реакция (1) является суммарной и не дает представления о стадийности процесса горения рассматриваемой системы. Можно предложить следующую вероятную схему процесса. По данным [1] скорость горения стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al--C}$ в $1.5 \div 2$ раза ниже скорости горения «классического» железоалюминиевого термита в одинаковых условиях. В нашем случае можно полагать, что в исследуемой смеси наиболее быстрой стадией является термитная реакция



ответственная за появление в системе расплава железа. По данным [1] адиабатическая температура горения исследуемой композиционной смеси составляет 2850 К, а фактическая, в условиях интенсивных теплопотерь, оценивается как $2100 \div 2300$ К в зависимости от конкретной ситуации.

Последующие стадии процесса проходят в образовавшейся «железной ванне». Известно [7], что при указанных фактических температурах в расплаве железа растворяется до 6 мас. % углерода. Параллельно, как сказано выше, идет растворение титана в расплаве. Появление титана в расплаве углерода (в соответ-

ствии с фазовой диаграммой системы Ti–C [9]) приводит к образованию твердых выделений нестехиометрического карбида титана. Первые кристаллы TiC_x образуются в расплаве уже при содержании углерода $1 \div 2$ мас. % и температурах ниже 2000 К. По мере повышения концентрации углерода кристаллизация нестехиометрического TiC_x начинается при все более высоких температурах. Так, при содержании углерода 6 мас. % карбидная фаза выпадает при температуре ≈ 2600 К, и так до температуры 3423 К (точка плавления — кристаллизации стехиометрического TiC). В соответствии с температурными различиями в условиях кристаллизации карбидной фазы должны изменяться и, как мы видели, изменяются дисперсность образующихся зародышей и скорость роста кристаллов. При этом, как уже отмечалось, преимущественные размеры выделений соответствуют, по-видимому, преимущественным локальным значениям температуры во фронте горения.

Растворимость углерода в железе относительно невелика, но, поскольку он тут же связывается в карбид, равновесие процесса сдвигается в сторону растворения углерода. Образование карбидной фазы, которая связывает титан при температурах, развивающихся в процессе горения исследуемой смеси, является, по-видимому, причиной отсутствия интерметаллида TiFe_2 в продуктах горения.

Этот анализ и наши экспериментальные данные в целом неплохо согласуются с результатами исследования тройной диаграммы состояния системы Fe–Ti–C [10]. В «железном» углу тройной диаграммы, представленной в [10], проведены «линии двойного насыщения», согласно которым идет кристаллизация расплава. Наиболее близка к нашим условиям кривая III (согласно обозначениям в [10]), отражающая кристаллизацию в интервалах концентраций титана $2.6 \div 14.6$ мас. % и углерода $1.1 \div 2.0$ мас. %. Согласно этой кривой идет кристаллизация состава $\text{TiC} + \alpha\text{-Fe}$, в отличие от других концентрационных соотношений, когда кристаллизуются $\text{TiFe}_2 + \alpha\text{-Fe}$ либо $\text{TiFe}_2 + \text{TiC}$. Из этих данных также следует, что в случае, когда процесс соответствует кривой III, температура начала кристаллизации находится ниже точки плавления железа (1812 К).

Заметим, что в зоне горения в какой-то момент времени, по-видимому, все же существуют температуры несколько выше 2300 К. Об

этом свидетельствует отмеченный во введении факт плавления горячей без оболочки исходной заготовки из порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al}$, сопровождающийся образованием бесформенной лепешки, не дифференцированной на слиток и шлак, как в случае «классического» термита. Это означает, что самый тугоплавкий компонент продуктов горения этой смеси — оксид алюминия — находится в расплавленном ($T_{\text{пл}} = 2327 \text{ K}$), хотя и очень вязком состоянии. Следует также указать, что в случае композиционного термита, в отличие от «классического», образуется не расплав железа, а расплав железотитанового сплава, вязкость которого существенно выше.

Введение углерода в систему приводит к тому, что образующийся продукт горения «держит» форму исходной заготовки, несмотря на то, что указанная выше температура горения этой системы выше температуры горения системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al}$. Поскольку при введении углерода в систему, как мы видели, образуется тугоплавкий карбид титана, надо полагать, что именно он является каркасообразующим компонентом, обеспечивающим консолидацию продукта горения в геометрических границах исходной заготовки при наличии всех других компонентов в вязком расплавленном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование горения в воздушной среде в режиме СВС композиционной стехиометрической термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al--C}$ показало, что процесс проходит достаточно спокойно, без диспергирования исходных и конечных продуктов. Синтезированный материал сохраняет в общих чертах форму исходной заготовки. Этот материал включает три фазы, равномерно распределенные между собой: корунд, нестехиометрический карбид титана и твердый раствор на основе железа с переменной концентрацией титана. При этом карбидная фаза в виде твердых дисперсных выделений плотно заселяет объем «металлических» областей. При температуре горения только эта тугоплавкая фаза находится в твердом состоянии. По-видимому, она образует каркас, консолидирующий продукты горения в пределах первоначального объема исходной заготовки. Предложен вероятный механизм образования такой структуры.

Продукт синтеза представляет несомнен-

ный интерес как высокопористый композиционный материал (пористость более 60 %), который, судя по составу и структуре, должен обладать хорошими теплоизолирующими и огнеупорными свойствами. Он может также использоваться в качестве грубопористой фильтрующей среды с высокой проницаемостью. Весьма важной особенностью технологии является возможность формировать в процессе горения не просто материал, а сразу готовые изделия или слои. Не менее важны предельная простота и дешевизна технологии: дешевое сырье, внепечной процесс на воздухе фактически без энергетических затрат, отсутствие какого-либо специализированного оборудования (требуется только стандартное размольное и смесительное оборудование для подготовки шихты).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кобяков В. П.** Композиционные термитные системы с оксидом титана // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 12. С. 34–39.
2. **Механические свойства металлов и сплавов:** Справочник / Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко и др. Киев: Наук. думка, 1986.
3. **Андреевский Р. А., Спивак И. И.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочник. Челябинск: Металлургия, 1989.
4. **Физико-химические свойства окислов:** Справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. М.: Металлургия, 1978.
5. **Мурач Н. Н., Мусиенко В. Т.** Аллюминотермия титана. М.: ЦНИИцветмет, 1958.
6. **Черненко Е. В., Афанасьева Л. Ф., Лебедева В. А., Розенбанд В. И.** Воспламеняемость смесей окислов металлов с алюминием // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 6. С. 3–11.
7. **Вол А. Е.** Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2.
8. **Шанк Ф. А.** Структуры двойных сплавов. Второе дополнение. М.: Металлургия, 1973.
9. **Эллиот Р. П.** Структуры двойных сплавов. Первое дополнение. М.: Металлургия, 1970. Т. 1.
10. **Jellinghaus W.** Beitrage zum Dreistoffsystem Eisen — Titan — Kohlenstoff und zur Verbindung Fe_2Ti // Arch. Eisenhüttenwes. 1969. Bd 40, H. 10. S. 843–850; цит. по: Алисова С. П., Будберг П. Б. Диаграммы состояния металлических систем — 1969. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. 15.

Поступила в редакцию 6/VII 2004 г.