

В.Ю. СТЕЦЕНКО, канд. техн. наук
(ИТМ НАНБ)

МЕХАНИЗМЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ НА МОДИФИЦИРОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СПЛАВОВ

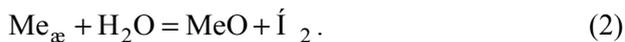
Основными компонентами атмосферы, которые химически активны по отношению к расплавам, являются азот, кислород, и пары воды. Известно, что в присутствии водорода и кислорода молекулярный азот слабо взаимодействует с жидкими металлами [1]. Это происходит по следующим причинам:

– свободные энергии образования нитридов металлов больше соответствующих величин для их оксидов [2, 3];

– молекулярный азот имеет высокую энергию диссоциации, которая равна сумме аналогичных значений для водорода и кислорода [4];

– азот имеет низкую адсорбционную активность, по которой он уступает водороду и кислороду [5].

Поэтому основными атмосферными газами, активно воздействующими на расплавы, являются кислород и пары воды (H₂O) [2]. При их взаимодействии с жидкими металлами могут протекать следующие реакции:



Обозначим свободные энергии реакций (1) и (2) соответственно ΔG_1 и ΔG_2 . Вычтя из уравнения (1) уравнение (2) получим:



Свободная энергия этой реакции $\Delta G_3 = -251 + 0,057T$ кДж/моль [6]. При этом $\Delta G_1 < 0$ и $\Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$ для всех жидких металлов [1, 2]. Следовательно, атмосферный молекулярный кислород будет в основном расходоваться на образование оксидов металлов. Окисление поверхности расплава по реакции (1) по сравнению с (2) будет предпочтительно еще потому, что парциальное давление O_2 значительно (на порядок) превышает аналогичную величину для паров воды. Поэтому запишем:



Поскольку водород и кислород находятся в жидких металлах преимущественно в атомарном состоянии [1], эти газы попадают в расплавы, проходя стадии диссоциации и адсорбции жидкими металлами [7]. Тогда реакция (4) должна проходить в несколько этапов (реакций):



где $O_{\text{адс}}$ и $H_{\text{адс}}$ – адсорбированные расплавом атомы кислорода и водорода.

После адсорбции атомы кислорода и водорода свободно диффундируют в расплав. Свободная энергия реакции (4) G_4 равна сумме свободных энергий реакций (5)–(8): ΔG_5 , ΔG_6 , ΔG_7 , и ΔG_8 . При взаимодействии $Fe_{\text{ж}}$ при $T = 1811$ К с атмосферой: $\Delta G_5 = -0,5\Delta G_3 = 84$ кДж/моль, $\Delta G_6 = 435$ кДж/моль, $\Delta G_7 = -347$ кДж/моль, $\Delta G_8 = -268$ кДж/моль [4]. Следовательно, для $Fe_{\text{ж}}$ $\Delta G_4 = -96$ кДж/моль. Это означает, что кислород и водород паров воды будут растворяться в расплавах железа и его сплавах, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

При взаимодействии $\text{Cr}_ж$ при $T = 2176 \text{ К}$ с атмосферой: $\Delta G_5 = -0,5\Delta G_3 = 67 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_6 = 435 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_7 = -640 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_8 = -188 \text{ кДж/моль}$ [4]. Следовательно, для $\text{Cr}_ж$ $\Delta G_4 = -326 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что кислород и водород паров воды будет более активно растворяться в расплавах хрома и его сплавах, чем в жидких железе и его сплавах.

Поскольку ΔG_4 в значительной мере определяется адсорбцией атомов кислорода к металлам, то можно считать, что чем меньше ΔG_7 , тем более эффективно будет проходить реакция (4). Адсорбция атомов кислорода металлом тем больше, чем меньше величина свободной энергии образования оксида. Поэтому расплавы алюминиевых сплавов могут сорбировать из атмосферы большое количество кислорода и водорода, особенно при повышении температуры. При их концентрациях в жидком металле выше пределов растворимости водород дегазируется, а кислород образует оксид Al_2O_3 . Больше всего его содержится, как и водорода, в жидких алюминиевых сплавах. Поэтому в них, из-за относительно низкого предела растворимости, кислород в основном находится в виде оксидов. Содержание кислорода и водорода в расплавах будет зависеть от константы равновесия K_p реакции (4):

$$K_\delta = \frac{[\text{H}]^2 \cdot [\text{O}]}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление паров воды в атмосфере. Константа K_p зависит в основном от температуры. При $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ справедливо следующее условие:

$$[\text{H}]^2 \cdot [\text{O}] = \text{const}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что водород служит раскислителем расплава, а кислород – его дегазатором от водорода. Содержание кислорода и водорода в жидких металлах также будет определяться пропускной способностью поверхностных оксидных пленок в от-

ношении H_2O . Чем рыхлее оксид, меньше его плотность по сравнению с расплавом, тем больше водорода и кислорода попадут в жидкий металл. Количество растворенных в расплаве водорода и кислорода будут зависеть и от вида и концентрации неметаллических включений (НМВ) и интерметаллидов. Они могут растворять и адсорбировать атомы кислорода и (или) водорода, уменьшая их концентрацию в расплаве [8, 9]. Чем дисперснее НМВ и интерметаллиды, тем выше их газопоглощающая и адсорбирующая способности.

Растворенный кислород в расплавах является поверхностно активным элементом. Он адсорбируется нанокристаллами фаз и препятствует образованию центров кристаллизации кристаллов, уменьшая их количество. Это способствует получению крупнокристаллической структуры сплава. В жидком чугуна выше температуры ликвидуса присутствуют недорастворившиеся частицы графита [10]. Блокируя графитные центры кристаллизации, адсорбированный кислород способствует получению отливок с отбеленной микроструктурой. Графитизирующие модификаторы являются активными раскислителями. Они значительно снижают концентрацию растворенного, а, следовательно, и адсорбированного кислорода, оказывающего большое влияние на рост дендритных кристаллов графита при затвердевании отливок из чугуна [11]. С повышением температуры концентрация растворенного кислорода в расплавах увеличивается. Поэтому его адсорбированные атомы оказывают большое влияние на образование и развитие первичных кристаллов. Например, при затвердевании заэвтектического силумина атомарный кислород блокирует по адсорбционному механизму наночастицы кремния. Это снижает скорость образования (коалесценции) центров кристаллизации кристаллов первичного кремния, уменьшает их концентрацию и приводит к получению отливок с крупнокристаллической первичной микроструктурой. Наиболее эффективным раскислителем заэвтектического силумина является фосфор [12]. Механизм его действия сводится к освобождению наночастиц кремния от адсорбированного кислорода. Это приводит к увеличению концентрации центров кристаллизации кристаллов первичного кремния и способствует получению слитков заэвтектического силумина с модифицированной первичной микроструктурой [12].

При кристаллизации основных фаз происходит образование и выделение молекулярного водорода. Априори принято считать, что зарождение газовых пузырьков при затвердевании отливок происходит на НМВ, плохо смачиваемых расплавом [13, 14]. Это классическое положение основано на некорректной капельной аналогии в соответствии с уравнением смачиваемости Юнга. Более детальные и тщательные термодинамические расчеты показывают, что наиболее предпочтительными подложками для зарождения и роста газовых пузырьков являются кристаллы основных фаз, НМВ и интерметаллиды, хорошо смачиваемые расплавом [15, 16]. При плохой смачиваемости жидким металлом подложки образующийся пузырек газа будет растекаться по ее поверхности или иметь форму линзы. При этом происходит относительное увеличение межфазной поверхностной энергии системы «подложка–газ» по сравнению с аналогичной величиной для системы «подложка–расплав», т.е. газовому пузырьку термодинамически не выгодно увеличивать свободную энергию за счет увеличения межфазной поверхностной энергии системы «подложка–газ». Эта величина больше, чем межфазные поверхностные энергии на границах «расплав–подложка» и «расплав–газ». Поэтому образующийся газовый пузырек стремится в определенных пределах минимизировать поверхность системы «подложка–газ». Это возможно только в том случае, если пузырьки газа будут зарождаться и расти на подложках, хорошо смачиваемых расплавом. Причем, чем выше смачиваемость, тем больше вероятность образования газовых пузырьков. Это означает, что они предпочтительно будут зарождаться и расти на поверхности кристаллов (дендритов) основных фаз, которые хорошо смачиваются расплавом. Для сплавов на основе железа – это дендриты δ -Fe или аустенита. Для алюминиевых сплавов пузырьки водорода будут образовываться и расти в основном на поверхности дендритов α -фазы, но не на частицах Al_2O_3 , т.к. они, как известно, плохо смачиваются расплавом. Это подтверждается экспериментально, поскольку частицы оксида алюминия не способствуют и даже препятствуют дегазации жидких алюминиевых сплавов. При уменьшении их температуры происходит снижение растворимости водорода и кислорода, поэтому при охлаждении расплава происходит значительное пересыщение водородом жидкого алюминиевого сплава. Благодаря это-

му, он склонен к образованию газовой и газоусадочной пористости. Основная причина – плохая смачиваемость расплавом частиц Al_2O_3 , что также способствует получению отливок с крупнокристаллической структурой. Выделяясь на границах раздела основных фаз, молекулярный водород замедляет процесс их кристаллизации и препятствует разветвлению дендритов. Это приводит к уменьшению скорости затвердевания отливки и укрупнению ее структуры. Дегазация расплава от водорода позволяет ускорить процесс затвердевания слитка и модифицировать его структуру [17]. Гидридообразующие элементы, их оксиды и интерметаллиды обладают свойством растворять в себе и адсорбировать атомарный водород, находящийся в расплаве [8]. Благодаря этому происходит уменьшение концентрации растворенного водорода, что способствует получению модифицированной структуры при затвердевании слитка. Если проанализировать все модифицирующие элементы сплавов, то можно отметить, что они являются активными гидридообразующими веществами. Самые активные из них Ti, Zr, РЗМ, которые служат универсальными модификаторами большинства сплавов.

С позиции сорбции и десорбции водорода можно понять и объяснить модифицирующее влияние Na и Sr на микроструктуру отливок из силумина. В его расплаве жидкий натрий не растворим, но его поверхностное натяжение меньше, чем у жидкого сплава. Поэтому при его эвтектической кристаллизации Na будет находиться в виде эмульсии, которая активно поглощает растворенный водород, уменьшая его концентрацию в расплаве. Кроме этого, на натриевой эмульсии возможно интенсивное образование пузырьков водорода [18], что способствует получению в отливках из силумина модифицированной алюминиево-кремниевой эвтектики. Аналогичным образом действует и Sr, но у него значительно выше время модифицирующего эффекта. Это можно объяснить тем, что удельный вес стронция и силумина почти одинаковы. Так как плотность Na значительно меньше, чем алюминия, в расплаве силумина устойчивость стронциевой эмульсии намного выше, чем натриевой [18].

Аналогично с позиции сорбции и десорбции водорода можно понять и объяснить значительное влияние малых концентраций бора на первичную структуру стального слитка. Известно, что малые добавки бора практически не влияют на поверхностное натяжение

жидкого железа [19]. Кристаллографические параметры \hat{A}_2O_3 , δ -Fe и аустенита не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского [20]. Поэтому с позиции классической теории модифицирования трудно объяснить влияние бора на структуру стальных слитков. Известно, что с повышением содержания бора в расплаве железа резко уменьшается концентрация растворенного водорода [5]. Это можно объяснить тем, что бор является гидридообразующим элементом, а его оксид растворяет и адсорбирует большое количество водорода. Кроме этого, частицы \hat{A}_2O_3 могут служить центрами образования пузырьков водорода при затвердевании стального слитка [20]. Все это, по-видимому, является основной причиной модифицирующего действия бора.

С позиции сорбции и десорбции водорода и кислорода можно объяснить механизм действия модификаторов Ca, Mg, Ce, и Ba на структуру отливок из чугуна. Являясь поверхностно-активным элементом, атомарный кислород в расплаве будет адсорбироваться на нанокристаллах аустенита и графита. Такие нанокристаллы могут быть устойчивыми при температуре выше ликвидуса [21]. Адсорбционная блокировка нанокристаллов аустенита и графита препятствует образованию соответствующих центров кристаллизации и способствует получению отливок с крупнокристаллической микроструктурой. При затвердевании чугуна пузырьки водорода будут выделяться на поверхности дендритов аустенита. Это способствует замедлению процесса их роста, разветвления и диффузии. В результате формируется крупнокристаллический аустенит, а расплав будет пересыщаться по углероду. Это может приводить к кристаллизации заэвтектического чугуна с относительно грубыми выделениями графита. Ca и Ba в жидком состоянии не растворяются в чугунном расплаве и могут существовать в нем в виде эмульсии, благодаря относительно низкому межфазному поверхностному натяжению. Эта эмульсия будет как раскислять жидкий чугун, так и поглощать растворенный водород. Оксиды Ca и Ba также являются активными адсорбентами атомарного водорода. Кроме этого, при затвердевании чугуна на кальциевой и бариевой эмульсиях возможно образование и выделение пузырькового водорода. Все это будет способствовать получению чугунных отливок с модифицированной микроструктурой [22]. Поскольку удельный вес Ba выше, чем Ca, то

устойчивость в расплаве бариевой эмульсии, как и оксидов, будет выше, чем аналогичных для кальция. Поэтому бариевые лигатуры имеют более высокое время модифицирующего эффекта. Обработка жидкого чугуна магнийсодержащей лигатурой приводит к насыщению расплава микропузырьками паров магния. Они служат эффективными раскислителями и дегазаторами жидкого чугуна от водорода, что будет способствовать модифицированию микроструктуры отливки при ее затвердевании.

Обработка чугунного расплава лигатурой, содержащей церий, приводит к раскислению расплава и связыванию водорода в гидриды при кристаллизации аустенита. Это также будет способствовать получению отливки с модифицированной микроструктурой [22]. Mg, Ca, Ba, и Ce являются наиболее сильными модификаторами чугуна. Они активно воздействуют на адсорбированный кислород, способствуя разблокировке от него наночастиц графита и их коалесценции в центры кристаллизации графитных дендритов. Интенсивность этого процесса пропорциональна концентрации модификатора. При превышении ее сверх критической, в результате интенсивной коалесценции наночастиц графита, концентрация центров кристаллизации графитных дендритов уменьшается, что приводит к перемодифицированию микроструктуры и отбелу отливки. Это подтверждается тем, что в нем, кроме ледебурита и первичного аустенита, всегда присутствуют относительно крупные включения глобулярного графита, которые являются доказательством интенсивной коалесценции наночастиц графита под действием избыточного количества сильного модификатора чугуна. Для уменьшения отбеливающего эффекта такие модификаторы обычно используют совместно с кремнием, который при растворении значительно повышает активность углерода в расплаве чугуна.

С позиции сорбции и десорбции водорода и кислорода можно также объяснить многие явления, происходящие при кристаллизации сплавов. Транскристаллизация в отливках происходит потому, что при их затвердевании получают развитие в основном дендритные оси первого порядка. Разветвлению дендритных кристаллов (других осей) препятствует относительно большое количество молекулярного водорода, который не успевает удалиться из расплава при его ускоренном охлаждении. Это подтверждается тем, что вакуумирование жидкой хромоникелевой стали значительно умень-

шает в ней содержание водорода, что устраняет столбчатую кристаллизацию и приводит к получению слитков с модифицированной структурой [23]. Длительное выстаивание жидкого металла при повышенных температурах приводит к насыщению расплава водородом, что также способствует образованию в отливках транскристаллизационной структуры. Применение модификаторов снижает концентрацию водорода и увеличивает число центров кристаллизации, что приводит к получению слитков с модифицированной структурой. Если увеличение скорости охлаждения однофазного сплава приводит к получению транскристаллизации в отливке, то при повышении скорости затвердевания эвтектики дисперсность ее микроструктуры возрастает. Это происходит благодаря увеличению концентрации центров кристаллизации дендритов и их периодическому росту, что способствует удалению молекулярного водорода и не мешает процессу попеременной кристаллизации. Вначале растут дендриты первой (ведущей) фазы, затем развиваются кристаллы другой фазы. За это время молекулярный водород успевает удалиться с ведущей фазы, и она получает дальнейшее развитие, в то время как вторая фаза освобождается от молекулярного водорода. Если он образуется только на дендритах одной фазы, то процесс эвтектической кристаллизации существенно ускоряется и приводит к получению отливок с более дисперсной микроструктурой.

Классическая теория кристаллизации не в состоянии объяснить тот факт, что скорость охлаждения сплава алюминия с 1,16 % Si не влияет на величину зерна в центральной части слитка [24]. В данном случае структура будет больше определяться концентрацией водорода в расплаве, которая во всех экспериментах, по-видимому, была постоянной.

Известно, что при перемешивании жидкого металла и при низкой температуре литья получают слитки с мелкокристаллической структурой [24]. Это также можно объяснить тем, что данные условия способствуют дегазации расплава от водорода, что приводит к модифицированию структуры отливки. Известно, что выстаивание жидких алюминиевых сплавов при низких температурах литья приводит к их дегазации от водорода [25]. Перемешивание расплава ускоряет этот процесс. Это также может объяснить тот факт, что большой перегрев жидкого металла и последующая его выдержка

при невысокой температуре литья приводят к получению отливок с мелкокристаллической структурой.

С позиции сорбции и десорбции водорода можно также объяснить явления структурной наследственности, влияния термовременного воздействия и ультразвука на процессы кристаллизации и модифицирования сплавов. Известно, что повторная переплавка отливок с крупнокристаллической или мелкокристаллической структурами, при относительно небольших перегревах относительно ликвидуса, и последующее затвердевание расплава сохраняют в отливках прежнюю структуру [26]. Это происходит не только потому, что наследуются центры кристаллизации фаз, но и по причине малой изменчивости количеств водорода в затвердевающем и затвердевшем слитке. Установлено, что при сверлении стальных и чугуновых отливок под водой выделяется большое количество газа, состоящего в основном из водорода [23]. При затвердевании слитка водород будет выделяться в усадочные поры и раковины, а при последующем переплаве – переходить в жидкий металл. Известно также, что если отливки с крупнокристаллической структурой выдерживать на воздухе в течение 1–1,5 месяцев или 1–1,5 ч вблизи температуры солидуса, то при последующем переплаве и заливке расплава (с небольшим перегревом относительно ликвидуса) в литейную форму получают слитки с мелкозернистой структурой [7]. Это можно объяснить относительно высокой проникающей способностью и диффузионной активностью водорода, который даже при комнатной температуре удаляется из слитка. При повышении температуры этот процесс ускоряется. Поэтому для получения отливок с мелкокристаллической структурой необходимо подвергать шихту термовременной обработке. Известно, что при измельчении микроструктуры примесных модификаторов эффективность процесса модифицирования увеличивается [26]. Это можно объяснить тем, что НМВ и интерметаллиды становятся более дисперсными. В результате они приобретают большую способность поглощать и адсорбировать растворенные водород и кислород, увеличивая эффективность процесса модифицирования сплавов. Известно, что при обработке расплава В9бц ультразвуком концентрация водорода в жидком металле уменьшается в 2 раза, что приводит к получению слитков с мелкокристаллической структурой [8].

Таким образом, основными механизмами воздействия атмосферных газов на модифицирование и кристаллизацию сплавов являются:

– процессы сорбции и десорбции водорода расплавами и модификаторами, дендритами основных фаз, НМВ, интерметаллидами, которые хорошо смачиваются жидкими сплавами;

– процессы сорбции и десорбции кислорода расплавами, модификаторами центрами кристаллизации основных фаз, первичными кристаллами, НМВ, интерметаллидами и дендритами графита.

Литература

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник для вузов / А.В. Кудюмов [и др.]. – М.: Металлургия, 1968. – 416 с.

2. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов [и др.]; под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

3. Войтович, Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Справочник / Р.Ф. Войтович. – Киев: Наукова Думка, 1971. – 220 с.

4. Свойства элементов. Физические свойства. Справочник / Т.В. Андреева [и др.]; под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

5. Морозов, А.Н. Водород и азот в стали / А.Н. Морозов. – М.: Металлургия, 1968. – 112 с.

6. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

7. Куманин, И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава / И.Б. Куманин. – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.

8. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин [и др.]. – М.: Металлургия, 1976. – 264 с.

9. Стеценко, В.Ю. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали / В.Ю. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2006. – № 5. – С. 10–13.

10. Кульбовский, И.К. О природе центров кристаллизации графита при модифицировании чугуна графитизирующими модифика-

торами и графитом / И.К. Кульбовский, С.А. Гурский // *Металлургия машиностроения*. – 2004. – № 4. – С. 16–23.

11. Марукович, Е.И. О механизме графитизирующего модифицирования чугунов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2001. – № 2. – С. 83–85.

12. Стеценко, В.Ю. О механизмах модифицирования силуминов / В.Ю. Стеценко // *Металлургия машиностроения*. – 2008. – № 1. – С. 20–23.

13. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – С. 288 с.

14. Никифоров, Г.Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов / Г.Д. Никифоров. – М.: Машиностроение, 1972. – 264 с.

15. Стеценко, В.Ю. О зарождении газовых пузырьков в процессе кристаллизации фаз металлов и сплавов / В.Ю. Стеценко // *Металлургия машиностроения*. – 2008. – № 3. – С. 28–30.

16. Стеценко, В.Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании / В.Ю. Стеценко // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2009. – № 3. – С. 42–46.

17. Неймарк, В.Е. Модифицированный стальной слиток / В.Е. Неймарк. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.

18. Стеценко, В.Ю. Влияние образования пузырьков водорода при затвердевании силуминов на микроструктуру отливок / В.Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2009. – № 4. – С. 64–67.

19. Ниженко, В.И. Свободная поверхностная энергия и плотность жидких сплавов на основе железа / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // *Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела: сб. научн. ст.* – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 28–44.

20. Стеценко, В.Ю. Влияние растворенного водорода на первичную кристаллизацию стали / В.Ю. Стеценко // *Сталь*. – 2009. – № 4. – С. 20–23.

21. Стеценко, В.Ю. О зародышеобразовании при затвердевании металлов / В.Ю. Стеценко, Е.И. Марукович // *Металлургия машиностроения*. – 2007. – № 1. – С. 32–37.

22. Стеценко, В.Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугуне / В.Ю. Стеценко // *Литейщик России*. – 2009. – № 2. – С. 35–38.

23. Металлургия стали / В.И. Явойский [и др.]. – М.: Metallургия, 1973. – 816 с.

24. Баландин, Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. Кристаллизация в литейной форме / Г.Ф. Баландин. – М.: Машиностроение, 1973. – 288 с.

25. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега [и др.]. – М.: Metallургия, 1982. – 176 с.

26. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 192 с.