

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС БЕЗОБЖИГОВЫХ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**Ю. В. Харьбина, Я. Н. Питак**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина. E-mail: hyvbyv86@mail.ru, pyar1@mail.ru

Представлены результаты оптимизации составов масс безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров в виде уравнения регрессии, где значительными факторами является пористость открытая, предел прочности при сжатии и кажущаяся плотность. Установлена зависимость открытой пористости, предела прочности при сжатии и кажущейся плотности от соотношения фракционного состава компонентов, которые вводятся в массу. Показано, как влияет фракционный состав компонентов на свойства образцов муллитокорундовых огнеупоров после термообработки и высокотемпературного обжига. На основании анализа экспериментальных данных установлено, что перспективным для получения высококачественных, конкурентоспособных огнеупоров являются такие сырьевые материалы: бой муллитокорундовых огнеупоров, спеченный корунд, огнеупорная глина и ортофосфорная кислота.

Ключевые слова: огнеупоры, плотность, пористость, прочность.**ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ МАС БЕЗВИПАЛЬНИХ МУЛІТОКОРУНДОВИХ ВОГНЕТРИВІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СИМПЛЕКС-РЕШІТЧАТОГО МЕТОДУ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ****Ю. В. Харьбіна, Я. М. Пітак**Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, г. Харків, 61002, Україна. E-mail: hyvbyv86@mail.ru, pyar1@mail.ru

Представлено результати оптимізації складів мас безвипальних мулітокорундових вогнетривів у вигляді рівняння регресії, де значимими факторами є відкрита пористість, межа міцності при стисканні та щільність уявна. Встановлено залежність відкритої пористості, межі міцності при стисканні та щільності уявної від співвідношення фракційного складу компонентів, які вводяться в масу. Показано, як впливає фракційний склад компонентів на властивості зразків мулітокорундових вогнетривів після термообробки та високотемпературного випалу. На основі аналізу експериментальних даних виявлено, що перспективним для отримання високоякісних, конкурентоспроможних безвипальних вогнетривів являється використання таких сировинних матеріалів: бій мулітокорундових вогнетривів, зпечений корунд, вогнетривка глина та ортофосфорна кислота.

Ключові слова: вогнетриви, щільність, пористість, міцність.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Жизненно важным для металлургической промышленности является энергоэффективное производство огнеупорных изделий, использующихся в технологическом оборудовании при выплавке различных марок сталей и их разливе. Одной из важных проблем огнеупорного производства также является создание безотходных технологий производства материалов, обладающих высокими термо-механическими свойствами, для различных конструкций футеровок современных тепловых агрегатов и промышленных металлургических печей, которые работают в сложных условиях эксплуатации (высокая температура, агрессивная газовая среда, прямой контакт материала футеровки с расплавами), что позволит облегчить решение вопроса экономии при производстве как самих огнеупоров, так и металла, используемого, как в сельскохозяйственном машиностроении, так и металлургии.

Помимо необходимости долгосрочной службы и высоких технологических свойств огнеупоров всё большее значение также приобретает снижение себестоимости и энергозатратности процесса их производства [1–2].

По результатам последних аналитических исследований можно сделать вывод о замедлении роста производства огнеупоров в Украине в 2014 году, что обусловлено как остановкой ряда предприятий-производителей огнеупоров, находящихся на территории Донецкой области, так и снижением объемов

продукции металлургии и машиностроения, что негативно сказывается и на развитии современных наукоемких технологий в указанных секторах экономики. Однако в среднесрочной перспективе аналитики утверждают, что динамика производства в сельскохозяйственном и тяжелом машиностроении Украины, все-таки будет оставаться положительной и наиболее перспективным останется направление развития технологий получения различных безобжиговых огнеупоров для предприятий металлургии.

Анализ литературных источников последних десятилетий по созданию огнеупорных материалов выявил интерес исследователей к разработкам принципов получения безобжиговых огнеупорных материалов с повышенными сроками службы в качестве футеровочного материала. Использование данных принципов открывает широкие возможности по созданию новых безобжиговых футеровочных материалов с заданными свойствами. Такими являются безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках, которые твердеют за счет самораспространяющейся экзотермической реакции, без применения высокотемпературной термообработки, сокращая при этом технологические потери и снижая себестоимость готовой продукции [3–5].

Основные требования, которым должны соответствовать безобжиговые огнеупоры на фосфатных связующих, заключаются в следующем [1–3, 6]:

1) высокая механическая прочность;

2) хорошая сопротивляемость длительным механическим нагрузкам при температуре службы (отсутствие ползучести);

3) способность выдерживать в течение длительного времени достаточно большие скорости подъема, снижения или колебания температуры (термостойкость);

4) способность сохранять постоянство объема при температуре службы, т.е. характеризоваться незначительными величинами дополнительной усадки или дополнительного роста;

5) правильность формы и точность габариторазмеров.

В качестве фосфатного связующего перспективным для этих целей является использования ортофосфорной кислоты, которая является менее дорогостоящая по сравнению с алюмофосфатными связками [7–8].

Цель работы – исследование влияния шихтового состава на свойства безобжигового муллитокорундового огнеупорного материала и оптимизации составов масс с применением симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента [9].

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В качестве исходных материалов для получения безобжиговых муллитокорундовых масс использовали лом муллитокорундовых изделий (МКВ-72) фракций (3–1) мм, (1–0,2) мм и (< 0,2) мм, спеченный корунд (СК) и глину огнеупорную ТУ У 14.2-00191796-002:2009. В качестве связующего вещества использовали 65 % ортофосфорную кислоту термическую, марки Б – техническую (H₃PO₄) по ГОСТ 10678-76. Массовая доля H₃PO₄, не менее 73 %.

Состав шихты огнеупорной массы для безобжигового муллитокорундового огнеупора:

Лом муллитокорундовый	60 % _{мас.}
в т.ч. фракции 3 – 1 мм	от 5 до 50 % _{мас.}
1 – 0,2 мм	от 5 до 50 % _{мас.}
< 0,2 мм	от 5 до 50 % _{мас.}
Спеченный корунд	20 % _{мас.}
Глина огнеупорная	20 % _{мас.}
H ₃ PO ₄ (сверх 100 %)	7 %

Приготовление массы осуществлялось в следующем порядке: загружали в смеситель зернистые фракции лома муллитокорундовых изделий (МКВ) и перемешивали 1–2 минуты. Далее вводили спеченный корунд (СК), глину огнеупорную (ДН) и перемешивали еще 2–3 минуты. Затем добавляли в массу H₃PO₄ до нужной влажности. Лабораторные образцы размерами (30×30×30) мм изготавливали методом полусухого прессования при удельном давлении 30 МПа. Формованные образцы термообработывали при температуре 300°C или обжигали при температуре 1380°C.

Определение свойств исследуемых образцов осуществляли согласно стандартам Украины. Открытую пористость и кажущуюся плотность образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409 – 95, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1 – 94.

Для оптимизации составов масс и исследования влияния шихтового состава на свойства безобжигового муллитокорундового огнеупорного материала в данной работе были использованы симплекс-решетчатые планы Шефе, где в вершинах треугольника расположены фракции заполнителя МКВ-72: (3,0 – 1,0 мм) (z₁), (<0,20 мм) (z₂), (1,0 – 0,20 мм) (z₃). отражающие связь состава со свойствами исследуемой системы и носящие название «состав – свойство».

Таблица 1 – Матрица планирования эксперимента (после термообработки 300°C)

№	Фракции заполнителя			$\sigma_{сж}$ МПа	$P_{откр}$ %	$\rho_{каж}$ кг/м ³
	x ₁ (3,0 – 1,0 мм)	x ₂ (<0,20 мм)	x ₃ (1,0 – 0,20 мм)			
1	1	0	0	17	21,4	2650
2	0	1	0	12	21,3	2630
3	0	0	1	12	25,4	2490
4	2/3	1/3	0	12	23,2	2580
5	1/3	2/3	0	14	23,2	2560
6	0	2/3	1/3	14	26,0	2430
7	0	1/3	2/3	14	21,1	2580
8	2/3	0	1/3	17	22,5	2530
9	1/3	0	2/3	11	26,6	2380
10	1/3	1/3	1/3	16	21,2	2510

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента (после обжига 1380°C)

№	Фракции заполнителя			$\sigma_{сж}$, МПа	$P_{откр}$, %	$\rho_{каж}$, кг/м ³
	x_1 (3,0 – 1,0 мм)	x_2 (<0,20 мм)	x_3 (1,0 – 0,20 мм)			
1	1	0	0	57	16,0	2530
2	0	1	0	23	21,1	2460
3	0	0	1	28	21,7	2440
4	2/3	1/3	0	34	19,0	2540
5	1/3	2/3	0	45	19,0	2560
6	0	2/3	1/3	40	23,6	2360
7	0	1/3	2/3	40	16,0	2540
8	2/3	0	1/3	28	19,7	2430
9	1/3	0	2/3	17	30,1	2190
10	1/3	1/3	1/3	51	22,7	2310

При планировании эксперимента предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть представлено с достаточной точностью полиномами [8–9].

Использовали математическую модель третьего порядка (кубическая модель), где в качестве откликов брали открытую пористость, кажущуюся плотность и предел прочности при сжатии. Полученную матрицу планирования эксперимента (представлена в табл. 1 и табл. 2) обрабатывали с помощью стандартной программы Statistica 7.0 и находили уравнение регрессии, которое является математическим описанием зависимости «состав – свойство» [9–10].

Результаты проведенного рентгенофазового анализа используемого сырья для получения безобжиговых муллитокорундовых масс приведены на рис. 1–3.

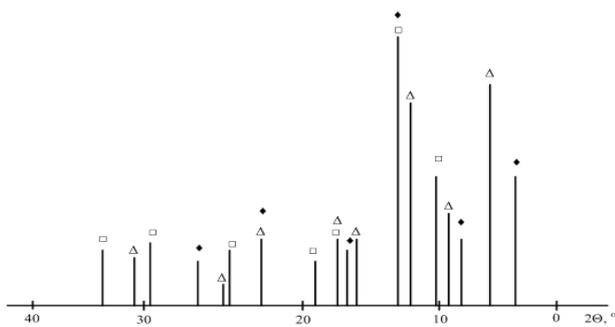


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограмма глины ДН – 2:
□ – кварц; Δ – каолинит; ◆ – слюда

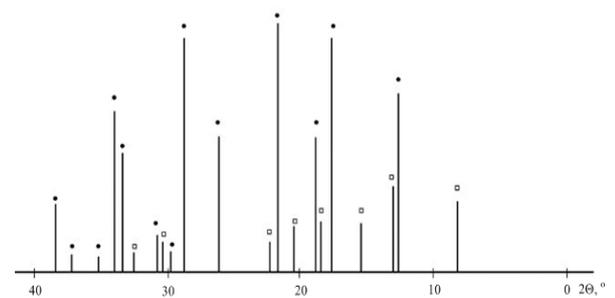


Рисунок 2 – Штрих-рентгенограмма СК - 1
● – корунд; □ – следы муллита

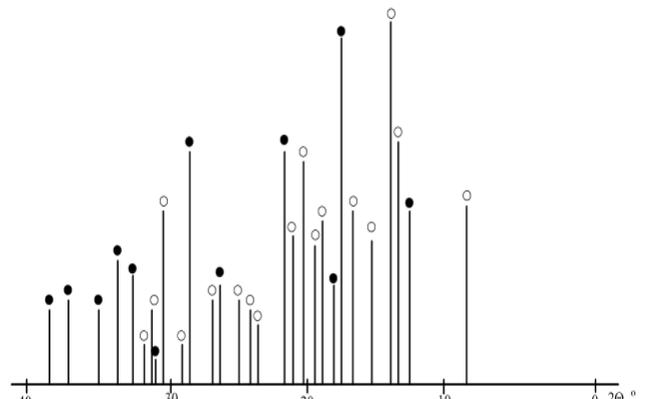


Рисунок 3 – Штрих-рентгенограмма МКВ - 72
● – корунд; ○ – муллит

По результатам экспериментальных данных рассчитали коэффициенты полиномов, которые отображают зависимость открытой пористости ($P_{откр}$), кажущейся плотности ($\rho_{каж}$) и предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) от соотношения вводимых в массу фракционного состава заполнителя (МКВ-72) (x_i).

Полученные уравнения регрессии для зависимостей «состав – предел прочности при сжатии», «состав – открытая пористость» и «состав – кажущаяся плотность» после термообработки при 300°C и высокотемпературного обжига при 1380°C имеют вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{сж(300^\circ C)} = & 17x_1 + 12x_2 + 12x_3 - \\ & - 6,75x_1x_2 - 2,25x_1x_3 - 9x_2x_3 - \\ & - 24,75x_1x_2(x_1 - x_2) + 29,25x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ & - 4,1019E - 14x_2x_3(x_2 - x_3) + 63x_1x_2x_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{сж(1380^\circ C)} = & 57x_1 + 23x_2 + 28x_3 - \\ & - 2,25x_1x_2 - 90x_1x_3 + 65,25x_2x_3 - \\ & - 150,75x_1x_2(x_1 - x_2) + 9x_1x_3(x_1 - x_2) + \\ & + 11,25x_2x_3(x_2 - x_3) + 486x_1x_2x_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{o(300^\circ C)} = & 21,4x_1 + 21,3x_2 + 25,4x_3 + \\ & + 8,325x_1x_2 + 5,175x_1x_3 + 0,9x_2x_3 - \\ & - 0,225x_1x_2(x_1 - x_2) - 18,675x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ & + 42,3x_2x_3(x_2 - x_3) - 83,7x_1x_2x_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{(1380^{\circ}\text{C})} = & 16x_1 + 21x_2 + 21,7x_3 + \\ & + 2,025x_1x_2 + 27,225x_1x_3 - 7,2x_2x_3 + \\ & + 11,475x_1x_2(x_1 - x_2) - 57,375x_1x_3(x_1 - x_2) + \\ & + 52,65x_2x_3(x_2 - x_3) + 17,55x_1x_2x_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{каж}}(300^{\circ}\text{C}) = & 2650x_1 + 2630x_2 + 2490x_3 - \\ & - 315x_1x_2 - 517,5x_1x_3 - 247,5x_2x_3 + \\ & + 90x_1x_2(x_1 - x_2) + 652,5x_1x_3(x_1 - x_2) - \\ & - 1327,5x_2x_3(x_2 - x_3) + 1080x_1x_2x_3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{каж}}(1380^{\circ}\text{C}) = & 2530x_1 + 2460x_2 + 2440x_3 + \\ & + 247,5x_1x_2 - 787,5x_1x_3 + 1,8758E - 12x_2x_3 - \\ & - 292,5x_1x_2(x_1 - x_2) + 1417,5x_1x_3(x_1 - x_2) - \\ & - 1260x_2x_3(x_2 - x_3) + 2880x_1x_2x_3 \end{aligned}$$

По полученным экспериментальным данным и результатам математической обработки построены диаграммы «состав – свойство», приведены на рис. 4 – 9.

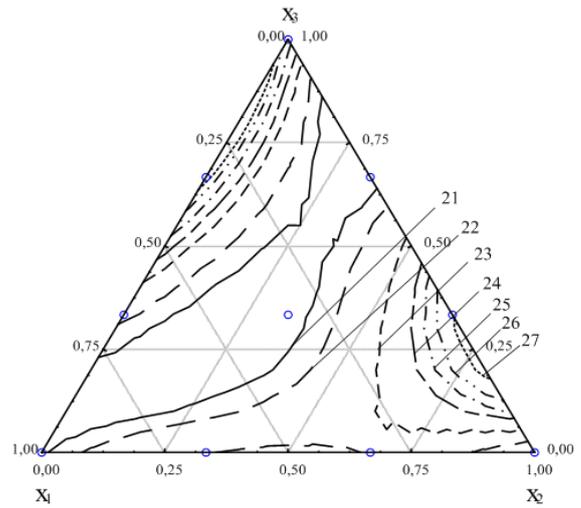


Рисунок 6 – Диаграмма зависимости «состав – открытая пористость», % (после термообработки при 300°C)

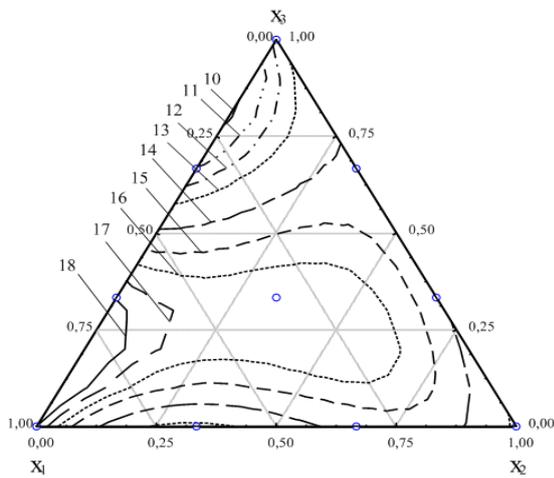


Рисунок 4 – Диаграмма зависимости «состав - предел прочности при сжатии», МПа (после термообработки при 300°C)

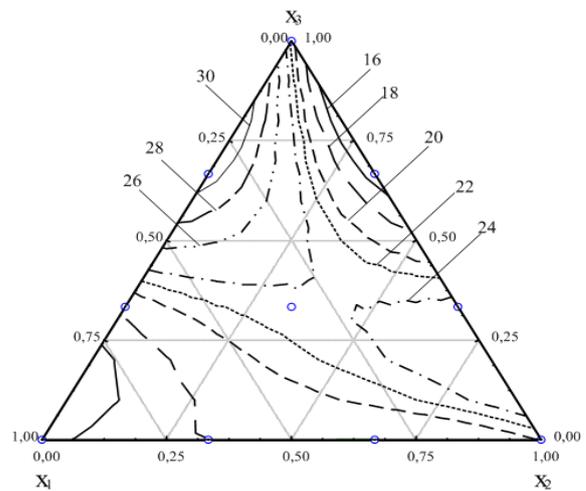


Рисунок 7 – Диаграмма зависимости «состав – открытая пористость», % (после обжига при 1380°C)

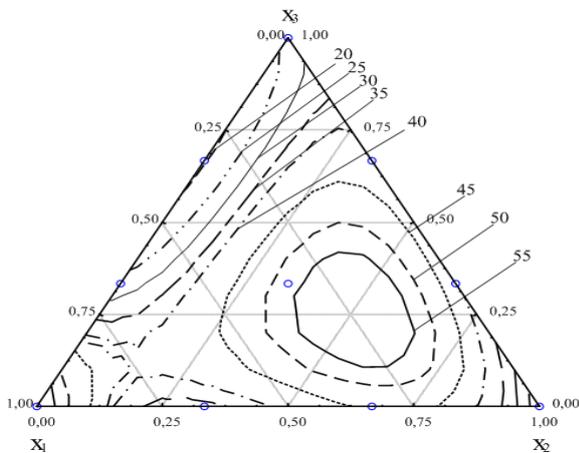


Рисунок 5 – Диаграмма зависимости «состав - предел прочности при сжатии», МПа (после обжига при 1380°C)

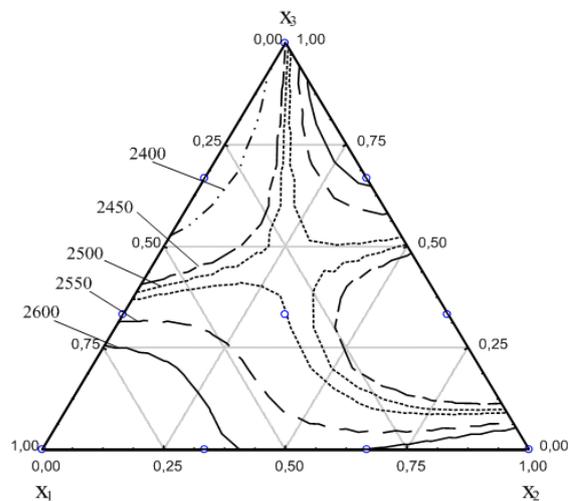


Рисунок 8 – Диаграмма зависимости «состав – кажущаяся плотность», кг/м³ (после термообработки при 300°C)

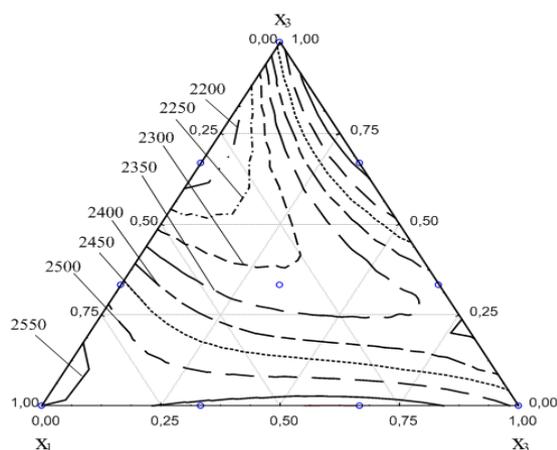


Рисунок 9 – Диаграмма зависимости «состав – кажущаяся плотность», кг/м³ (после обжига при 1380°C)

С целью идентификации основных кристаллических фаз был проведен рентгенофазовый анализ композиции № 8 после термообработки при 300°C и № 1 после высокотемпературного обжига при 1380°C, результаты которого представлены на рис. 10–11.

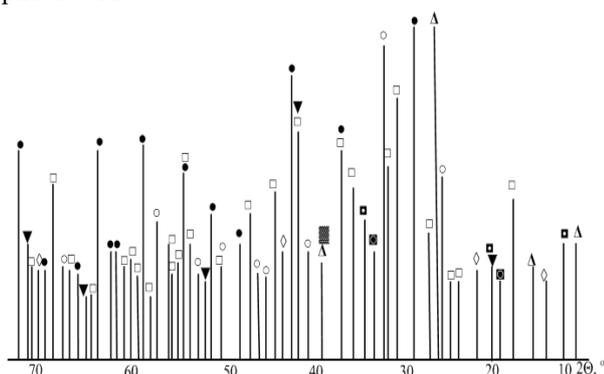


Рисунок 10 – Штрих-рентгенограмма состава № 8 муллитокорундового образца:

● – корунд; □ – муллит; ◇ – каолинит;
▼ – шпинель; ○ – кварц; ■ – полевошпат;
▣ – гидрослюда; ▲ – β – Al₂O₃; ▨ – кристобалит
высокотемпературный

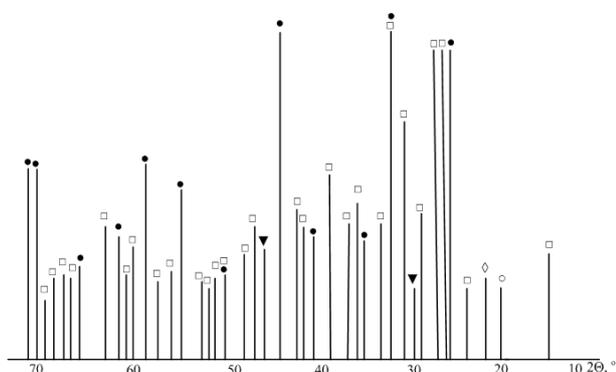


Рисунок 11 – Штрих-рентгенограмма состава № 1 муллитокорундового образца:

● – корунд; □ – муллит; ◇ – следы кристобалита;
▼ – следы шпинели; ○ – следы кварца

Полученный огнеупорный материал после температуры обработки при 300°C содержит такие фазы, как корунд, муллит, каолинит, шпинель, кварц, полевошпат, гидрослюда, β – Al₂O₃, кристобалит высокотемпературный, после температуры обжига при 1380°C: корунд, муллит, следы кристобалита, следы шпинели, следы кварца.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные составы шихт безобжиговых муллитокорундовых образцов. Минимальная пористость, максимальная плотность и предел прочности при сжатии соответствуют области составов: 60 %_{мас.} боя муллитокорундовых изделий (МКВ-72) в т.ч. фракции 3 – 1 мм – 30 %_{мас.}, 1 – 0,2 мм – 15 %_{мас.}, < 0,2 мм – 15 %_{мас.}, 20 %_{мас.} спеченного корунда (СК), 20 %_{мас.} огнеупорной глины (ДН-2) и 7 % H₃PO₄ (сверх 100 %).

Оптимизация зернового состава сырьевых материалов позволяют получить муллитокорундовый огнеупорный материал с высокими физико-механическими показателями при одновременном снижении затрат на производство безобжиговых муллитокорундовых огнеупоров вследствие применения боя муллитокорундовых изделий, что является одним из главных направлений огнеупорного производства.

Составы шихт с высокими эксплуатационными показателями, которые лежат в данной области составов, рекомендованы для дальнейших исследований и промышленных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова С.В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидрооксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 9. – С. 29–31.
2. Харибіна Ю.В., Пітак Я.М. Про вплив ортофосфорної кислоти та каоліну на властивості безвипального вогнетривкого матеріалу // Технологічний аудит і резерви виробництва – Х.: Технологічний центр, 2015, – № 4/4 (24) – С. 4–6.
3. Разработка и освоение новых видов огнеупоров на огнеупорном производстве / В.В. Протасов, Л.В. Серова, Э.А. Вислогузова // Новые огнеупоры. – 2003. – № 9. – С. 6–8.
4. Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках / Ю.В. Харибіна, Я.Н. Пітак, О.Я. Пітак // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х.: НТУ «ХПІ», 2014. № 7 (1050). – С. 141–146.
5. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 т. / под ред. Н.В. Новикова. – Т.3. Композиционные инструментальные материалы / Е.А. Пашенко, А.Е. Шило, Е.К. Бондарев, С.А. Кухаренко и др. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПШ «АЛКОН» НАНУ, 2005. – 280 с.
6. Высококачественные огнеупоры для футеровки различных тепловых агрегатов / Н.А. Бабкина, Л.Н. Солошенко, И.В. Хончик // Вестник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2001. – № 19. – С. 98–102.

7. Некоторые аспекты использования огнеупорных материалов и их отходов в промышленности / А.Н. Пыриков, С.К. Вильданов, А.В. Лиходиевский // Новые огнеупоры. – 2010. – № 4. – С. 107–109.

8. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 2009. – 279с.

9. Оптимизация составов масс муллитокорундовых стопорных трубок с использованием симплекс-

решетчатого метода планирования эксперимента/ А.С. Рыщенко, Я.Н. Питак, И.А. Остапенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», 2010. № 22. – С. 38–43.

10. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / Шаяхметов У.Ш. – Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001.– 150 с.

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITIONS MASS OF THE UNBURNT MULLITE-CORUNDUM REFRACTORIES USING THE SIMPLEX LATTICE METHOD OF EXPERIMENT PLANNING

Yu. Kharybina, Ya. Pitak

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

vul. Frunze 21, Kharkov, 61002 Ukraine. E-mail: hyvbyv86@mail.ru, pyar1@mail.ru

Purpose. The objective of the work is to research of the influence of the granulometric composition of the raw materials on the properties of unburnt mullite-corundum refractories. **Methodology.** We have applied the simplex lattice method of experiment planning for optimization of the compositions mass of the unburnt mullite-corundum refractories. The results of optimization of unburnt mullite-corundum refractories masses have been presented as the equation of regress, where the meaningful factor is the open porosity, compressive strength and bulk density. **Results.** We have obtained the regression equation for dependencies "composition - compression strength", "composition - open porosity" and "composition - bulk density" after heat treatment and high temperature firing. Dependence of opened porosity, compressive strength, bulk density from the granulometric composition of the components entered in mass is set on. It was shown the influence of orthophosphoric acid on the properties of mullite-corundum refractory samples after heat treatment and high-temperature firing. This allows us to calculate the composition of the resulting composite unburnt mullite-corundum refractories with high physical and mechanical properties based on the received regression equation. **Originality.** For the first time, we have carried out the influence of the granulometric composition of the raw materials on the properties of unburnt mullite-corundum refractories. **Practical value.** The theoretical calculations have confirmed the experimental studies. Based on the analysis of experimental data it was revealed that using raw materials such as waste mullite-corundum refractories, sintered corundum, refractory clay, phosphoric acid allow to produce high quality and competitive unburnt refractories for lining of different thermal units. References 10, tables 2, figures 11.

Key words: simplex lattice method of experiment planning, unburnt mullite-corundum refractories, bulk density, open porosity, compression strength.

REFERENCES

1. Sokolova, S. (2004), "The influence of structural and energy characteristics of the metal hydroxide on their chemical bonding with phosphoric acid to obtain a phosphate binder for heat-resistant concrete", *Journal of The refractories and technical ceramics*, no 9, pp. 4–6.

2. Kharybina, Yu., Pitak, Ya. (2015), "The influence of orthophosphoric acid and kaolin on the properties of the unburnt refractory materials", *Journal of Technological audit and manufacturing reserves*, no 4/4 (24), pp. 4–6.

3. Protasov, V., Serova, L., Visloguzova, E. (2003), "Design and development of new types of refractories refractory manufacturing", *Journal of New refractories*, no. 9, pp. 6–8.

4. Kharybina, Yu., Pitak, Ya., Pitak, O. (2014), "Unburnt mullite-corundum refractories based on phosphates binders", *Transactions of National Technical University 'Kharviv Politechnik institute'*, no. 7, pp. 141–146.

5. Pashenko, E., Shilo, A., Bondarev, E., Kuharenko, S. (2005), *Sverhtverdie materialy. Poluchenie i priminenie. t 6. T. 3. Kompozicionnie instrumentabnie materialy* [Superhard materials. The preparation and use. 6 v. V.3. Composite tool materials], Alkon NASU, Kiev, Ukraine.

6. Babkina, L., Soloshenko, L., Honchik, I. (2001), "High-quality refractories for lining of various thermal units", *Transactions of National Technical University 'Kharviv Politechnik institute'*, no. 19, pp. 98–102.

7. Pirikov, A., Vildanov, S., Lihodievskiy, A. (2010), "Some aspects of the use of refractory materials and their by-products in industry", *Journal of New refractories*, no. 4, pp. 107–109.

8. Adler, Yu., Markova, E., Granovskiy, Yu. (2009), *Planirovaniye eksperimenta pri poiskeoptimalnih usloviy* [Planning experiment in the search for optimal conditions, Nauka, Moscow, Russia.

9. Rishenko, A., Pitak, Ya., Ostapenko, I. (2010), "Optimization of the composition mass of the mullite-corundum locking tubesthe compositions using the simplex lattice method of experiment planning", *Transactions of National Technical University 'Kharviv Politechnik institute'*, no. 22, pp. 38–43.

10. Shayahmetov, U. (2001), *Fosfatnie kompozicionnie materialy i opit ih primeneniya* [Phosphate composite materials and the experience of their application], Old Ufa, Ufa, Russia.

Стаття надійшла 27.12.2015.