

Сергей Васильевич
ПАВЛОВСКИЙ,

кандидат технических наук,
доцент кафедры
"Технология вяжущих материалов"
Белорусского государственного
технологического университета

Евгений Михайлович ДЯГЛОВА,

кандидат технических наук,
доцент кафедры
"Технология стекла и керамики"
Белорусского государственного
технологического университета

Татьяна Станиславовна КАКОШКО,

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
кафедры "Технология стекла
и керамики"
Белорусского государственного
технологического университета

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ТЕРМОСТОЙКОГО МЕРТЕЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В КОМПОЗИЦИИ "КЕРАМИКА-МЕРТЕЛЬ"

DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT MORTAR COMPOSITION AND ANALYSIS OF ITS BEHAVIOUR UNDER HEATING IN THE COMPOSITION "CERAMICS-MORTAR"

В статье представлены разработанные авторами составы мертеля на основе глинистой составляющей, низкоактивного вяжущего, теннисита и водоудерживающей добавки, которые обеспечивают кладочному раствору повышенную термостойкость (более 20 теплосмен), имеют близкий к печному кирпичу температурный коэффициент линейного расширения, равный $(5-7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, и высокую механическую прочность на сжатие после термообработки при температуре $20^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$. Установлена взаимосвязь между составом и связующими свойствами мертелей, а также закономерность влияния градиента температуры на фазовый состав мертеля и свойства композиции "керамика-мертель".

This article describes the mortar compositions developed by the authors and based on the clay component, low-active binder, tennisit and water-repellent admixtures, which provide high thermal stability of the masonry mortar (more than 20 heat changes), have a temperature coefficient of linear expansion close to that of the furnace block and equal to $(5-7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, have high mechanical compressive strength after heat treatment at $20^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$. The relationship has been established between the composition and binding properties of the mortars and the mechanism of temperature gradient influence on the phase composition of the mortar and properties of the composition "ceramics-mortar" has been disclosed.

ВВЕДЕНИЕ

Применяемые в жилищно-коммунальном хозяйстве печи разделяются на: печи-калориферы, служащие для обогрева помещения; печи-камины периодического действия; печи-каменки постоянного действия; печи отопительные, которые служат только для отопления помещения; печи отопительно-варочные, используемые для отопления помещений и приготовления пищи, выпечки хлеба, т. е. печи комбинированного действия; печи специального назначения, предназначенные для выполнения специальных функций — банные печи-каменки, сушилки для одежды и обуви, печи для подогрева строительных материалов, отопления гаражей, теплиц и т. д. [1].

Качество кладки и эксплуатационные показатели печей бытового и коммунального назначения определяются качественными показателями применяемого керамического кирпича и кладочного раствора — мертеля. Мертели представляют собой композиции огнеупорного или тугоплавкого заполнителя заданных химико-минералогического и гранулометрического составов и связующего, которым может служить как огнеупорная глина, так и другие связующие материалы.

Кладочные растворы обычно состоят из четырех компонентов: основной инертной массы (отошителя) в виде тонкозернистого порошка, пластичного компонента (связующего), различных добавок, регулирующих свойства раствора, и воды. При твердении такие рас-

творы прочно связывают отдельные кирпичи, превращая весь массив печи в один сплошной монолит [1].

Кладочные растворы должны быть пластичными, хорошо заполнять выемки, сглаживать неровности на кирпичах, медленно отдавать последним влагу, после обжига иметь небольшую пористость, газопроницаемость, прочное сцепление с кирпичами в процессе службы. Для обеспечения долговечности кирпичной кладки в целом объемные изменения раствора и кирпича при эксплуатации должны быть одинаковыми. Если раствор качественный, то выполненный шов незначительно отличается по прочности от прочности самой кладки. При твердении кладки и испарении воды из раствора происходит усадка материала шва. При чрезмерной воздушной усадке в твердеющем растворе образуются трещины, в связи с чем снижается его сцепление с элементами кладки. Усадочные компоненты (глины) вводят в растворы в меньших количествах, но достаточных для обеспечения пластичности и надежного сцепления растворов с поверхностью [2].

Как известно, мертели для кладки печей в Республике Беларусь не выпускаются, требования к ним не регламентируются. В настоящее время для кладки печей применяются кладочные растворы на основе отечественных глинистых материалов, состав которых определяется спонтанно, как правило, каменщиком, производящим кладочные работы. Однако в большинстве случаев несогласованность термических характеристик кирпича и мертеля приводит к появлению

трещин в кладочных швах, нередко к их разрушению, выпадению из кладки, что нарушает ее целостность и может вызвать выбивание пламени из печи, что, в свою очередь, повышает пожароопасность при эксплуатации печи и приводит к пожарам со всеми вытекающими последствиями.

В этой связи возникает необходимость в разработке составов кладочного раствора (мертеля) с повышенными термомеханическими свойствами, которых можно достигнуть за счет регулирования химико-минералогического состава применяемого глинистого сырья, введения специальных добавок, оптимизации зернового состава массы.

Далее в статье приведены результаты исследований в области разработки специального состава кладочного раствора (мертеля) с повышенными термомеханическими свойствами с целью гармонизации композиции "керамический материал-кладочный раствор".

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ И ОБСУЖДЕНИЕ ИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При разработке составов термостойкого мертеля в качестве глинистых компонентов использовались те же сырьевые материалы [3], что и для изготовления печного кирпича: легкоплавкая глина месторождения "Лукомль" или "Осетки" (Витебская обл.) и тугоплавкая глина месторождения "Городное" (Брестская обл.) при таком же массовом соотношении, что позволяет прогнозировать для кладочного раствора близкие к керамическому печному кирпичу термостойкость и жаропрочность.

На основании ранее проведенных исследований [3] установлено, что в качестве отошителя предпочтительно использовать отсеив теннисита, полученный из лома керамических изделий на основе глины месторождения "Лукомль" или "Осетки". Аналогичную функцию может выполнять дегидратированная глина этих месторождений. Тонкомолотый бой термостойкого керамического кирпича в мертеле выступает в роли наполнителя и отошителя глинистого компонента, снижает воздушную и огнеую усадку, придает кладочному раствору необходимые показатели термостойкости и жаропрочности.

Водоудерживающая способность кладочного раствора из разработанного мертеля без специальной водоудерживающей добавки имеет величину 80,1 %, которая является низкой. Поэтому требуется предварительное увлажнение (окувание в воду) керамического кирпича перед укладкой на раствор. Для повышения водоудерживающей способности использовался продукт переработки кубового остатка колонны дистилляции № 5 производства искусственного волокна в ОАО "Химволокно", представляющий собой водорастворимый порошок темно-бурого цвета, который при смачивании водой образует гель, длительно удерживающий влагу при хранении в естественных условиях.

Водоудерживающая способность кладочного раствора с вышеуказанной добавкой, введенной в количестве 0,4 % от состава смеси, увеличивается до 99,0 %.

Опытные образцы мертелей получали из сушки, просеянных через сито № 1, исходных компонентов. Сушильные смеси готовились при указанном соотношении компонентов, мас. %: 70,0 теннисита; 29,1 глинистой составляющей и 0,4 водоудерживающей добавки.

Смеси компонентов тщательно перемешивались, и затем к ним добавлялась вода до образования пластичной массы. Из массы принятых составов готовились образцы в виде кубиков с размером ребра 20 мм.

Образцы сушили на воздухе трое суток, а затем досушивались в сушильном шкафу при температуре $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Обжигались образцы при скорости подъема температуры $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ с выдержкой 1 ч при конечной температуре 800°C . Исследуемые обожженные образцы имели цвет от оранжевого до бурого и незначительную поверхностную трещиноватость.

Определение физико-механических свойств исследуемых мертелей осуществлялось по стандартным методикам. Коэффициент чувствительности к сушке мертеля (по З. А. Носовой) составляет 0,52, т. е. относится к малочувствительным к сушке.

В процессе эксплуатации в печи кладочный раствор подвергается воздействию градиента температуры, что вызывает изменение его физико-химических и механических свойств. Это обусловлено протеканием сложных процессов, начиная от диссоциации сырьевых компонентов и заканчивая спеканием частиц при высокой температуре. Протекающие процессы будут не идентичны по кладке печи, ослабевая к ее поверхности. Поэтому представляет интерес изучение изменения механической прочности мертеля от температуры обработки.

Зависимость механической прочности на сжатие образцов мертеля оптимального состава от температуры термообработки представлена на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, механическая прочность образцов мертеля плавно возрастает с повышением температуры обработки. На первых стадиях происходят усадка образцов, процессы разложения компонентов сырья, возрастают силы молекулярного притяжения. При более высоких температурах начинают развиваться процессы спекания, появляется расплав, возникает поверхностная диффузия, при этом изменяется тип химических связей, что обуславливает заметное увеличение прочности материала [4].

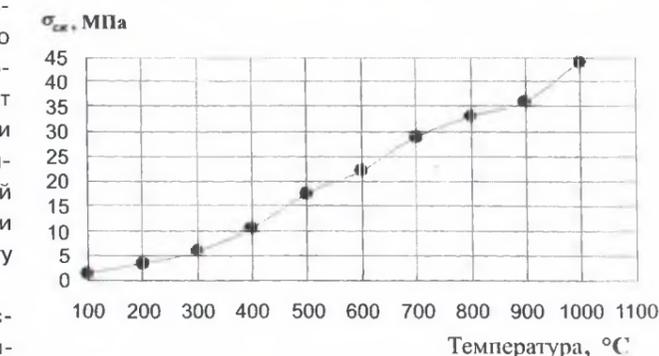


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие образцов мертеля от температуры термообработки

Термостойкость мертеля расширяется по мере одной из основных характеристик кладочного раствора. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) высушенных мертелей при разных температурах термообработки представлены на рис. 2. Как видно из представленных данных, показатели ТКЛР образцов мертелей, термообработанных при 400 °С, 600 °С, 800 °С, 1000 °С, постоянно растут. При повышении температуры нагрева для мертеля, обожженного при 200 °С, наблюдаются изломы на кривой при температуре 100 °С, 150 °С и 250 °С. Это свидетельствует о том, что в низкообожженном мертеле продолжают происходить процессы усадки, связанные с удалением физической (100 °С) и межслоевой (250 °С) воды, находящейся в глинистых минералах.

Естественно, что в термообработанных при более высоких температурах образцах мертеля усадочные явления уже завершены, и они не проявляются на dilatометрических кривых.

Известно, что при нагревании изделий в них возникают опасные механические напряжения, связанные с градиентом температуры на поверхности и внутри изделия. Величина этих напряжений тем ниже, чем выше скорость изменения температуры материала, т. е. температуропроводность a , м²/с. В материалах с относительно невысокой пористостью определяющее значение на величину температуропроводности, а значит и на термическую стойкость оказывает теплопроводность: $a = \lambda / c \cdot \rho$ (где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), c — теплоемкость, кДж/(кг·К); ρ — плотность, кг/м³).

Коэффициент теплопроводности мертеля оптимального состава равен 0,832 Вт/(м·К). Такое значение коэффициента теплопроводности характерно для образцов на основе легкоплавкой глины, так как при спекании образуется определенное количество расплава, который при охлаждении переходит в стекловидную фазу, цементируя дегидратированное глинистое вещество.

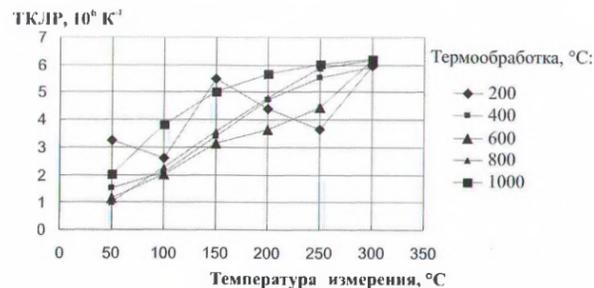


Рис. 2. Зависимость ТКЛР образцов мертеля от температуры термообработки

Таблица 1. Механическая прочность образцов мертеля, подвергнутых термоциклированию

Температура обжига, °С	Предел прочности образцов при изгибе, МПа
200	Разрушились
400	1,6
600	3,32
800	4,82
1000	5,2

Термостойкость мертеля определялась методом термоциклирования. После каждых 10 циклов определялось изменение механической прочности. Установлено, что при умеренном термоциклировании на первых восьми циклах (60 ч работы) свойства образцов не только не ухудшаются, а даже несколько улучшаются. Это вполне объяснимо, поскольку в мертеле продолжают происходить процессы спекания и фазообразования. Возникающие при термоциклическом воздействии микротрещины могут "залечиваться" в процессе дополнительной кристаллизации материала [4]. Дальнейшее увеличение продолжительности термоциклирования приводит к увеличению количества микротрещин на поверхности и, как следствие, к повышению открытой пористости. Образцы мертеля данного состава выдержали 18 циклов нагрева и охлаждения, механические свойства которых после испытания приведены в таблице 1.

Свойства образцов мертеля оптимального состава на основе глины месторождения "Лукомль" с отощителем тенниситом и водоудерживающей добавкой приведены в таблице 2.

Таблица 2

Показатель	Значение
Водопоглощение, %	8,9
Открытая пористость, %	15,2
Кажущаяся плотность, кг/м ³	2089
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,832
ТКЛР, К ⁻¹	6,18 · 10 ⁻⁶

Для изучения влияния термообработки на прочность сцепления кладочного раствора с керамическим материалом была изготовлена композиция "керамика-мертель" и подвергнута термообработке в температурном интервале 200 °С–1000 °С. Показатели прочности сцепления кладочного раствора с керамическим материалом в зависимости от температуры обжига представлены на рис. 3.

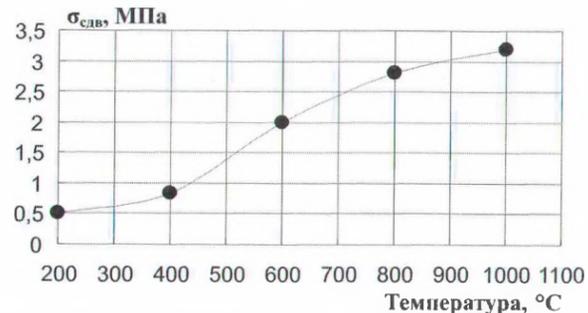


Рис. 3. Зависимость прочности сцепления кладочного раствора с керамическим материалом от температуры обжига

Мертель данного состава обладает высокой прочностью на сжатие (см. рис. 1), но имеет недостаточную адгезию к поверхности керамики (см. рис. 3). Поэтому с целью повышения адгезии раствора к материалу кирпича проводился подбор связующего компонента. В качестве такого связующего использовались кальцинированная сода и NaCl.

Таблица 3. Составы разработанных мертелей

Номер состава	Содержание компонентов, масс. %				
	Глинистый компонент	Массовое соотношение легкоплавкой и тугоплавкой глины	Низкоактивное вяжущее	Бой термостойкого керамического материала (кирпича)	Водоудерживающая добавка
Ш1	25	1:1	23,5	51,0	0,5
Ш2	30	1,0:1,5	15,7	54,0	0,3
Ш3	35	1:2	19,6	45,0	0,4

Исследование адгезии образцов композиций кладки после трех суток сушки показало, что из-за отсутствия начального сцепления некоторые из них разрушились, а остальные образцы показали низкие значения адгезии, порядка 0,01 МПа, но при этом кладочный шов сохранил целостность. С целью обеспечения начальной адгезии кладочного раствора к керамическому материалу в составе мертеля использовался портландцемент. Были изготовлены образцы композиций кладки с использованием растворов из составов, содержащих, мас. %: 55,0–65,0 теннисита; 29,1 глины; 5,0–15,0 портландцемента и 0,4 водоудерживающей добавки.

Полученные образцы обладали достаточной начальной адгезией. Однако после термообработки при температуре свыше 400 °С все образцы разрушились, что обусловлено дегидратацией кристаллогидратов при воздействии температуры. Следовательно, портландцемент нецелесообразно использовать в качестве добавки к кладочному раствору.

Следующий этап исследований был направлен на замену портландцемента низкоосновным цементом, полученным на основе конвертерного шлака Белорусского металлургического завода [5].

Низкоосновное вяжущее обеспечивает кладочному раствору, приготовленному из указанной смеси, быстрое твердение, достаточную прочность на сжатие и хорошую адгезию к поверхности керамического материала, которая сохраняется при цикличности нагрева и охлаждения кладки. Продукты твердения вяжущего имеют значения ТКЛР, близкие к ТКЛР термостойкого печного кирпича, который равен (5–7) · 10⁻⁶ К⁻¹. Составы разработанных мертелей представлены в таблице 3.

После трех суток выдержки на воздухе определяли адгезию образцов, термообработанных при температуре 400 °С и 800 °С, путем испытания на прочность при сдвиге. Наибольшее значение прочности при сдвиге показали образцы состава Ш3 — 0,14 МПа. Были проведены дальнейшие испытания образцов состава Ш3 — проверка адгезии в интервале температур 20 °С–800 °С, а также предела прочности на сжатие на образцах стандартного размера. Установлено, что с повышением температуры обработки адгезия мертеля несколько возрастает за счет увеличения сил молекулярного притяжения, при температурах более 500 °С адгезия начинает снижаться по причине развития усадочных явлений в мертеле, в то время как керамический материал не изменяет свой объем.

Прочностные показатели образцов мертеля (без композиции с керамикой) плавно возрастают с увеличением температуры обработки, что, несомненно (как

указывалось выше), обусловлено развитием процессов спекания с образованием новых более прочных химических связей.

Результаты определения ТКЛР, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что значения ТКЛР данного состава мертеля в термообработанном виде практически соответствуют значениям этого коэффициента керамического материала, разработанного для получения керамического кирпича.

Температурная зависимость образцов сырого и обожженного мертелей отличается, т. к. в первом случае образец претерпевает усадку и это выражается на кривой ТКЛР в виде впадины при температуре 150 °С–200 °С, во втором случае обожженный мертель плавно расширяется аналогично традиционной керамике.

Как известно, мертель в процессе эксплуатации печи работает при градиенте температур от 20 °С–40 °С на поверхности печи до температуры 600 °С в ее топочной части. Естественно, что фазовый состав сырого мертеля в кладке под действием этого градиента будет меняться не идентично по толщине кладки печи. В связи с этим представляет интерес исследование фазового состава мертеля, подвергнутого термообработке в градиентной печи в температурном интервале 100 °С–800 °С. Образцы мертеля оптимального состава в виде гранул на огнеупорной подставке помещались в разогретую градиентную печь и выдерживались в течение 1 ч. После градиентной термообработки образцы подвергались рентгенофазовому анализу (РФА). Качественный фазовый состав мертеля независимо от температуры обработки идентичен и представлен в основном кварцем (α -SiO₂), небольшими количествами гематита (Fe₂O₃) и анортита (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂), о чем свидетельствуют интенсивные дифракционные максимумы кварца и слабые рефлексы остальных фаз. Присутствие анортита обусловлено использованием в качестве отощителя

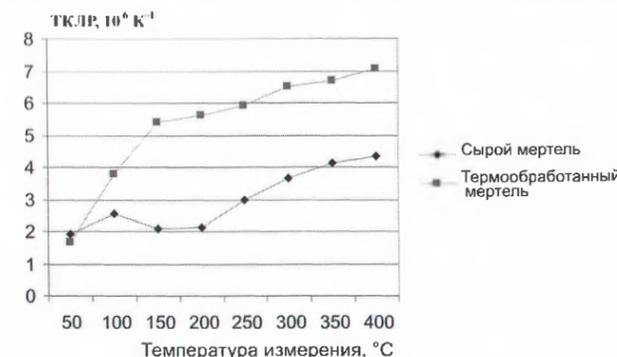


Рис. 4. Зависимость ТКЛР образцов мертеля от температуры измерения

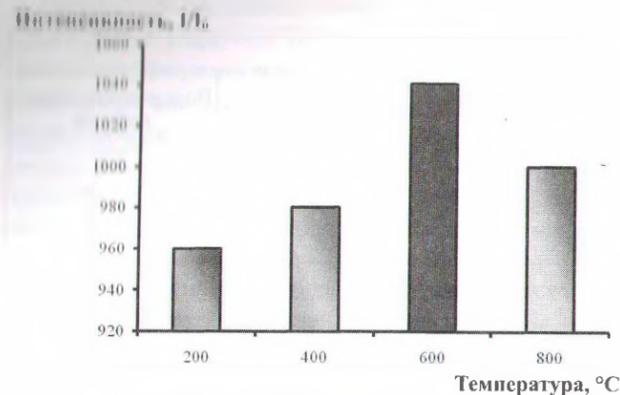


Рис. 5. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кварца ($d = 0,334$) образцов мертеля оптимального состава от термообработки

в мертеле обожженного керамического продукта, в котором алюмосиликат кальция образовался при спекании. Наличие глинистых минералов в сыром и низкообоженном мертеле не фиксируется РФА, несмотря на их присутствие. Это обусловлено очень малым размером глинистых частиц, несовершенством их кристаллической структуры, в результате чего рефлексы на дифрактограммах очень слабые и, как правило, поглощаются интенсивными пиками кварца. Для того чтобы выделить рефлексы глинообразующих минералов, необходима специальная пробоподготовка образца с максимальным удалением кварцевой составляющей. С увеличением температуры термообработки качественный фазовый состав мертеля не меняется, преобладающей кристаллической фазой остается кварц с сопутствующими гематитом и анортитом. В области малых углов ($2\theta = 5^\circ - 13^\circ$) на дифрактограммах наблюдается "галлю", свидетельствующее о наличии определенного количества аморфизированной фазы, которой может являться как дегидратированное глинистое вещество, так и стеклофаза, внесенная с отощителем и образующаяся в мертеле при термообработке при температуре выше 700°C .

Несмотря на неизменный качественный состав некоторые фазовые превращения в мертеле под воздействием температуры все же происходят. При повыше-

нии температуры до $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение рефлекса кварца в 1,1 раза. Известно, что при температуре 573°C кварц претерпевает полиморфное превращение, происходит совершенствование его структуры, что отражается на дифрактограммах. Однако дальнейшее повышение температуры обработки приводит к снижению интенсивности рефлексов других фаз (рис. 5). По мнению авторов, это обусловлено начинающимися процессами спекания, появлением легкоплавких эвтектик благодаря примесным щелочным оксидам и частичным поверхностным взаимодействиям кварца с образующимся расплавом. Это в определенной степени отражается на дифрактограмме мертеля.

Таким образом, можно сделать вывод, что радикальных фазовых изменений в мертеле в температурном диапазоне $200^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ не происходит, что обеспечит его стабильные эксплуатационные характеристики при длительной работе печи.

Технологические свойства образцов кладочного раствора приведены в таблице 4.

Как видно из таблицы 4, кладочный раствор является холоднотвердеющим, набирает за 28 суток такую же прочность на сжатие, как известные мертели для низкотемпературных промышленных печей ($1,8 - 5,7$ МПа), а после термообработки при температуре 800°C имеет прочность $9,0$ МПа и высокую термостойкость ($20 - 25$ теплосмен). Тем самым удалось оптимизировать ранее разработанный состав мертеля и исключить главный недостаток предшественников — низкую адгезию кладочного раствора к поверхности керамического материала. Также в результате проведенных экспериментальных исследований удалось повысить его прочностные показатели.

Разработанный состав мертеля имеет относительно высокую температуру эксплуатации ($1000 - 1150$) $^\circ\text{C}$ и ТКЛР, равный $(5,3 - 6,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Указанные свойства мертеля обеспечивают кладочному раствору повышенную термостойкость (более 20 теплосмен), которая близка к термостойкости разработанного керамического материала для печного кирпича, имеет близкий к нему ТКЛР, что позволяет увеличить срок эксплуатации

Таблица 4. Технологические свойства образцов кладочного раствора

Технологические свойства кладочного раствора из мертеля	Показатели свойств образцов мертелей		
	Ш1	Ш2	Ш3
Время твердения, ч	15	20	18
Температура кладки, $^\circ\text{C}$	От 5 до 40		
Рабочая температура, $^\circ\text{C}$	1100	1150	1000
Водоудерживающая способность, %	97,5	97,2	97,3
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,7	5,3	6,8
Термостойкость (количество теплосмен)	22	25	20
Прочность на сжатие, МПа: после 3 суток твердения после 7 суток твердения после 28 суток твердения	0,5	1,0	2,1
	0,4	0,8	1,8
	0,5	0,9	2,0
Предел прочности при сдвиге, МПа (через 28 суток твердения)	0,3	0,3	0,35

бытовых, банных печей, каминов и других низкотемпературных тепловых установок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ экспериментальных данных позволил выбрать оптимальный состав мертеля, содержащий 50 % глинистой составляющей (тугоплавкая глина месторождения "Городное" и легкоплавкая глина месторождения "Лукомль" или "Осетки" в соотношении 1:1), отсеv теннисита (бой термостойкого керамического кирпича), низкоактивное вяжущее (конвертерный шлак Белорусского металлургического завода) и водоудерживающую добавку (продукт переработки кубового остатка производства искусственного волокна).

2 Разработанный оптимальный состав мертеля, обладающий по свойствам с печным кирпичом, обеспечивает кладочному раствору повышенную термостойкость (более 20 теплосмен), имеет близкий к керамическому материалу для печного кирпича ТКЛР, равный $(5 - 7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, и высокую механическую прочность на сжатие в температурном интервале обработки ($20 - 1000$) $^\circ\text{C}$, что позволяет повысить срок эксплуатации бытовых, банных печей, каминов и других низкотемпературных тепловых установок.

3 Установлена взаимосвязь между составом и связующими свойствами мертелей (адгезия, водоудерживающая способность, прочность сцепления с керамическим материалом), а также выявлена закономерность влияния градиента температур на фазовый состав мертеля и свойства композиции "керамика-мертель".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соснин, Ю. П. Бытовые печи, камины и водонагреватели / Ю. П. Соснин, Е. Н. Бухаркин. — М.: Стройиздат, 1985. — 368 с.
- Сенникова, С. Г. Низкотемпературные мертели / С. Г. Сенникова, К. Е. Васильева, А. К. Карклит // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — Т. 17, № 11. — С. 12-15.
- Дятлова, Е. М. Особенности поведения керамических материалов на основе глин Республики Беларусь в условиях длительных циклических нагрузок / Е. М. Дятлова, Е. С. Какошко, Н. Л. Парфимович, С. В. Плышевский // Строительная наука и техника. — 2009. — № 6(27). — С. 55-60.
- Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий в строительной керамике / В. Ф. Павлов. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
- Мертель: Е. М. Дятлова, С. В. Плышевский, Е. С. Какошко; заявитель Белор. госуд. технологич. ун-т. — № а 20091274; заявл. 31.08.2009.

Статья поступила в редакцию 02.04.2010.