_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА __ КРИСТАЛЛОВ ____

УДК 539.374

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. А. А. Шибков^{1,*}, В. В. Столяров², А. А. Денисов¹, А. Е. Золотов¹, А. В. Шуклинов¹, М. Ф. Гасанов¹

¹ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия ² Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия *E-mail: shibkov@tsu.tmb.ru Поступила в релакцию 16.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 11.10.2021 г.

Экспериментально исследована нестационарная компонента электродного потенциала – сигнала электрохимической эмиссии (ЭХЭ) – поликристаллического титанового сплава BT1-0 в ходе деформирования в дистиллированной воде. Сигнал ЭХЭ имеет непрерывную в полосе частот ~ $10-10^5$ Гц и дискретную в ~ $10-10^3$ Гц составляющие. Дискретные сигналы, как обнаружено, связаны со множественными процессами трещинообразования поверхностного слоя сплава на уровне отдельных зерен, а статистическая функция распределения амплитуд дискретных сигналов ЭХЭ подчиняется степенному закону, характерному для состояния самоорганизующейся критичности. Обсуждается возможная природа дискретной составляющей сигнала ЭХЭ.

DOI: 10.31857/S0023476122030171

введение

Титановые сплавы применяются в авиакосмической отрасли, судостроении, при производстве подводных аппаратов, а также в биомедицине в качестве материалов имплантатов, биосовместимых с костной тканью. Для контроля повреждений титановых сплавов широко используют акустоэмиссионные методы благодаря их высокой чувствительности и относительно невысокой стоимости. Известно, что динамика линий скольжения, двойников и микротрещин в технически чистом титане и некоторых титановых сплавах сопровождается всплесками дискретной акустической эмиссии (АЭ) [1–3]. Однако в реальных условиях эксплуатации интерпретация акустических сигналов сталкивается с известными трулностями: наложение последовательных сигналов, эффекты многократного отражения акустических волн, влияние внешних акустических и электромагнитных шумов и т.д. Для мониторинга и диагностики повреждений в деформируемых в водной среде титановых сплавах наиболее репрезентативно и перспективно использование электрохимической эмиссии (ЭХЭ) – появление скачков электродного потенциала металла, деформируемого в коррозионной среде. ЭХЭ была обнаружена на алюминиевых сплавах, демонстрирующих прерывистую деформацию (эффект

Портевена-Ле Шателье) при растяжении в водной среде [4–6].

Изучение ЭХЭ в деформируемых титановых сплавах важно для контроля их коррозионной стойкости в водных растворах бескислородных кислот, некоторых солей и т.д., особенно в условиях коррозии под напряжением. От электрохимического взаимодействия с водной средой титановый сплав защищает поверхностная пленка оксида TiO₂, которая может разрушаться при выходе на поверхность дислокационного скопления или трещины. Поэтому, как и в алюминиевых сплавах, в титановых следует ожидать появления скачков электродного потенциала – сигналов ЭХЭ, связанных с разрывом защитной оксидной пленки.

Учитывая использование титановых сплавов в судостроении и биомедицине, важно разрабатывать технологии электрохимического мониторинга повреждений поверхности титановых сплавов в морской и пресной воде и водных физиологических растворах. Для изучения этой проблемы необходимо исследовать: механизмы генерирования сигнала ЭХЭ при деформировании титана в дистиллированной воде, влияние солей, входящих в морскую воду и физиологические растворы, на характеристики сигнала ЭХЭ. Настоящая работа посвящена исследованию ЭХЭ при деформировании технически чистого титана BT1-0 в



Рис. 1. Диаграмма растяжения (1) титанового сплава ВТ1-0 в дистиллированной воде и сигнал ЭХЭ (2). $\dot{\epsilon}_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, T = 300 K. Вставка I – форма дискретного сигнала, II – фрагмент записи непрерывной составляющей ЭХЭ.

дистиллированной воде и его связи со множественными процессами разрушения поверхностного слоя.

МЕТОДИКА

Образцы технически чистого титана марки ВТ1-0 в форме двухсторонних лопаток с размерами рабочей части $6 \times 3 \times 0.8$ мм вырезали из холоднокатаной полосы вдоль направления прокатки. Перед испытанием образцы отжигали при 750°С в течение 1 ч, охлаждали вместе с печью. После отжига средний размер зерна составил 120 мкм. Измеряли нестационарную составляющую в полосе частот ~10–10⁵ Гц электродного потенциала E(t) – сигнал ЭХЭ – титанового сплава, деформируемого в дистиллированной воде. Это достигалось использованием импульсного предусилителя (40 дБ) в данной полосе частот, который позволяет фильтровать частоты изменения электродного потенциала менее ~10 Гц, в частности отсеивает постоянную составляющую электродного потенциала.

Схема экспериментального устройства (рис. 1 в [4]) включает в себя испытательную машину, электрохимическую ячейку и регистрирующую аппаратуру. Электрохимическая ячейка представляет собой гальваническую цепь, состоящую из деформируемого плоского титанового образца, погруженного в дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72, удельное сопротивление $\rho = 2 \times$ × 10⁵ Ом·см), и электрода сравнения, который устанавливается вблизи поверхности образца. Канал регистрации нестационарного электрохимического отклика состоял из импульсного предусилителя, аналого-цифрового преобразователя и компьютера.

Растяжение образцов сплава ВТ1-0 проводили в испытательной машине Instron (модель 3344) со скоростью 3×10^{-4} с⁻¹ при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод марки ЭСР-10101,



Рис. 2. Диаграмма растяжения (1) и временные зависимости скорости счета \dot{N} (2) дискретных сигналов ЭХЭ и их количества N(3) при деформировании со скоростью $\dot{\varepsilon}_0 = 3 \times 10^{-4}$ с⁻¹ сплава BT1-0 в дистиллированной воде.

стандартный потенциал которого значительно отличается от стандартного потенциала титана: +0.222 и –1.63 В соответственно. Структуру поверхности деформированного образца исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичная кривая растяжения *I*, $\sigma(t)$, и сигнал ЭХЭ *2*, $\Delta E(t)$, отожженного сплава ВТ1-0. Сигнал ЭХЭ имеет дискретную и непрерывную составляющие (вставки I и II на рис. 1 соответственно). Дискретная ЭХЭ представляет собой последовательность отрицательных колоколообразных всплесков в полосе ~10– 10^3 Гц электродного потенциала амплитудой ΔE_m до 15 мВ (рис. 2). Длительность переднего фронта дискретного сигнала ЭХЭ составляет ~10 мс, а время спада ~30 мс (вставка I на рис. 1). Непрерывная ЭХЭ в виде широкополосного шума (в исследуемой полосе частот от ~10 Гц до ~100 кГц) со средним квадратичным значением ~1 мВ (вставка II на рис. 1) сопровождает почти весь процесс деформирования до разрушения образца. Среднее квадратичное значение шума до начала деформирования составляет ~0.3 мВ.

Подсчитывали количество дискретных импульсов N(t), накопленных к моменту времени t, амплитуда которых превышала $\Delta E_{thr} = 1.5$ мВ и интенсивность сигналов, т.е. скорость счета $\dot{N}(t)$. Временные зависимости этих величин в ходе всего процесса деформации сплава показаны на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, наибольшая интенсивность сигналов ЭХЭ приходится на центральную часть кривой деформирования, где деформирующее напряжение проходит через максимум ($\sigma_m \approx$ ≈ 420 МПа). Первые дискретные сигналы ЭХЭ амплитудой ~3 мВ появляются вблизи условного предела текучести. Скорость счета $\dot{N}(t)$ сигналов ЭХЭ резко возрастает до максимального значе-



Рис. 3. Функция распределения D(s) нормализованной амплитуды *s* сигнала ЭХЭ в двойных логарифмических координатах. Прерывистые линии показывают отрицательные склоны линейных аппроксимаций с коэффициентами $\alpha_1 = 1.68$ и $\alpha_2 = 3.25$ соответственно.

ния (~10 с⁻¹) при 400 МПа, а затем постепенно уменьшается до ~3 с⁻¹ перед разрывом образца при $\sigma_B \approx 380$ МПа (рис. 2). Суммарное количество дискретных сигналов составило $N_{\Sigma} \approx 3200$ (рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты статистического анализа нормализированных амплитуд скачков электродного потенциала $s = \Delta E_m / \langle \Delta E_m \rangle$ $(\left<\Delta E_m\right>-$ средняя амплитуда сигнала ЭХЭ) в виде статистической функции распределения D = $=N_{\Sigma}^{-1}dN/ds$, где N_{Σ} – суммарное количество сигналов, dN — количество сигналов, амплитуда которых попадает в узкий интервал $s - \delta s/2$, $s + \delta s/2$. Как видно из рис. 3, в двойных логарифмических координатах статистическая функция распределения нормализированных амплитуд D(s) подчиняется двум линейным зависимостям, отрицательные коэффициенты наклона которых различаются почти вдвое: -1.68 и -3.25. Это означает, что в соответствующих диапазонах изменения амплитуд сигналов ЭХЭ их статистические функции распределения подчиняются степенным законам:

$$D_1(s) \sim e_1^{-\alpha}$$
 и $D_2(s) \sim e_2^{-\alpha}$

с показателями степени $\alpha_1 = 1.68$ и $\alpha_2 = 3.25$. Эксперименты на шести образцах подтверждают характер зависимости D(s) при $\alpha_1 = 1.5-2.0$ и $\alpha_2 = 3.1-3.4$. Разные функции распределения D_1 и D_2 свидетельствуют о различных механизмах происхождения сигналов ЭХЭ, т.е. о различной природе их источников. Статистические выборки для функций распределения D_1 и D_2 составляют соответственно $N_1 \approx 2850-2900$, $N_2 \approx 300-350$. Функция D_2 описывает статистическое распределение "высокоамплитудных" сигналов ЭХЭ с амплитудой более чем втрое превышающей среднюю амплитуду сигналов.

Степенное распределение амплитуд дискретных сигналов ЭХЭ свидетельствует о самоподобии нестационарного электрохимического отклика, что характерно для фрактальных временрядов [7]. Как известно, степенное ных распределение амплитуд сейсмических сигналов с показателем α ~ 1 (закон Гуттенберга–Рихтера для землетрясений [8]) является одним из признаков состояния самоорганизующейся критичности (СОК) [9]. В зависимости от географии землетрясений показатель α находится в пределах от 1.8 до 2.2 [10]. Согласно [9, 10] для систем с СОК глобальная динамика, как предполагается, контролируется дальнодействующими корреляциями между большим числом локальных объектов – носителей переноса.

В случае пластически деформируемого кристаллического материала корреляционным полем, вероятно, является самосогласованное упругое поле дислокационного ансамбля и микротрещин. Моделирование коллективной динамки дислокационных скоплений (лавин) в их самосогласованном поле в случае чистого монокристалла успешно предпринято в [11] для объяснения степенной статистики дискретных сигналов АЭ. В случае пластически деформируемого поликристалла выход на поверхность дислокационной лавины — плоского скопления дислокаций в пределах одного или нескольких зерен - может спровоцировать прорыв скопления, заблокированного границей зерна или другим скоплением, либо зарождение трещины и выход ее на поверхность в соседних и более удаленных зернах и т.д. В этом смысле можно говорить о корреляции дискретных сигналов ЭХЭ. Определенный вклад в дальнодействующие корреляции может быть обусловлен действием акустических волн, генерируемых подвижными мезодефектами (коллективные открепления дислокаций от стопоров, прорыв через препятствие, зарождение трещины, особенно их выход на поверхность и т.д.), на пороговую динамику других мезодефектов поликристаллического сплава.

Таким образом, дискретные сигналы ЭХЭ, подчиняющиеся степенной статистике с показателем $\alpha_1 = 1.68$, отображают на одну степень свободы процессы разрушения оксидного слоя, которые связаны сильными пространственно-временными корреляциями. В статистическом смысле их можно рассматривать как микроземлетрясения деформируемого образца. Вместе с тем значение $\alpha_2 = 3.25$ для степенной статистики более высокоамплитудных сигналов ЭХЭ свидетельствует о сравнительно низкой корреляции соответствующих событий повреждения поверхности.

Скачки электродного потенциала (сигнал ЭХЭ) связаны с растворением титана в водной среде в локальных областях разрыва оксидной пленки TiO₂. На свежеобразованной поверхности (СОП) титана, находящейся в контакте с водой, образуется двойной электрический слой (ДЭС) из растворенных гидратированных катионов титана и соответствующего избытка электронной плотности со стороны металла. Этот анодный процесс вызывает резкий рост электродного потенциала в отрицательную сторону (вставка I на рис. 1). Одновременно начинается процесс окисления (пассивации) СОП кислородом, растворенным в воде, который вызывает релаксацию электродного потенциала в положительную сторону. Таким образом, предположительно, на переднем фронте дискретного сигнала ЭХЭ происходит растворение титана на СОП, вызванной разрывом оксидной пленки деформационного происхождения, а на заднем фронте преимущественно происходит восстановление оксидной пленки на данном участке СОП.

Причинами разрушения поверхностного оксида в деформируемом сплаве BT1-0 могут быть выход полосы скольжения или двойника на поверхность либо процессы трещинообразования. Для оценки чувствительности метода ЭХЭ к этим процессам примем, согласно полученным данным, что наиболее крупное событие трешинообразования, связанное с отколом целого зерна, вызывает генерирование дискретного сигнала ЭХЭ амплитудой *∆Е_m* ≈ 15 мВ. Площадь СОП при этом составляет порядка $S = 100 \times 150$ мкм². Принимая в первом приближении линейную связь между амплитудой электрохимического сигнала и площадью СОП $\Delta E_m = kS$, что эквивалентно обычно принимаемой постоянной (не зависящей от координат) мощности ДЭС в области СОП, получим $k \approx 1$ мкВ/мкм². Среднеквадратичному шуму ЭХЭ $\Delta E_{\text{noise}} \approx 1 \text{ мВ}$ соответствует пороговое значение площади СОП $S_{\text{thr}} \approx 10^3 \text{ мкм}^2$. Типичные двойники и линии скольжения дают ступеньки на поверхности площадью ~1-100 мкм² [3, 12], которые в случае разрыва оксидной пленки могли бы вызвать изменение электродного потенциала ~1-100 мкВ, т.е. за пределами чувствительности метода ЭХЭ в данных условиях эксперимента. Из приведенных оценок следует, что данные измерения сигнала ЭХЭ деформируемого в водной среде титанового сплава BT1-0 обусловлены в основном процессами трещинообразования на уровне отдельных зерен.

Рассмотрим характерные изменения структуры поверхности сплава ВТ1-0 в ходе одноосного растяжения. На рис. 4а показан общий вид образца, деформированного на 20%. Пластическая деформация локализуется преимущественно в крестообразной области в центральной части образца, образованной пересечением двух макроскопических зон, ориентированных под углами приблизительно ±35° относительно нормального сечения образца, т.е. в направлении максимальных касательных напряжений. В отличие от сопряженных макрополос, образующих крестообразную структуру на стадии образования шейки в некоторых металлических сплавах [13], такая структура формуется в ходе всего пластического течения сплава BT1-0 после начального линейного участка до разрушения образца. В центральной области пересечения зон локализованной деформации наблюдаются следы множественного разрушения (рис. 4б).

Данные растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) показывают, что именно в этой области пересечения происходят интенсивные процессы разрушения по границам зерен, повороты зерен, откалывание целых зерен и т.д. Вместе с тем вне области пересечения зон локализованной деформации трещины размером порядка размера зерна фактически отсутствуют, наблюдается вязкое течение материала со множественными волнистыми линиями скольжения плотностью ~200–500 мм⁻¹ (рис. 5а–5в).



Рис. 4. Зона макролокализации пластической деформации образца сплава BT1-0 в ходе растяжения: а – вид образца, деформированного на 20%; б – схема сопряженных зон макролокализованной деформации, на пересечении которых зарождаются микротрещины.

Согласно данным РЭМ "крупные" трещины имеют средний размер 100-150 мкм (средний размер зерна $\overline{d} \approx 120$ мкм), они распространяются как по границам зерен, так и вдоль линий скольжения внутри зерна (рис. 56, 5в). В первом случае межкристаллитное разрушение может привести к выпаданию отдельных зерен. Наблюдаются зерна с сильно искривленными линиями скольжения в результате поворота зерен с последующим межкристаллитным разрушением (рис. 5б). Возможны также сочетания межкристаллитного и транскристаллитного разрушений в виде, например, крыловидной трещины, состоящей из трещины поперечного сдвига по границе зерна и трещин-"крыльев", которые распространяются в соседние зерна (рис. 5г). Механизм крыловидных трещин разработан в [14, 15] применительно к хрупким поликристаллическим материалам.

Анализ трещин, выходящих на внешнюю поверхность образца, показал, что количество "крупных" трещин размером ~100 мкм составляет ~320, что сопоставимо с количеством высокоамплитудных сигналов ЭХЭ, подчиняющихся степенной статистике с показателем $\alpha_2 = 3.2$ ($N_2 \approx 300-350$). Остальная, большая часть сигналов ЭХЭ ($N_1 \approx 2850-2900$), подчиняющаяся степенной статистической функции распределения с показателем $\alpha_1 = 1.68$, связана с более мелкими, как правило, транскристаллитными трещинами. Такие трещины возникают при пересечении линий скольжения по механизму Коттрелла [16] (рис. 5в), при взаимодействии линии скольжения с границей зерна по механизму Зинера–Стро [17, 18] (рис. 5д), при разрыве границы зерна линией скольжения, т.е. плоским скоплением дислокаций по механизму Стро–Фриделя [18, 19] (рис. 5е) или в результате «вскрытия» линий скольжения за счет сваливания плоского дислокационного скопления в вершину трещины по механизму Гилмана–Рожанского [21] (рис. 5в).

Таким образом, анализ сопоставления картин множественного разрушения поверхности деформированного одноосным растяжением титанового сплава ВТ1-0 с особенностями дискретных сигналов ЭХЭ показывает, что «низкоамплитудные» сигналы ЭХЭ ($\alpha_1 = 1.68$) с амплитудами меньше $\sim 3 \langle \Delta E_m \rangle$ (рис. 3) связаны преимущественно с транскристаллитным разрушением по перечисленным выше механизмам, а «высокоамплитудные» сигналы ($\alpha_2 = 3.2$) с амплитудами больше ~3 $\langle \Delta E_m \rangle$ обусловлены преимущественно межкристаллитным растрескиванием. Последнее характерно для области пересечения зон локализованной деформации в центральной части образца и связано с процессами проскальзывания по границам зерен, поворотом зерен, разрывом тройных стыков и т.д.



Рис. 5. Разрушение поликристаллического сплава BT1-0 при растяжении с постоянной скоростью ($\dot{\epsilon}_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, T = 300 K): а – поверхность разрушенного образца титанового сплава BT1-0; б – примеры межкристаллитного разрушения: 1 – трещина по границе зерна, 2 – откалывание зерна, 3 – межкристаллитное разрушение в результате поворота зерна; в – образование трещин по механизмам: 1 – Гилмана–Рожанского, 2 – Котрелла; г – образование крыловидной трещины; д – образование трещины по механизму Зинера–Стро, трещина показана стрелкой; е – примеры образования микротрещин по механизму Стро–Фриделя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что одноосное растяжение образца титанового сплава BT1-0 в дистиллированной воде сопровождается сигналом электрохимической эмиссии, представляющим собой нестационарную компоненту электродного потенциала. Сигнал ЭХЭ, как обнаружено, имеет непрерывную и дискретную составляющие. Непрерывная составляющая в виде шума в полосе ~10 Гц-100 кГц сопровождает почти весь процесс растяжения до разрыва образца. Дискретные

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 3 2022

колоколообразные сигналы $\Im X \Im -$ отрицательные скачки электродного потенциала в полосе частот ~10–10³ Гц обусловлены процессами трещинообразования на уровне отдельных зерен. Механизм генерирования дискретного сигнала состоит в разрыве оксидной пленки TiO₂, который является триггером анодного процесса растворения титана в воде и связанного с ним формированием двойного электрического слоя из гидратированных катионов титана и соответствующего избытка электронной плотности в металлическом образце.

Природа непрерывной составляющей сигнала ЭХЭ остается неясной. Вероятно, она может быть обусловлена наложением большого числа стохастических процессов повреждений оксидного слоя, связанных с выходом на поверхность множественных линий скольжения и/или двойников, так как динамика индивидуальных дислокационных скоплений и двойников по оценке может вызвать изменение электродного потенциала металла за пределами чувствительности метода ЭХЭ в данных условиях эксперимента. В дальнейшем целесообразно увеличить чувствительность метода ЭХЭ к процессам пластической релаксации, а также синхронно измерять сигналы ЭХЭ и АЭ для оценки роли поверхности в процессах дефектообразования на мезоскопическом уровне в титановом сплаве, деформируемом в водной среде.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321Х0037) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00395).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Friesel M., Carpenter S.H. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. V. 15. P. 1849.
- Камышанченко Н.В., Никулин И.С., Кунгурцев Е.С., Кунгурцев М.С. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 10. С. 44.

- 3. Lebyodkin M.A., Amouzou K., Lebedkina T.A. et al. // Materials. 2018. V. 11. P. 1061.
- Шибков А.А., Денисов А.А., Гасанов М.Ф. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 296.
- 5. Шибков А.А., Денисов А.А., Гасанов М.Ф. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 720.
- 6. Шибков А.А., Гасанов М.Ф., Золотов А.Е. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 1. С. 85.
- 7. *Федер Е*. Фракталы. М.: Мир, 1991. 230 с.
- 8. *Gutenberg B., Richter C.F.* // Ann. Geophis. 1956. V. 9. № 1. P. 1.
- Bak P., Tang C., Wiessenfeld K. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 1. P. 364.
- 10. Jensen H.J. Self-Organized Criticality. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 153 p.
- 11. *Miguel M.C., Vesplignanl A., Zapperi S. et al.* // Nature. 2001. V. 410. № 4. P. 667.
- 12. *Kumar J., Punnose S., Mukhopadhyay C.K. et al.* // Res. Nondestruct. Eval. 2012. V. 23. P. 17.
- 13. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Гордиенко А.И. // Физ. мезомех. 2007. Т. 10. № 4. С. 59.
- 14. Ashby M.F., Hallam S.D. // Acta Metall. 1986. V. 34. P. 497.
- 15. *Schulson E.M.* // Acta Metall. Mater. 1990. V. 38. № 10. P. 1963.
- 16. *Коттрел А.Х.* Теория дислокаций. М.: Мир, 1969. 96 с.
- 17. Zener C. // Trans. ASM. 1948. V. 40. P. 3.
- 18. Stroh A.N. // Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 232. P. 548.
- 19. Stroh A.N. // Adv. Phys. 1957. V. 6. P. 418.
- 20. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высш. шк., 1983. 144 с.
- 21. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.