

---

---

УДК 669.046:539.551

## ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ, ЭРБИЯ И ТУЛИЯ

© 2020 г. А. В. Иванов<sup>а, \*</sup>, В. В. Рябов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: fair\_spirit@list.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

С помощью вибрационного вискозиметра определены величины вязкости ( $\eta$ ) натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) в температурном диапазоне 950–1650 К. Установлены закономерности изменения величин вязкости от температуры и состава, определены температуры начала затвердевания изученных расплавов. На зависимостях логарифма вязкости от обратной температуры выявлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения. Закономерности изменения вязкости объяснены с позиций изменения структуры расплава.

*Ключевые слова:* вязкость, расплав, оксид бора, оксиды редкоземельных элементов, оксид натрия, механоактивация, структура расплава

**DOI:** 10.31857/S0235010620040052

### ВВЕДЕНИЕ

Натриевоборатные системы находят широкое применение в качестве оптических материалов, а легирование их ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) открывает широкие возможности для изготовления полупроводниковой электротехнической продукции. При выращивании многих полупроводниковых кристаллов в качестве защитного флюса применяют чистый оксид бора, а для их микролегирования – различные соединения, включающие редкоземельные элементы лантанидного ряда [1–6]. Большой интерес представляет вязкость расплавленных флюсов, определяющая процессы легирования на границе расплав–кристалл. Вязкость боратных расплавов зависит от состава и структуры.

Измерению вязкости оксида бора и расплавов на его основе посвящено много работ [7–15]. В работах [10–15] было показано влияние на вязкость ионов-модификаторов и предварительной обработки оксидов РЗЭ (в частности, механоактивации [12–15]).

### МЕТОДИКА

Методом вибрационной вискозиметрии на вынужденных колебаниях исследовали вязкость натриевоборатных расплавов. Измерения проводили в печи сопротивления в платиновых тиглях, при этом применяли измерительный шуп из платины диаметром 1 мм. Относительная ошибка при измерении вязкости составила  $\pm 5\%$ . Температуру расплавов контролировали Pt–PtRh термопарой.

Для исследований применяли материалы следующей квалификации:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – о. с. ч.;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  – х. ч.

Механоактивацию всех оксидов РЗЭ проводили на установке АГО-2С в течение 3 мин. Перемешивание компонентов с оксидом бора проводили на центробежной мельнице “Fritsch” в течение 5 мин (выполнено на оборудовании ЦКП “Урал-М”).

**Таблица 1.** Температурная зависимость вязкости натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидов

Система	Na <sub>2</sub> O, мас. %	Вязкость, Па · с при T, К					
		1050	1150	1250	1350	1450	1550
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	–	10.35	6.15	3.90	2.79	2.03
	8.7	5.12	2.14	1.33	0.82	0.56	0.40
	22.07	6.10	1.34	0.55	0.22	0.11	0.07
	30.3	4.81	1.08	0.38	0.17	0.10	0.06
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	–	12.07	7.15	4.66	3.24	2.28
	8.7	3.79	1.68	0.95	0.58	0.38	0.32
	22.07	6.86	1.43	0.43	0.18	0.11	0.07
	30.3	6.10	1.30	0.47	0.23	0.13	0.09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	–	12.46	7.12	4.57	3.23	2.37
	8.7	6.86	3.25	1.89	1.20	0.78	0.59
	22.07	6.11	1.44	0.55	0.25	0.14	0.09
	30.3	6.11	1.49	0.55	0.25	0.15	0.10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	–	6.86	4.14	2.67	1.84	1.39
	8.7	4.68	2.00	1.20	0.74	0.49	0.33
	22.07	7.72	1.61	0.54	0.22	0.12	0.09
	30.3	5.42	1.13	0.49	0.24	0.15	0.10

**Таблица 2.** Температуры начала затвердевания натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов РЗЭ лантанидов

Система	T начала затвердевания (К) при содержании Na <sub>2</sub> O мас. %			
	–	8.7	22.07	30.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1134	971	1015	1012
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1145	957	1022	1024
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1151	984	1016	1017
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050	972	1030	1015

В дальнейшем при плавлении добавляли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве, необходимом для получения в расплаве концентрации 8.7, 22.07 и 30.3 мас. % Na<sub>2</sub>O.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При плавлении оксида бора, при температурах свыше 843 К, происходит гидратирование расплавов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидроксильными группами, концентрация которых будет зависеть от времени нахождения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе и его степени измельчения. Даже нагрев до 1500 К не позволяет удалить значительную часть гидроксильных групп. Обезвоживание расплавленного B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть выполнено только длительным вакуумированием.

Вязкость ( $\eta$ ) расплавленного оксида бора при температуре 1550 К составляет 1.6 Па · с, а энергия активации вязкого течения ( $E_\eta$ ) по экспериментальным данным – 62 кДж/моль. Введение 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ в чистый B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> незначительно изменяет величину  $\eta$  и энергию активации вязкого течения, а также сдвигает температуру начала затвердевания в область более высоких значений [15].

Вязкость боратных расплавов, содержащих 1 мас. % оксида РЗЭ, составляет 1.39–2.37 Па · с при температуре 1550 К (табл. 1, рис. 1). С ростом содержания Na<sub>2</sub>O до 8.7 мас. % значения  $\eta$  снижаются до 0.32–0.59 Па · с. С увеличением содержания Na<sub>2</sub>O до 22.07 мас. % вязкость принимает значения 0.07–0.09 Па · с. Добавки до 30.3 мас. % изменяют величину  $\eta$ , которая составляет 0.06–0.10 Па · с. Введение в расплавы оксида натрия вызывает изменение температуры начала затвердевания (табл. 2). По срав-

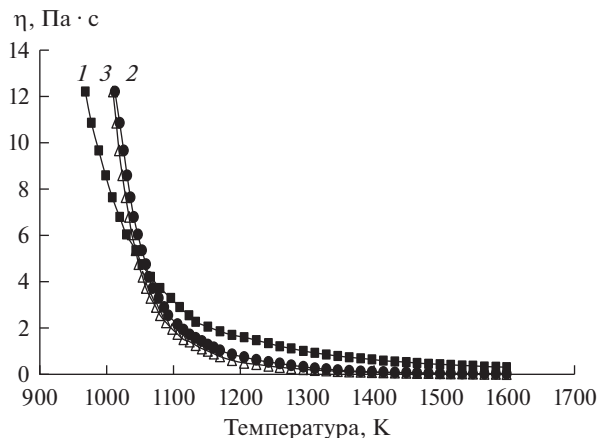


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , при различном содержании оксида натрия: 1 – 8.7, 2 – 22.07 и 3 – 30.3 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

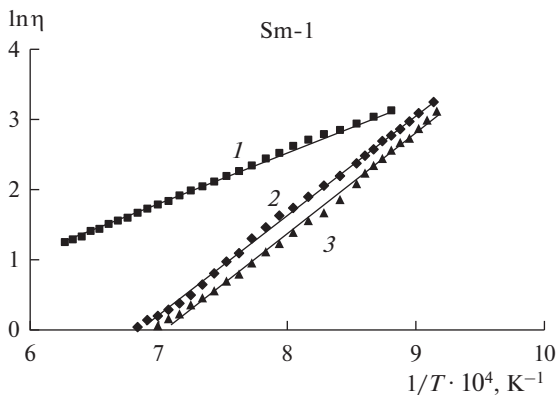


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  от обратной температуры при различном содержании оксида натрия: 1 – 8.7, 2 – 22.07 и 3 – 30.3 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

нению с безнатриевыми расплавами наблюдается снижение температуры затвердевания натриевоборатных систем приблизительно на 120–150 К.

На логарифмических зависимостях вязкости от обратной температуры для исследованных расплавов установлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения ( $E_\eta$ ). Для высокотемпературных участков прямые параллельны (рис. 2), что говорит о близкой энергии активации вязкого течения (табл. 3).

При добавках 8.7 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в данных расплавах  $E_\eta$  составляет 61–70 кДж/моль для высокотемпературных участков и 76–97 кДж/моль для низкотемпературных участков (табл. 3). Рост концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  до 22.07–30.3 мас. % повышает энергию активации вязкого течения почти в 2 раза: до 93–117 кДж/моль на высокотемпературном участке и до 140–180 кДж/моль на низкотемпературном.

Данные на низкотемпературном участке можно объяснить распадом крупных полиборатных групп (таких, как тетраборатные) и их преобразованием в более простые группировки. В этом температурном интервале изменяется структура среднего порядка. На высокотемпературном участке наряду с продолжающимся процессом разруше-

**Таблица 3.** Энергии активации вязкого течения натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидов

Состав	Энергии активации, кДж/моль		
	8.7 мас. % Na <sub>2</sub> O	22.07 мас. % Na <sub>2</sub> O	30.3 мас. % Na <sub>2</sub> O
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61.6*; 93.1**	114.7; 181.1	99.7; 157.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.6; 97.4	93.0; 139.8	102.5; 149.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63.8; 75.9	117.3; 169.0	129.7; 166.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.6; 96.6	89.7; 151.5	72.0; 189.4

\*  $E_{\eta}$  – в высокотемпературной области, \*\*  $E_{\eta}$  – в низкотемпературной области.

ния крупных группировок (включая борксолевые кольца) происходит перестройка структуры ближнего порядка, т.е. преобразование тетраэдров  $B\bar{O}_{4/2}$  (где  $\bar{O}$  – мостиковый кислород) в метаборатные треугольники  $B\bar{O}_{3/2}O^{-}$  [15].

Вязкость изученных расплавов определяется характером трансформации базовых и надструктурных единиц в зависимости от состава [15–18]. Изменения в строении расплавов, как в зависимости от состава, так и от температуры, меняют характер межчастичных взаимодействий, которые определяют величину  $\eta$  для расплава.

В боратных расплавах с содержанием 8.7 мас. % Na<sub>2</sub>O с ростом температуры наблюдается распад борксолевых колец [15–17]. Они преобразуются в неупорядоченную сетку из треугольников  $B\bar{O}_3$ . Происходит также распад колец групп, собранных из тетраэдров  $B\bar{O}_4^{-}$ , в метаборатные единицы. Координационное число ионов РЗЭ при этом увеличивается до 8, растет доля ионных связей.

С ростом температуры в изученных расплавах, содержащих 22.07 мас. % Na<sub>2</sub>O, тетраборатные группировки трансформируются в борксолевые кольца и метаборатные треугольники.

В расплавах с содержанием Na<sub>2</sub>O 30.3 мас. % борксолевые кольца практически отсутствуют. Основными базовыми единицами являются диборатные и ди-триборатные группировки [15–17]. В этой области составов происходит разрушение мостиковых связей в кольцевых группировках и образование метаборатных групп  $B\bar{O}_2O^{-}$ . Также начинает возрастать координационное число катионов-модификаторов: ионов РЗЭ и ионов натрия. Происходит увеличение числа ионных связей, что вызывает снижение вязкости. Повышение температуры способствует ускорению этих процессов.

Увеличение концентрации оксида натрия в боратном расплаве увеличивает число ионных связей, а повышение температуры разрушает крупные полиборатные группировки, переводя их в более простые фрагменты. Эти изменения структуры ближнего и среднего порядка снижают вязкость боратных расплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что введение оксида натрия в боратные расплавы, содержащие 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов значительно снижает вязкость расплавов и температуру начала затвердевания.

Рост концентрации оксида натрия повышает энергию активации вязкого течения как для низко-, так и для высокотемпературных участков логарифмических зависимостей вязкости.

Закономерности изменения величин вязкости от состава и температуры объяснены с позиций изменения структуры расплава.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМЕТ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye N., Zhang Y., Chen W. et al. Growth of nonlinear optical crystal  $Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO_3)_4$  // *J. Cryst. Growth*. 2006. **292**. № 2. P. 464–467.
2. Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. Исследование фазообразования в системе  $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$  ( $M = Sc, La, Y$ ) и новый ортоборат  $ScBaNa(BO_3)_2$  // *ЖНХ*. 2011. **56**. № 1. С. 117–121.
3. Li W., Huang L., Zhang G. et al. Growth and characterization of nonlinear optical crystal  $Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO_3)_4$  // *J. Cryst. Growth*. 2007. **307**. № 2. P. 405–409.
4. Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. Выращивание кристаллов  $MBO_3$  ( $M = La, Y, Sc$ ) и  $LaSc_3(BO_3)_4$  из растворов-расплавов системы  $LiBO_2-LiF$  // *Неорганические материалы*. 2013. **49**. № 5. С. 505–510.
5. Руденко В.В. Выращивание кристаллов  $MBO_3$  ( $M = In, Lu, Sc$ ) из раствора-расплава системы  $B_2O_3-PbO-PbF_2$  // *Неорганические материалы*. 1998. **34**. № 12. С. 1483–1485.
6. Masayuki M., Hiromasa Y., Osamu O. Production of silicon-containing GaAs single crystal / Patent. № 649898 (Japan). МПКС30 В29/42. 1989.
7. Mackenzie J.D. The viscosity, molar volume and electrical conductivity of liquid boron trioxide // *J. physical chemistry*. 1956. **52**. № 11. P. 1564–1568.
8. Napolitano A. Viscosity and Density of Boron Trioxide. // *J. American Ceramic Society*. 1965. **48**. № 12. P. 613–616.
9. Eppler R.A. Viscosity of molten  $B_2O_3$  // *J. American Ceramic Society*. 1966. **49**. № 12. P. 679–680.
10. Мусихин В.И., Пастухов Э.А., Денисов В.М. и др. Вязкость расплавов в системах на основе оксида бора // *Расплавы*. 1992. № 3. С. 40–45.
11. Пастухов Э.А., Истомин С.А., Хохряков А.А. и др. Влияние оксидов самария, тербия и диспрозия на физико-химические свойства оксида бора // *Расплавы*. 1996. № 3. С. 52–57.
12. Истомин С.А., Рябов В.В., Пастухов Э.А. и др. Влияние механохимической обработки исходных смесей на физико-химические свойства боросиликатных расплавов // *Расплавы*. 2008. № 3. С. 3–9.
13. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В. и др. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2011. № 4. С. 11–16.
14. Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В. и др. Влияние механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2014. № 5. С. 69–77.
15. Рябов В.В., Истомин С.А., Хохряков А.А. и др. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ // *Расплавы*. 2015. № 2. С. 35–39.
16. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С. и др. Электронные спектры расплавленных смесей  $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$  ( $Re = Sm, Eu$ ) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
17. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
18. Mitsury K., Yu M., Seiji K. Temperature dependence of elastic properties in alkali borate binary glasses // *J. Molecular Structure*. 2011. **993**. № 1–3. P. 155–159.

## VISCOSITY OF SODIUM-BORATE MELTS CONTAINING MECHANOACTIVE OXIDES SAMARIUM, EUROPIA, ERBIA AND THULIUM

A. V. Ivanov<sup>1</sup>, V. V. Ryabov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

Using a vibrational viscometer, the viscosity values ( $\eta$ ) of sodium-borate melts containing 1 wt % mechanically activated lanthanide oxides ( $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ) in the temperature range of 950–1650 K. The laws of viscosity changes in temperature and composition are established, the temperatures of the onset of solidification of the studied melts are determined. The dependences of the logarithm of viscosity on the inverse temperature revealed high and low temperature regions with different activation energies of the viscous flow. The patterns of viscosity change are explained in terms of changes in the structure of the melt.

*Keywords:* viscosity, melt, boron oxide, rare earth oxides, sodium oxide, mechanical activation, melt structure

## REFERENCES

1. Ye N., Zhang Y., Chen W. et al. Growth of nonlinear optical crystal  $Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO_3)_4$  // *J. Cryst. Growth*. 2006. **292**. № 2. P. 464–467.
2. Svetlyakova T.N., Kononov N.G., Koch A.E. et al. Issledovaniye fazoobrazovaniya v sisteme  $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$  ( $M = Sc, La, Y$ ) i novoy orthoborat  $ScBaNa(BO_3)_2$  [Investigation of phase formation in  $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$  system ( $M = Sc, La, Y$ ) and new orthoborat  $ScBaNa(BO_3)_2$ ] // *JNH*. 2011. **56**. № 1. P. 117–121. (In Russian).
3. Li W., Huang L., Zhang G. et al. Growth and characterization of nonlinear optical crystal  $Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO_3)_4$  // *J. Cryst. Growth*. 2007. **307**. № 2. P. 405–409.
4. Fedorova M.V., Kononova N.G., Koch A.E. et al. Vyrashchivaniye kristallov  $MBO_3$  ( $M = La, Y, Sc$ ) i  $LaSc_3(BO_3)_4$  iz rastvorov-raspлавov sistemy  $LiBO_2-LiF$  [Growing crystals  $MBO_3$  ( $M = La, Y, Sc$ ) and from solutions-melts of system  $LiBO_2-LiF$ ] // *Neorganicheskiye materialy*. 2013. **49**. № 5. P. 505–510. (In Russian).
5. Rudenko V.V. Virashchivaniye kristallov  $MBO_3$  ( $M = In, Lu, Sc$ ) iz rastvora-raspлава sistemy  $B_2O_3-PbO-PbF_2$  [Growing crystals  $MBO_3$  ( $M = In, Lu, Sc$ ) from solution-melt system  $B_2O_3-PbO-PbF_2$ ] // *Neorganicheskiye materialy*. 1998. **34**. № 12. P. 1483–1485. (In Russian).
6. Masayuki M., Hiromasa Y., Osamu O. Production of silicon-containing GaAs single crystal / Patent. № 649898 (Japan). МПКС30 В29/42. 1989.
7. Mackenzie J.D. The viscosity, molar volume and electrical conductivity of liquid boron trioxide // *J. physical chemistry*. 1956. **52**. № 11. P. 1564–1568.
8. Napolitano A. Viscosity and Density of Boron Trioxide. // *J. American Ceramic Society*. 1965. **48**. № 12. P. 613–616.
9. Eppler R.A. Viscosity of molten  $B_2O_3$  // *J. American Ceramic Society*. 1966. **49**. № 12. P. 679–80.
10. Musikhin V.I., Pastukhov E.A., Denisov V.M. et al. Vyazkost' rasplavov v sistemakh na osnove oksida bora [Viscosity of melt containing boron oxide] // *Rasplavy*. 1992. № 3. P. 40–45. (In Russian).
11. Pastukhov E.A., Istomin S.A., Khokhryakov A.A. et al. Vliyaniye oksidov samariya, terbiya i disproziya na fiziko-khimicheskiye svoystva oksida bora [Effect of samarium, terbium and dysprosium oxides on the physicochemical properties of boron oxide] // *Rasplavy*. 1996. № 3. P. 52–57. (In Russian).
12. Istomin S.A., Ryabov V.V., Pastukhov E.A. et al. Vliyaniye mekhanokhimicheskoy obrabotki iskhodnykh smesey na fiziko-khimicheskiye svoystva borosilikatnykh rasplavov [Effect of mechanic chemical treatment of initial mixtures to physicochemical properties of boron-silicate melts] // *Rasplavy*. 2008. № 3. P. 3–9. (In Russian).
13. Istomin S.A., Ivanov A.V., Ryabov V.V. et al. Vliyaniye mekhanooaktivatsii oksidov RZM na vyazkos' boratnykh rasplavov [Effect of REM oxides mechanical activation on the viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2011. № 4. P. 11–16. (In Russian).
14. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ryabov V.V. et al. Vliyaniye mekhanooaktivirovannykh oksidov RZM lantanidnoy gruppy na vyazkost' boratnykh rasplavov [The effect of lanthanide group rare earth oxides activated mechanically on viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2014. № 5. P. 69–77. (In Russian).
15. Ryabov V.V., Istomin S.A., Khokhryakov A.A. et al. Vyazkost' natriyevoboratnykh rasplavov, sodержashchikh mekhanooaktivirovannyye dobavki oksidov RZE [Viscosity of sodiumborate melts containing mechanically activated additions of REE oxides] // *Rasplavy*. 2015. № 2. P. 35–39. (In Russian).
16. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Istomin S.A. Elektronnyye spektry rasplavlennyykh smesey  $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$  ( $Re = Sm, Eu$ ) [Electronic spectra of  $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$  ( $Re = Sm, Eu$ ) molten mixtures.] // *Rasplavy*. 2017. № 6. C. 538–549. (In Russian).
17. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.N. Spektroskopiya i struktura shchelochnoboratnykh stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaliborate glasses and melts]. Yekaterinburg–Miass: UrO RAN, 2009.
18. Mitsury K., Yu M., Seiji K. Temperature dependence of elastic properties in alkali borate binary glasses // *J. Molecular Structure*. 2011. **993**. № 1–3. P. 155–159.