

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТА
В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ УГЛЕКОМПОЗИТНЫХ ОКАТЫШЕЙ**

В.А. Чайка, В.В. Савин, Л.А. Савина, А.В. Осадчий, И.С. Жеребцов, П.Н. Медведская

Виктория Афанасьевна Чайка*, Валерий Васильевич Савин, Людмила Алексеевна Савина
Лаборатория рентгеновской оптики и физического материаловедения, НТЦ «Фабрика», «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта», ул. Гайдара, 6, Калининград, Российская Федерация, 236001

E-mail: v_chayka8@rambler.ru*, VVSavin@kantiana.ru, LSavina@kantiana.ru

Александр Валентинович Осадчий

Лаборатория спектроскопии наноматериалов, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru

Иван Сергеевич Жеребцов, Полина Николаевна Медведская

НТЦ «Фабрика», «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта», ул. Гайдара, 6, Калининград, Российская Федерация, 236001

E-mail: zheredcov@mail.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru

В работе рассмотрен вопрос получения легированных кремнием углекомпозитных окатышей (pellets) заданной пористости, плотности и твердости методом механохимической обработки в шаровой планетарной мельнице РМ100 порошка графита МПГ-7. Углекомпозитные окатыши по своим физико-химическим и структурным свойствам должны отвечать требованиям их дальнейшей обработки методом градиентного пиро-литического уплотнения с целью получения изделий для рассеивающей (диффузоры) и преломляющей (линзы) рентгеновской оптики. Традиционно соответствующие изделия получают прессованием и отжигом наноматериала для придания изделию соответствующей формы, плотности и твердости. Нами предложена технология механохимического синтеза, позволяющая опустить процессы прессования и отжига и непосредственно получить преформы округлой формы, названные окатышами. Для достижения этой цели механохимический синтез проводили для сравнения в стальных и агатовых стаканах с соответствующими шарами. Механохимическую обработку проводили при разной частоте вращения 300 и 600 об/мин. Время обработки составило 15, 30, 45, 60, 75 и 90 мин. С целью достижения достаточной твердости окатышей содержание кремния в загрузке менялось от 2 до 50 %. Использовалось соотношение массы шаров к массе загрузки 3:1, 5:1, 9:1 и 22:1. Наилучшие результаты достигаются при использовании агатовой гарнитуры после 45 мин обработки загрузки с 2 % содержанием кремния при соотношении массы шаров к массе загрузки 9:1. Синтезируемые окатыши среднего линейного размера ~10 мм обладают достаточной технологической твердостью и прочностью и содержат повышенную долю открытой пористости.

Ключевые слова: механохимическая обработка, графит, окатыш

APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT OF GRAPHITE IN PLANETARY BALL MILLS FOR OBTAINING CARBON COMPOSITE PELLETS DOPED WITH SILICON

V.A. Chaika, V.V. Savin, L.A. Savina, A.V. Osadchy, I.S. Zherebtsov, P.N. Medvedskaya

Viktorii A. Chaika*, Valeriy V. Savin, Ludmila A. Savina

Laboratory of X-ray Optics and Physical Material Science, STC "Factory", Immanuel Kant Baltic Federal University, Gaiydar st., 6, Kaliningrad, 236001, Russia

E-mail: v_chayka8@rambler.ru*, VVSavin@kantiana.ru, LSavina@kantiana.ru

Alexander V. Osadchy

Laboratory of Nanomaterials Spectroscopy, Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov st., 38, Moscow, 119991, Russia

E-mail: aosadchy@kapella.gpi.ru

Ivan S. Zherebtsov, Polina N. Medvedskaya

Scientific and Technical Center "Factory", Immanuel Kant Baltic Federal University, Gaiydar st., 6, Kaliningrad, 236001, Russia

E-mail: zheredcov@mail.ru, pmedvedskaya@innopark.kantiana.ru

The paper considers the issue of obtaining silicon-doped carbon pellets of the needed porosity, density and hardness by the method of mechanochemical treatment in a PM100 spherical planetary mill the powder of graphite MPG-7. By their physico-chemical and structural properties, the carbonaceous pellets must satisfy the requirements of their further processing by the gradient pyrolytic densification method in order to obtain products for the diffusing (diffuser) and refractive (lens) x-ray optics. Traditionally, the corresponding products obtained by pressing and annealing the nanomaterial to obtain the product an appropriate shape, density and hardness. We have proposed the technology of mechanochemical synthesis, which allows us to omit the pressing and annealing processes and directly obtain round-shaped preforms called pellets. To achieve this goal, mechanochemical synthesis was carried out for comparison in steel and agate glasses with corresponding balls. Mechanochemical treatment was carried out at different rotational speeds of 300 and 600 rpm. The processing time was 15, 30, 45, 60, 75 and 90 min. In order to achieve a sufficient hardness of the pellets, the silicon content in the charge was varied from 2 to 50%. The ratio of the mass of the balls to the load mass was 3: 1, 5: 1, 9: 1, and 22: 1. The best results are achieved when using an agate beat set after 45 min of batch treatment with 2% silicon content at a ratio of the mass of balls to the batch weight of 9: 1. Synthesized pellets of average linear size ~10 mm have sufficient technological hardness and strength and contain an increased proportion of open porosity.

Key words: mechanochemical treatment, graphite, pellets

Для цитирования:

Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А., Осадчий А.В., Жеребцов И.С., Медведская П.Н. Применение механохимической обработки графита в планетарных шаровых мельницах для получения легированных кремнием углекомпозиционных окатышей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 38–42

For citation:

Chaika V.A., Savin V.V., Savina L.A., Osadchy A.V., Zherebtsov I.S., Medvedskaya P.N. Application of mechanochemical treatment of graphite in planetary ball mills for obtaining carbon composite pellets doped with silicon. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 38–42

ВВЕДЕНИЕ

Применение неравновесных условий для получения материалов с новыми свойствами остается перспективным и востребованным направлением в современной науке и технике. При выборе технологии неравновесного синтеза новых материалов приоритет по-прежнему отдается методам,

характеризующимся простотой технического и технологического решения при минимальной себестоимости продукции.

Методы механохимической обработки порошковых материалов традиционно не теряют своих позиций и расширяют свое применения на новые материалы за счет повышения их энергетических и кинетических возможностей, совершен-

ствования конструкций вибрационных, планетарных и роторных дезинтеграционных систем, в том числе в направлении повышения контролируемости, воспроизводимости результатов и стабильности самого процесса неравновесной обработки материала [1, 2].

Благодаря усовершенствованию технологического оборудования стало возможным реализовать синтез метастабильных фаз и структурно фазовых состояний, включая аморфное и некристаллическое состояния, которые иными способами получены быть не могут, а также синтез неравновесных состояний и метастабильных фаз в тугоплавких сплавах и не сплавляемых системах [3-6].

Особое место среди исследуемых материалов занимает углерод. Его приоритетность определяется максимально большой величиной химической связи в алмазе и большой разновидностью аллотропических форм, включая наноуглеродные образования и сажу [7-10]. В соответствии с этим, весьма широк спектр применения углеродных материалов, в том числе углекомполитов и наноуглекомполитов [11, 12]. В особый класс выделяются материалы на основе углерода для рентгеновской оптики [13-16].

Научной новизной данной работы является исследование влияния на формирование углекомполитных окатышей технологических параметров механохимической обработки и легирования графита кремнием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе рассмотрен вопрос получения легированных углекомполитных окатышей (pellets) заданной пористости, плотности и твердости методом механохимической обработки (МХО) в шаровой планетарной мельнице РМ100 порошка графита заданной марки. Углекомполитные окатыши по своим физико-химическим и структурным свойствам должны отвечать требованиям дальнейшей обработки методом градиентного пироуплотнения [17] с целью получения изделий для рассеивающей (диффузоры) и преломляющей (линзы) рентгеновской оптики [18].

Общеизвестно, что одним из наиболее твердых материалов на основе углерода является карбид кремния (твердость по $MOOCu$ 9,1-9,5) [19]. Поэтому отработывалась технология механохимического синтеза легированных кремнием углекомполитных окатышей из графита МПГ-7 в высокопроизводительной шаровой планетарной мельнице РМ-100. Легирование кремнием достигалось добавлением порошка кремния заданной дисперсности в обрабатываемую порошковую смесь [20]. МХО проводили при 600 об/мин в остаточной атмосфере воздуха, а объектами варь-

ирования были время обработки, соотношения массы графита к массе кремния и соотношение массы шаров к массе загрузки ($m_{ш}:m_3$). Применялась технология механохимического синтеза в стальных и агатовых стаканах с соответствующими шарами.

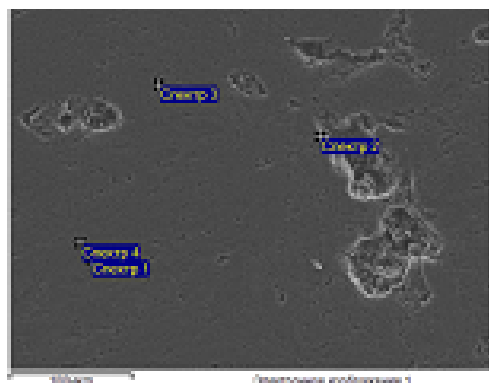
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований выявлено, что использование стальной гарнитуры для графита не дает оптимальных результатов. При 30 мин обработки и соотношении $m_{ш}:m_3 = 22:1$ получают окатыши среднего линейного размера $\sim 7-12$ мм и низкой твердости. Увеличение времени обработки приводит к разрушению ранее сформировавшихся окатышей. Введение в обрабатываемую порошковую смесь кремния ускоряет процесс дезинтеграции (разрушения) частиц графита и приводит к образованию рыхлого нанодисперсного порошка со средним линейным размером частиц порядка 700 нм, который не прилипает к стенкам и шарам. Синтезируемый порошок характеризуется плохой прессуемостью: не компактируется в цилиндрической пресс-форме с диаметром 32 мм при усилиях до 15 т. Увеличение соотношения $m_{ш}:m_3$ ускоряет процесс дезинтеграции.

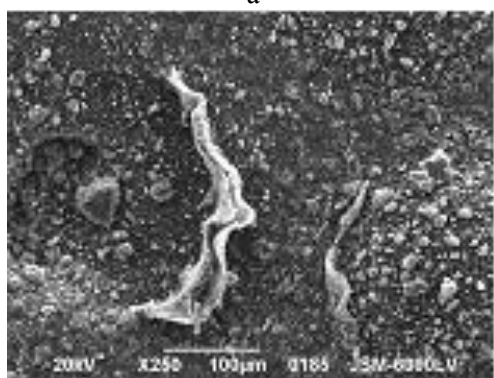
Использование агатовой гарнитуры для механохимической обработки порошка графита (в том числе с добавлением кремния) приводит к получению окатышей среднего линейного размера ~ 10 мм после 30 мин обработки при $m_{ш}:m_3 = 9:1$. Синтезируемые окатыши обладают достаточной технологической твердостью и прочностью и содержат повышенную долю открытой пористости. Увеличение времени обработки нелинейно влияет на количество образующихся окатышей: до 45 мин обработки наблюдается рост; далее, вплоть до 90 мин, уменьшение.

Введение кремния в обрабатываемую порошковую смесь при соотношении массы кремния к массе графита 1:3,5 приводит к уменьшению количества окатышей при обработке в течение 45 мин при $m_{ш}:m_3 = 9:1$ (по сравнению с обработкой нелегированного графита).

Согласно данным исследований на растровом электронном микроскопе JEOL (рисунок) содержание кремния в центре окатышей в (18-20) раз меньше, чем на их поверхности. Рентгенографические исследования показывают наличие в приповерхностном слое окатышей фаз SiO_2 ($\sim 10\%$) и SiC ($\sim 3,5\%$), которые и формируют технологическую твердость и прочность окатышей. Причем содержание кремния в окатышах (центр) в 6-7 раз меньше, чем в оставшемся обработанном порошке, а среднее содержание кремния во всем окатыше сопоставимо с его содержанием в порошке.



а



б

Рис. Изображения РЭМ разреза окатыша (а) и порошкового материала (б) для МХО с $t=45$ мин
Fig. SEM images of pellet cut (a) and powder-like material (б) for MCT with $t=45$ min

Как видно из рисунка, внутри окатышей находятся пустоты неправильной формы и размерами до 60 мкм. Для уменьшения размера пустот увеличивали время обработки и меняли соотношения массы кремния и графита. Увеличение времени обработки свыше 50 мин приводит к уменьшению размеров окатышей. Увеличение соотношение массы кремния к массе графита до 1:9

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ефимов П.А., Лебедев П.П., Ольшевский М.В., Пустовгар А.П.** Патент на изобретение № 2385766, В02С. 2010.
2. **Miani F., Maurigh F., Delogu F.** Nanophase Powders: Mechano-synthesis. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by C.I. Contescu, K. Putyera. Boca Raton: CRC. 2009. V. 5. P. 2923–2937. DOI: 10.1081/E-ENN 120009258.
3. **Nogueira A.E.A., Mourão M.B., Takano C., dos Santos D.M.** Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets. *Mater. Res.* 2010. V. 13(2). P. 191-195. DOI: 10.1590/S1516-14392010000200012.
4. **Кузнецов Ю.В., Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В.** Радиационная защита радиоэлектронной аппаратуры космического назначения. *Усп. современ. радиоэлектроники.* 2015. № 5. С. 50-59.
5. **Никонова Р.М., Аксенова В.В., Поздеева Н.С.** Поведение фуллерен/фуллеритов C60/70 при механическом воздействии. Сб. тез. докл. VIII Всерос. shk-конф. молодых ученых «CoМУ-2010». Ижевск: ФТИ УрО РАН. 2010. С. 89.

дает трехкратное увеличение выхода окатышей размерами ~6 мм и двукратное увеличение их твердости.

Анализируя результаты, можно сделать следующие допущения и выводы. Поскольку в планетарной шаровой мельнице частицы материала в значительной мере испытывают взаимодействие с шарами и стаканом по типу трения (качения и/или скольжения), то в системе может иметь место явление электризации. Оно существенно сильнее будет выражено при использовании агатовой гарнитуры, которая обладает диэлектрическими свойствами. Внесение в систему кремния усиливает явление локальной (точечной) электризации. Электростатические взаимодействия влияют на процессы МХО. В частности, это способствует локальному скоплению притягивающихся частиц материала и последующей их конгломерации за счет ударных воздействий шаров, возникновения ударной и искровой разрядной сварки. Как следствие, формируются окатыши, которые могут стабилизироваться за счет фазообразования в условиях аномального массопереноса (в зоне ударной деформации и локальных электрических полей) легирующего элемента, в нашем случае кремния.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования доказывают возможность получения легированных кремнием углекомпонитных окатышей механохимической обработкой графита МПГ-7 в шаровой планетарной мельнице РМ100.

Работа выполнена при финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации по ГЗ №16.4119.2017/ПЧ.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

REFERENCES

1. **Yefimov P.A., Lebedev P.P., Ol'shevskiy M.V., Pustovgar A.P.** RF Patent N 2385766. 2010 (in Russian).
2. **Miani F., Maurigh F., Delogu F.** Nanophase Powders: Mechano-synthesis. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by C.I. Contescu, K. Putyera. Boca Raton: CRC. 2009. V. 5. P. 2923–2937. DOI: 10.1081/E-ENN 120009258.
3. **Nogueira A.E.A., Mourão M.B., Takano C., dos Santos D.M.** Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets. *Mater. Res.* 2010. V. 13(2). P. 191-195. DOI: 10.1590/S1516-14392010000200012.
4. **Kuznetsov Yu.V., Gulbin V.N., Kolpakov N.S., Polivkin V.V.** Radiation protection of radio electronic equipment for space purposes. *Uspekhi Sovr. Radioelectron.* 2015. N 5. P. 50-59 (in Russian).
5. **Nikonova R.M., AksenoVA V.V., Pozdeeva N.S.** The behavior of fullerenes/ fullerites C60/70 under mechanical action. Collect. abstracts. VIII Vseros. Shk-Conf. young scientists "CoМУ-2010". Izhevsk: FTI UrB RAS. 2010. P. 89 (in Russian).

6. **Никонова Р.М., Поздеева Н.С., Ладьянов В.И.** Деформационное поведение меди при механоактивации с углеродом. *Химич. физика и мезоскопия*. 2011. Т. 13. № 1. С. 88-93.
7. **Беленков Е.А., Грешняков В.А.** Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. Вып. 10. С. 2145–2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
8. **Борунова А.Б.** Влияние дозы механической активации на дефектную структуру искусственного графита. *Коллоид. журнал*. 2015. Т. 77. С. 134-143.
9. **Нечитайлов А.А.** Структура и особенности термического окисления углеродных наноструктурированных материалов. *Журн. приклад. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 10. С. 1618-1623.
10. **Баннов А.Г., Тимофеева А.А., Шинкарев В.В., Дюкова К.Д., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Юсин С.И.** Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита. *Физикохим. пов-ти и защ. материалов*. 2014. Т. 50. № 2. С. 166-173. DOI: 10.7868/S0044185614020041.
11. **Железняк В.Г., Чурсова Л.В.** Модифицирование связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения. *Авиацион. мат-лы и технол.* 2014. № 1. С. 47-50. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50.
12. **Савченко Д.В., Ионов С.Г., Сизов А.И.** Свойства углерод-углеродных композитов на основе терморасширенного графита. *Неорг. мат-лы*. 2010. № 2. С. 171-178.
13. **Гульбин В.Н., Колпаков Н.С.** Облегченные радиационно-защитные композиты. *Наукоем. технол.* 2014. Т. 15. № 3. С. 4-16.
14. **Beisembetov I.K., Nusupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh.** Synthesis of SiC thin films on Si substrates by ion-beam sputtering. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 2. P. 392–399. DOI: 10.1134/S1027451015010267.
15. **Liu G., Yang K., Li J.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale. *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. P. 6285–6292. DOI: 10.1021/jp710942m.
16. **Terentyev S., Polikarpov M., Snigireva I., Di Michiel M., Zholudev S., Yunkin V., Kuznetsov S., Blank V., Snigirev A.** Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron x-ray sources. *J. Synchrotron Radiat.* 2017. V. 24. P. 103-109. DOI: 10.1107/S1600577516017331.
17. **Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А.** Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами. *Конструкции из композиц. мат-лов*. 2015. N 1. С. 26–29.
18. **Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A.** Spectral X-ray glitches in monocrystalline diamond refractive lenses. *Phys. Stat. Solid. B.* 2017. V. 255. Iss. 1. P. 1700229, DOI: 10.1002/pssb.201700229.
19. **Ивенин С.В.** Обработка пластин монокристаллического карбида кремния. *Вестн. Мордов. ун-та. Электротехн.* 2015. Т. 25. № 4. С. 37-50. DOI: 10.15507/0236-2910.025.201504.037.
20. **Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И.** Сравнительный анализ силицированных графитов нового поколения с зарубежными аналогами. Сб. тез. докл. 8-ой Междун. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология». Троицк. 2012. С. 466-467.
6. **Nikonova R.M., Pozdeeva N.S., Ladyanov V.I.** Deformation behavior of copper during mechanoactivation with carbon. *Khim.Fizika Mezoskop.* 2011. V. 13. N 1. P. 88-93 (in Russian).
7. **Belenkov E.A., Greshnyakov V.A.** Structure, properties, and possible mechanisms of formation of diamond-like phases. *Fiz. Tverd. Tela.* 2016. V. 58. Iss.10. P. 2145–2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
8. **Borunova A.B.** Effect of the dose of mechanical activation on the defective structure of artificial graphite. *Kolloid. Zhurn.* 2015. V. 77. P. 134-143 (in Russian).
9. **Nechitaiylov A.A.** Structure and features of thermal oxidation of carbon nanostructured materials. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2011. V. 84. N 10. P. 1618-1623 (in Russian).
10. **Bannov A.G., Timofeeva A.A., Shinkarev V.V., Dyukova K.D., Ukhina A.V., Maksimovskiy E.A., Yusin S.I.** Synthesis and investigation of the properties of graphite oxide and thermally expanded graphite. *Fizikokhim. Pover. Zashch. Mater.* 2014. V. 50. N 2. P. 166-173 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044185614020041.
11. **Zheleznyak V.G., Chursova L.V.** Modification of binders and matrixes on their basis in order to increase the fracture toughness. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2014. N 1. P. 47-50 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50.
12. **Savchenko D.V., Ionov S.G., Sizov A.I.** Properties of carbon-carbon composites based on thermally expanded graphite. *Neorg. Mater.* 2010. N 2. P. 171-178 (in Russian).
13. **Gulbin V.N., Kolpakov N.S.** Lightweight radiation-protective composites. *Naukoemk. Tekhnol.* 2013. V. 15. N 3. P. 4-16.
14. **Beisembetov I.K., Nusupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh.** Synthesis of SiC thin films on Si substrates by ion-beam sputtering. *J. Surf. Investig. X-ray, Synch. Neut. Techniq.* 2015. V. 9. N 2. P. 392–399. DOI: 10.1134/S1027451015010267.
15. **Liu G., Yang K., Li J.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale. *J. Phys. Chem.* 2008. V. 112. P. 6285–6292. DOI: 10.1021/jp710942m.
16. **Terentyev S., Polikarpov M., Snigireva I., Di Michiel M., Zholudev S., Yunkin V., Kuznetsov S., Blank V., Snigirev A.** Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron x-ray sources. *J. Synchrotron Radiat.* 2017. V. 24. P. 103-109. DOI: 10.1107/S1600577516017331.
17. **Timofeev P.A., Reznik S.V., Timofeev I.A.** Study of the possibility of obtaining carbon-ceramic composite materials by liquid-phase impregnation of the carbon framework by polymer precursors. *Konstruktsii iz Kompozits. Mater.* 2015. N 1. P. 26-29 (in Russian).
18. **Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A.** Spectral X-ray glitches in monocrystalline diamond refractive lenses. *Phys. Stat. Solid. B.* 2017. V. 255. Iss. 1. P. 1700229, DOI: 10.1002/pssb.201700229.
19. **Ivenin S.V.** Monocrystalline silicon carbide wafers processing. *Vestn. Mordov. Un-ta. Elektrotekh.* 2015. V. 25. N 4. P. 37-50 (in Russian). DOI: 10.15507/0236-2910.025.201504.037.
20. **Sorokin O.Yu., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I.** Comparative analysis of siliconized graphite of a new generation with foreign analogues. Collect. abstracts. 8 Int. Conf. «Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology». 2012. Troitsk. P. 466-467 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018
Принята к опубликованию 09.10.2018

Received 15.06.2018
Accepted 09.10.2018