

УДК 621.74.02

Бабкин Владимир Григорьевич,

д.т.н., ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск

lpiomd@bk.ru

Чеглаков Владимир Викторович,

главный металлург, ООО "КраМЗ", г. Красноярск

Христинич Роман Мирославович,

д.т.н., ООО НПО "Металлургэнергопром", г. Красноярск

Пушкарева Татьяна Павловна

д.пед.н., ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск

a_tatianka@mail.ru

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СВИНЦА ПРИ ВЫПЛАВКЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Cu-Mg-Pb В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Аннотация

Диспергирование свинца при выплавке деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mg-Pb и укрупнение частиц свинецсодержащей фазы в процессе литья оказывают существенное влияние на структурообразование слитка. В работе исследована возможность управления этими процессами при получении свинецсодержащих алюминиевых сплавов в транспортном ковше за счет модифицирования расплава поверхностно-активным оловом и электромагнитного перемешивания при вводе в расплав брикетированной лигатуры, содержащей, масс. %: 50Al, 45Pb, 5Cu. Установлены оптимальные параметры перемешивания расплава, обеспечивающие эффективное диспергирование свинца и его равномерное распределение в объеме расплава.

Технические решения по новой технологии получения свинецсодержащих алюминиевых сплавов в транспортном ковше переданы для реализации в ООО «КраМЗ».

Ключевые слова: свинецсодержащие алюминиевые сплавы, транспортный ковш, брикетированные лигатуры, поверхностно-активные вещества, электромагнитное перемешивание расплава.

LEAD DISPERSION WHEN SMELTING ALUMINIUM ALLOYS OF THE AL-CU-MG-PB SYSTEM IN THE CONDITIONS OF STRUCTURIZATION REGULATION

Babkin Vladimir Grigorievich

Cheglakov Vladimir Viktorovich

Khristinich Roman Miroslavovich

Pushkaryeva Tatyana Pavlovna

Abstract

Dispersion of lead when smelting deformable aluminum alloys of the Al-Cu-Mg-Pb system and integration of particles of a lead-bearing phase in the course of casting have significant effect on

structurization of an ingot. The possibility of management of these processes when receiving lead-bearing aluminum alloys in a transport ladle due to modifying of fusion by superficial active tin and electromagnetic hashing during input in fusion of the bricketed ligature containing of masses %: 50Al, 45Pb, 5Cu is investigated in the article. The optimum parameters of fusion hashing providing the effective dispersion of lead and its uniform distribution in volume of fusion are set.

Technical solutions on new technology of receiving lead-bearing aluminum alloys in a transport ladle are transferred for realization to LLC KRAMZ.

Key words: lead-bearing aluminum alloys, transport ladle, the bricketed ligatures, superficially active agents, electromagnetic hashing of fusion..

Введение

При полунепрерывном литье слитков из свинецсодержащих деформируемых алюминиевых сплавов системы *Al-Cu-Mg* с добавками свинца и висмута наблюдается склонность к укрупнению частиц продуктов разложения. Установлено [1], что при затвердевании слитков растущими кристаллами захватываются частицы свинца менее 0,1-0,25 мкм, а более крупные вытесняются в междендритное пространство, где они укрупняются до 20-30 мкм за счет коалесценции. В донных частях слитка размер частиц может достигать 50-100 мкм.

Структуру монотектических сплавов системы *Al-Pb* можно улучшить их перегревом выше линии ликвидус на 200-300°C или на 150-200°C выше купола несмешиваемости с последующей закалкой в воде перегретого до гомогенного состояния расплава. Однако, даже в структуре гранул, полученных таким способом, наряду с частицами менее 0,25 мкм имеются и более крупные включения свинца, которые могли образоваться выше температуры монотектического превращения [2]. Кроме того, высокотемпературная обработка расплава и повышенные скорости охлаждения неприемлемы в условиях промышленного производства слитков из свинецсодержащих деформируемых алюминиевых сплавов.

Определенный интерес для получения слитков с однородным химическим составом и мелкозернистой структурой представляет внепечное перемешивание расплава перед заливкой. Благодаря интенсивному перемешиванию двухфазной смеси жидкостей можно получить гомогенный раствор без предварительной высокотемпературной обработки [3]. Однако, как указывается в цитируемой работе, диспергировать расплав из несмешиваемых жидких фаз до частиц размеров порядка 10^{-8} м возможно тогда, когда межфазное натяжение на границе двух жидких фаз стремится к нулю.

В зависимости от вида расходуемой энергии, перемешивание в процессе внешней обработки может быть механическим, пневматическим, электромагнитным. В настоящее время для перемешивания расплавов на основе алюминия применяют совмещенные устройства механического перемешивания в ковшах с одновременным вводом в расплав рафинирующей газофлюсовой смеси.

Недостатком установок механического перемешивания в ковшах является быстрый износ роторов-мешалок, находящихся в жидком металле и расположение приводов роторов в высокотемпературной зоне. Пневматическое перемешивание, т.е. перемешивание за счет энергии предварительно сжатого газа, также имеет недостатки: повышенная окисляемость металла, возможность загрязнения металла шлаковыми включениями, потери металла, связанные с выбросами при барботажном перемешивании жидкого металла и др.

Наиболее перспективными являются устройства электромагнитного перемешивания электропроводных расплавов, которые применяются в металлургии и литейном производстве [7–9]. Распространение в металлургии получили способы бесканального электромагнитного перемешивания с использованием специальных индукторов, установленных под днищем печи или на боковой стороне печи и ковшей (рис. 1).

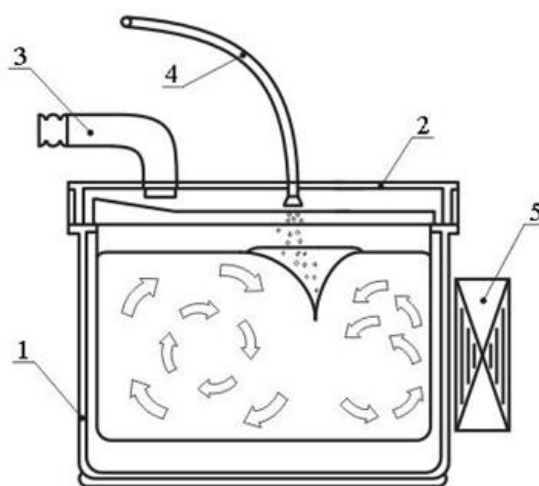


Рис. 1 – Устройство электромагнитного перемешивания с индуктором, расположенным сбоку ковша: 1– ковш; 2- крышка; 3- воздуховод удаления газа; 4- устройство для подачи лигатуры или флюса; 5- индуктор.

Расположение индуктора на боковой стороне особенно актуально при перемешивании расплавов в ковшах, когда замена или ремонт такого индуктора не связаны непосредственно с ковшом. Кроме того, одна такая индукционная установка может обработать любое количество ковшей. Для расчета технологических параметров этой технологии применительно к системе «ковш-ЭМП» научными сотрудниками ООО «Металлургэнергопром» под руководством Р.М. Христинича была разработана численно-математическая модель диспергирования свинца в расплаве алюминия при обработке в транспортном ковше. В модели учитывали: характеристики вращающегося электромагнитного поля, воздействующие на расплав в ковше; характеристики гидродинамического поля в области расплава; характеристики тепловых процессов в системе расплав-лигатура системы Al-Pb-Cu при различных технологических режимах. На основе разработанной модели выполнены расчеты электромагнитных параметров системы «ковш-индуктор», гидравлические параметры жидкого алюминия в ковше. В

частности, значения магнитной индукции на границе «футеровка-жидкий металл» составляет 0,3-0,4 тесла, а скорости жидкого алюминия в активной области индуктора достигают величины 0,8 м/с. Расчеты траектории движения частиц свинца показали, что при интенсивном движении алюминиевого расплава свинец эффективно диспергируется в алюминиевом расплаве во всем объеме ковша. Однако результаты этого анализа требуют производственной проверки. Кроме того, после эмульгирования расплава требуется фиксация этого состояния, которое обычно достигается ускоренным охлаждением расплава или введением в расплав поверхностно-активных веществ, позволяющих снизить межфазное поверхностное натяжение на границе двух жидких фаз алюминия и свинца. Выбор ПАВ для данной системы требует специальных исследований.

В связи с этим цель работы – исследование эффективности новой технологии получения свинецсодержащих деформируемых алюминиевых сплавов в транспортном ковше с применением брикетированных лигатур системы Al-Pb-Cu и использованием электромагнитного перемешивания, а также влияния ПАВ на формирование структуры слитков.

Методика опытно-промышленных испытаний МГД технологии диспергирования свинца и экспериментальных исследований

Опытно-промышленные испытания диспергирования свинца при получении свинецсодержащих деформируемых алюминиевых сплавов в транспортном ковше проводили в условиях ООО «КраМЗ» на установке электромагнитного перемешивания, представленной на рис. 2.

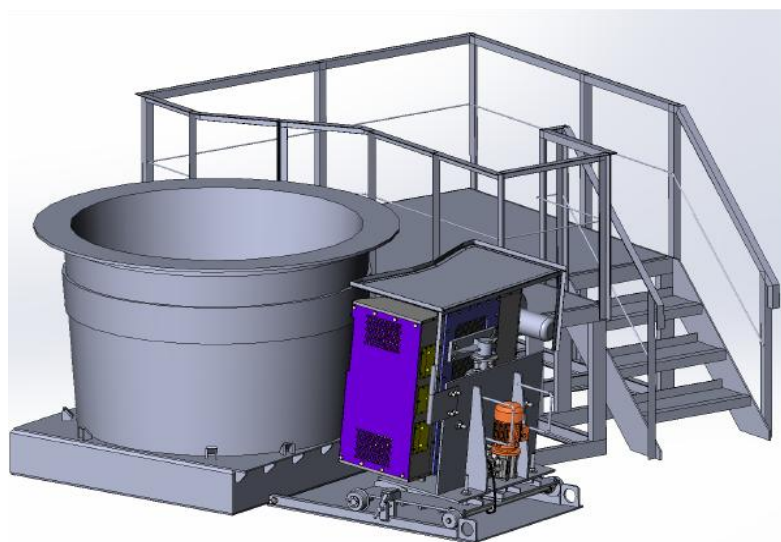


Рис. 2. – Установка электромагнитного перемешивания

Она включает в себя двухфазный индуктор с вентилятором воздушного охлаждения, источник питания низкой частоты, пульт управления с коммутационной и защитной

аппаратурой, транспортный ковш и рабочую площадку обслуживания установки. Установка оснащена системой аспирации и удаления газов из пространства над ковшом с металлом. Удаляемые газы очищаются от пыли и выводятся за пределы литейного отделения. Оптимальными параметрами установки являются режим работы индуктора при токе 230 А и частоте питающего напряжения 1,5 Гц. Данные параметры обеспечивают скорость движения расплава в активной области индуктора в диапазоне 1,1-1,3 м/с; в противоположной области ковша по отношению к индуктору скорости достигают величин 0,8-1,0 м/с.

Сплав системы Al-Cu-Mg выплавляли в пламенной печи ООО «КраМЗ», переливали в транспортный ковш и доставляли к установке электромагнитного перемешивания. Предварительно на рабочую площадку установки поступала свинцовая лигатура в виде круглых брикетов, уложенных в коробки (рис. 3).



Рис. 3 – Брикетированная лигатура на рабочей площадке установки ЭП

Лигатура имела следующий состав, мас. %: свинец – 45; медь – 5; алюминий – 50. После задания параметров перемешивания и включения комплекса электромагнитного перемешивания в работу, в ковш с расплавами загружали заданное количество лигатуры. Через каждые 5 минут работы установки электромагнитного перемешивания с поверхности расплава брали пробы для химического анализа.

Сплавы с применением брикетированной лигатуры системы Al-Cu-Mg-Pb для исследования поверхностных свойств выплавляли в печи Таммана. Лигатуру вводили в расплав при определенной температуре из расчета получения в сплаве заданного количества свинца. Расплав перемешивали, выдерживали в графитовом тигле 5 минут и после снятия шлака разливали в стальной кокиль. Из полученных слитков вырезали пробы для химического анализа и образцы для металлографических исследований. Микроструктуру образцов изучали с применением микроскопа AxioObserver. Поверхностные свойства сплавов для расчета межфазного натяжения определяли на универсальной вакуумной установке «Капля» конструкции НИИ «ИЗОТЕРМ» (г. Брянск)

Результаты исследований и их обсуждение

На начальном этапе исследования возможности приготовления сплавов системы Al-Cu-Mg-Pb в транспортном ковше с применением электромагнитного перемешивания задавали следующие параметры на панели установки: амплитуда тока 200А; частота 1Гц; время работы 5 мин; время реверса 3 мин; движение расплава «вверх» 3 мин; движение расплава «вниз» 2 мин. Общее время перемешивания составляло 20 минут. Предварительные испытания показали возможность повышения эффективности диспергирования свинца по сравнению с выплавкой сплава в индукционных тигельных печах, за счет периодического реверсирования направления бегущего магнитного поля. В этот период в расплаве создается максимальная турбулентность и растворение свинца происходит преимущественно за счет конвективной диффузии, скорость которой на порядок выше молекулярной диффузии. Однако, из-за плохого смачивания жидким свинцом расплава на основе алюминия в области со стороны, противоположной индуктору, при движении расплава «вверх», где скорость движения значительно меньше скорости движения расплава «вниз» со стороны области расположения индуктора, возможно слияние капель свинца (коалесценция), т.е. их укрупнение и ликвация по плотности. Этим объясняется достаточно низкий процент равномерного распределения свинца – 73%.

С целью повышения скорости движения расплава в активной области индуктора до 1,1-1,3 м/с, а в противоположной области ковша по отношению к индуктору – до 0,8-1,0 м/с была произведена корректировка параметров установки электромагнитного перемешивания до следующих значений: амплитуда тока 230А; частота 1,5Гц; время перемешивания 30 мин; реверс движения расплава осуществлялся через 10 мин; начальная температура расплава – 775°C; конечная температура – 742°C. Увеличение скорости движения вместе со снижением диффузионного контроля привело к более эффективному диспергированию свинца, увеличению поверхности контакта частиц свинца с расплавом алюминия и интенсификации процесса растворения.

На форму и размер частиц свинца, реагирующих с расплавом на основе алюминия, помимо гидродинамических факторов могут влиять поверхностные свойства двух несмешивающихся жидких фаз: динамическое межфазное натяжение и условия смачивания жидким свинцом расплава алюминия при небольших перегревах над точкой плавления. Если в систему, включающую две несмешивающиеся жидкости, ввести капиллярно-активное вещество, то его адсорбция на поверхности раздела должна вызвать снижение межфазного натяжения и повысить эффективность диспергирования свинца. В качестве веществ с высокой поверхностной активностью к алюминию выбрали висмут и олово, которые в количестве 0,044-0,047 и 0,011-0,012% соответственно входили в состав шихты. Олово, как отмечается в работах [5,6], также снижает ликвацию свинца в сплавах системы Al-Pb; Al-Pb-Si-Cu. Для более точного фиксирования включений свинца при определенном времени перемешивания

расплава пробы отливали в емкость с водой через 5,15 и 30 минут после ввода лигатуры и в дальнейшем подвергали химическому анализу и металлографическому исследованию. Результаты химического анализа образцов, взятых из различных зон по объему расплава в ковше, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний, проведенных ООО «КраМЗ» 17.10.2017

Сплав, контракт, заявка	№ плавки, маркировка образцов	Результаты анализа – массовые доли элементов в %											
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Bi	Sn
Al-Pb	1	0.44	0.57	3.37	0.43	0.67	0.041	0.17	0.29	0.048	0.54	0.046	0.01
	2	0.44	0.58	3.45	0.42	0.65	0.042	0.17	0.30	0.045	0.95	0.045	0.01
	3	0.43	0.59	3.43	0.42	0.65	0.041	0.17	0.30	0.046	1.14	0.044	0.01
	4	0.44	0.60	3.52	0.42	0.66	0.042	0.17	0.30	0.045	1.20	0.044	0.01
	5	0.44	0.60	3.46	0.42	0.65	0.042	0.17	0.30	0.046	1.22	0.044	0.01
	6	0.43	0.59	3.45	0.42	0.65	0.041	0.17	0.30	0.046	1.35	0.044	0.01
	7	0.43	0.59	3.42	0.42	0.64	0.043	0.17	0.30	0.047	1.47	0.044	0.01
	8	0.44	0.59	3.46	0.42	0.64	0.041	0.17	0.31	0.045	1.48	0.045	0.01
	9	0.44	0.60	3.50	0.42	0.65	0.042	0.17	0.31	0.045	1.51	0.047	0.01
	10	0.43	0.59	3.44	0.42	0.64	0.042	0.17	0.32	0.047	1.46	0.044	0.01

Из нее следует, что сплав системы Al-Cu-Mg является многокомпонентным, среднее содержание свинца составляет 1,2%. Количество поверхностно-активных примесей (Bi, Sn) в среднем составило 0,056%, что является полезным для улучшения распределения свинца по объему расплава, но недостаточным для их активного действия. Наличие примесей ПАВ в расплаве и повышение скорости движения расплава в активной области индуктора улучшило усвоение свинца и способствовало его более равномерному распределению по объему. Коэффициент равномерного распределения свинца по объему составил 91%.

Приближение расплава к однородному состоянию оказало положительное влияние на процесс кристаллизации и структуру отливок. Установлено, что в структуре всех образцов присутствуют свинцовые монотектики различных размеров (рис. 4).

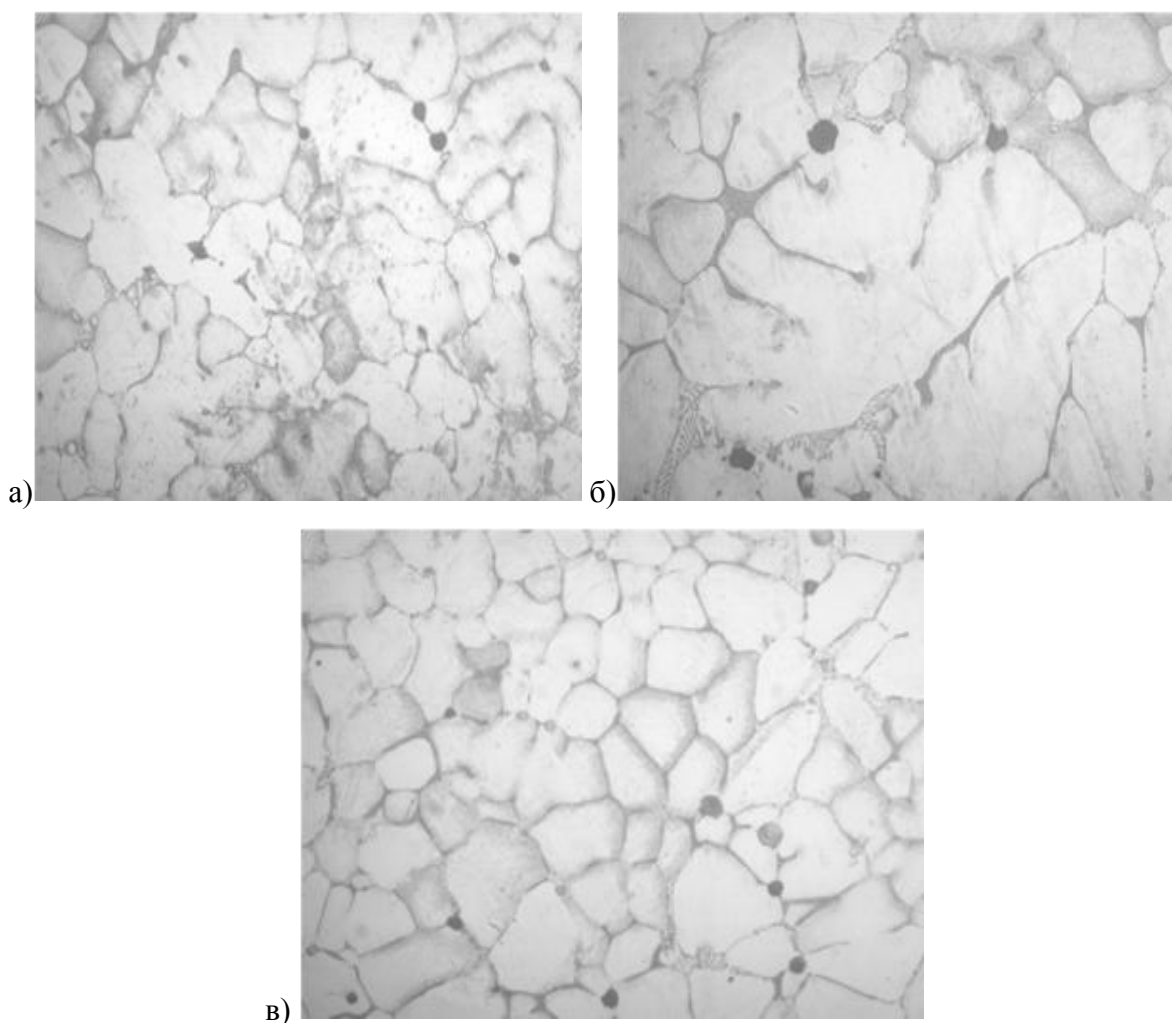


Рис. 4. Микроструктура отливок из сплава системы *Al-Cu-Mg-Pb*:
 а – проба №1; б – проба №2; в – проба №3, x200.

В пробе №1, отобранной из ковша через 5 мин после ввода лигатуры, размер монотектик колеблется от 6-8 мкм, единичные включения достигают 26 мкм (рис. 4а). В пробе №2, отобранной из ковша через 15 мин после ввода лигатуры, размеры монотектик изменяются от 2-12 мкм (рис. 4б), а в пробе №3, отобранной из ковша через 30 мин – 4-6 мкм (рис. 4в). В процессе не выявлено существенного различия в количестве монотектик от времени выстаивания расплава, однако их размер уменьшается с увеличением времени диспергирования. Таким образом, благодаря интенсивному электромагнитному перемешиванию и последующему быстрому охлаждению можно достичь довольно высокой дисперсности фаз и их относительно равномерного распределения в объеме ковша. Однако, при затвердевании слитков свинцовая монотектика располагается в основном по границам зерен, а не в теле зерна (рис. 5), что свидетельствует о недостаточной степени диспергирования свинца и возможном укрупнении частиц в процессе отбора проб и последующем литье в воду. Для замедления процесса расслоения необходимо микрогетерогенную систему *Al-Cu-Mg-Pb* перевести в гомогенное состояние при общепринятых температурах плавки и литья. Снизить

температуру гомогенизации микрогетерогенных расплавов можно, как отмечено в работе [7], введением в расплав на основе алюминия поверхностно-активного олова в количестве, при котором межфазное натяжение на границе жидких фаз снизится до нуля. Для выявления этого условия определили межфазное натяжение σ_{12} по правилу Антонова [8]: $\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$, где σ_1 и σ_2 поверхностные натяжения взаимно-насыщенных расплавов на основе алюминия (σ_1) и свинца (σ_2). Одновременно оценивали величину угла смачивания свинцом твердой и жидкой фазы на основе алюминия. Достижение нулевого значения угла свидетельствовало об исчезновении межфазной границы и о переходе системы в однофазное состояние. Результаты опыта приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Поверхностные свойства расплавов системы Al-Pb, Al-Cu-Mg-Pb и Al-Mg-Sn-Pb

Температура, °С	Расплав	Смачивание свинцом твердой и жидкой фазы на основе алюминия, θ , град.	σ_1	σ_2	σ_{12}	Адгезия, W_a
			мДж/м ²			
500	Алюминия марки А6	130				
660		50	650	417	233	834
710		20				
500	Al-Cu-Mg	100				
660		15	480	420	60	840
710		10				
500	Al-Cu-Mg-Sn	90				
660		5	450	426	24	852
710		0	430	430	0	860

Как следует из таблицы 2, частицы жидкого свинца при температуре 500°С не смачивают образующуюся при кристаллизации твердую фазу, что способствует их укрупнению и расположению на границе зерен. Содержание в расплаве Al-Cu-Mg поверхностно-активных Sn и Bi в количестве 0,056% является недостаточным для более полного усвоения свинца и формирования дисперсных включений свинца на границе и в теле зерна.

Влияние содержания олова на структуру сплавов системы Al-Cu-Mg-Pb изучили на цилиндрических образцах, полученных литьем в металлическом кокиле со скоростью охлаждения 1-2 °С/с. Микроструктура исследованных образцов приведена на рис. 5.

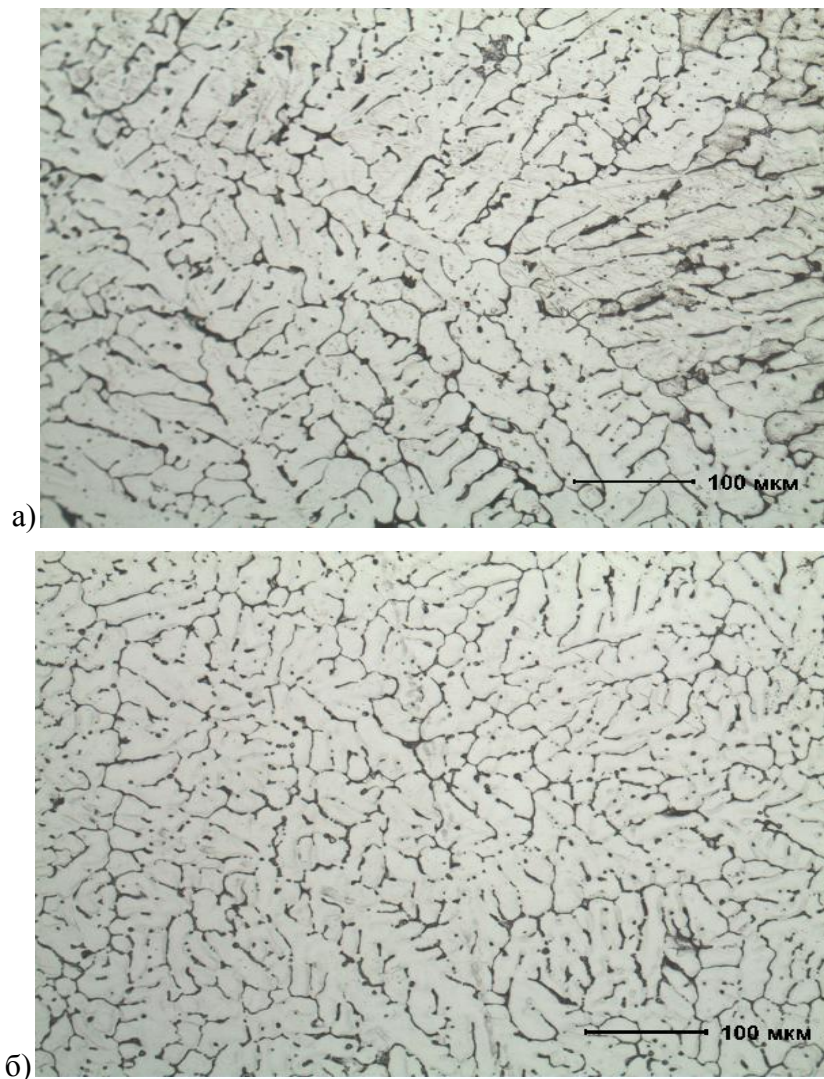


Рис.5 – Микроструктура сплава системы *Al-Cu-Mg*

Установлено, что количество частиц свинца размером менее 1 мкм в теле зерна зависит от температуры перегрева расплава перед заливкой и содержания в сплаве поверхностно-активного олова. При содержании олова 0,003% и температуре заливки 800°C дисперсные частицы свинца располагаются по границам зерен (рис. 5а). Повышение содержания олова до 0,2% способствует даже при низких температурах плавки и литья (750°C, рис. 5б) значительному измельчению частиц свинца и их внедрению в тело зерна.

Выводы

1. Доказано, что важным этапом технологического процесса приготовления свинецсодержащих деформируемых алюминиевых сплавов в транспортном ковше является электромагнитное перемешивание расплава системы *Al-Cu-Mg* при вводе в него брикетированной свинецсодержащей лигатуры с целью диспергирования свинца и его равномерного распределения в объеме расплава.

2. Установлены оптимальные параметры перемешивания расплава в транспортном ковше: температура расплава 775-742⁰C; скорость движения расплава в активной области

индуктора 1,1-1,3 м/с; время перемешивания – 30 мин.; реверс движения расплава через каждые 10 мин.

3. Для успешного перевода расплава системы Al-Cu-Mg-Pb в микрогетерогенное и далее в гомогенное состояние при заданном интервале температур необходимо введение в расплав свинецсодержащего деформируемого алюминиевого сплава поверхностно-активного олова в количестве до 0,2 мас.%, что обеспечивает повышение эффективности диспергирования свинца и расположение дисперсных частиц свинца в теле зерна в процессе затвердевания слитка.

Список литературы

1. Усынина Г.И., Кокоулин В.Г., Низовцев Е.В., Окладникова Н.В. Особенности структуры и производства алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si с добавками Pb и Bi //Алюминий Сибири–2004, материалы междунар. науч. конф, Красноярск 7-10 сентября 2004 г. Красноярск : Версо, 2004. с. 203-206.

2. Бабкин В.Г. Черепанов А.И., Низовцев Е.В., Чеглаков В.В. Применение гранул из лигатуры системы Al-Pb для введения свинца в автоматные алюминиевые сплавы // Технология легких сплавов. 2009. №2. с. 62–69.

3. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999.– 206 с.

4. Христинич Р.М., Велентеенко А.М., Головенко Е.А., Христинич А.Р. МГД-технологии приготовления алюминиевых сплавов в транспортных ковшах //Электро-металлургия. 2008. с. 1–8.

5. Chen Shu, Jinzhou Zhao. Влияние олова на кристаллизацию монотектического сплава Al-Pb //Jinshu Xuebao. Acta met Sin. 2014. vol. 50. №5. P. 561-566.

6. An J., Lin Y.B., Lu. Y. The influence of Pb on the friction and wear behavior of Al-Si-Pb alloys //Mater.Sci and Engineering. 2004. A.373. p. 294-302.

7. Чикова О.А. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина микрорасслоения металлических расплавов // Расплавы. 2008. №9. С.54-56.

8. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.:Металлургия, 1994. – 440 с.

индуктора 1,1-1,3 м/с; время перемешивания – 30 мин.; реверс движения расплава через каждые 10 мин.

3. Для успешного перевода расплава системы Al-Cu-Mg-Pb в микрогетерогенное и далее в гомогенное состояние при заданном интервале температур необходимо введение в расплав свинецсодержащего деформируемого алюминиевого сплава поверхностно-активного олова в количестве до 0,2 мас-%, что обеспечивает повышение эффективности диспергирования свинца и расположение дисперсных частиц свинца в теле зерна в процессе затвердевания слитка.

Список литературы

1. Усынина Г.И., Кокоулин В.Г., Низовцев Е.В., Окладникова Н.В. Особенности структуры и производства алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si с добавками Pb и Bi //Алюминий Сибири–2004, материалы междунар. науч. конф, Красноярск 7-10 сентября 2004 г. Красноярск : Версо, 2004. с. 203-206.

2. Бабкин В.Г. Черепанов А.И., Низовцев Е.В., Чеглаков В.В. Применение гранул из лигатуры системы Al-Pb для введения свинца в автоматные алюминиевые сплавы // Технология легких сплавов. 2009. №2. с. 62–69.

3. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999.– 206 с.

4. Христинич Р.М., Велентеенко А.М., Головенко Е.А., Христинич А.Р. МГД-технологии приготовления алюминиевых сплавов в транспортных ковшах //Электрометаллургия. 2008. с. 1–8.

5. Chen Shu, Jinzhou Zhao. Влияние олова на кристаллизацию монотектического сплава Al-Pb //Jinshu Xuebao. Acta met Sin. 2014. vol. 50. №5. P. 561-566.

6. An J., Lin Y.B., Lu. Y. The influence of Pb on the friction and wear behavior of Al-Si-Pb alloys //Mater.Sci and Engineering. 2004. A.373. p. 294-302.

7. Чикова О.А. Самопроизвольное диспергирование в процессах сплавообразования как причина микрораслоения металлических расплавов // Расплавы. 2008. №9. С.54-56.

8. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.:Металлургия, 1994. – 440 с.