

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖИДКОЙ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

**Г. Г. Михайлов**

Широкое внедрение в практику металлургии новых технологий рафинирования и доводки стали с использованием агрегатов печь - ковш, циркуляционного и порционного вакуумирования, разливки стали под уровень с использованием рафинирующих шлакообразующих смесей казалось бы должны снять проблему неметаллических включений в стали. На массовых углеродистых и низкоуглеродистых конструкционных марках стали, электротехнических и сталях для производства автомобильного листа многие проблемы действительно сняты, благодаря стандартизации технологии выплавки, рафинирования и разливки. Однако неизбежный контакт с футеровкой разливочных и промежуточных ковшей, транспорт кислорода через футеровку, защитный шлак, достаточно быстро приводят металл к равновесным концентрациям по кислороду по отношению к сопряженным фазам. В связи с этим избежать образования вторичных и третичных включений вряд ли удастся. Сохраняется, несомненно, и часть первичных включений, не удалившихся в процессе рафинирующей продувки порошковыми смесями или аргоном. Поэтому целью рафинировочного цикла производства стали по-прежнему остается обеспечение стабильных эксплуатационных свойств стали путем обеспечения необходимой макроструктуры стали, благоприятного фазового состава, размеров и распределения неметаллических включений.

С одной стороны, в научной литературе накоплен огромный экспериментальный материал по процессам взаимодействия кислорода, углерода, азота, серы и фосфора с компонентами реальных металлических расплавов, с другой стороны, в виду сложности в целом этих высокотемпературных физико-химических систем, многие задачи решаются дедуктивными методами с получением качественной и не всегда однозначной картины процесса, к которой приходят от общих представлений. В данной статье делается попытка представить некую схему решения проблемы фазовых равновесий в сложных высокотемпературных системах. Вообще говоря, имеется возможность проведения термодинамических исследований процессов раскисления стали в условиях существования многокомпонентных металлических расплавов. При этом допускается следующее.

1. Имеющаяся база термодинамических данных в основном позволяет с определенной степенью достоверности определять термодинамические функции элементарных реакций сталеварения.

2. Имеющиеся разработки по теории фаз переменного состава, твердых и жидких растворов, шлаковых расплавов дают возможность рассчиты-

вать активности составляющих эти фазы компонентов.

В настоящее время имеются обширные сведения о параметрах взаимодействия, теплотах и энергиях смешения, стандартных теплотах образования и т.д., которые можно использовать при проведении термодинамических расчетов. Наибольшей информационной способностью при термодинамическом анализе физико-химических систем обладают диаграммы состояний. Для анализа сталеплавильных процессов предлагается метод построения так называемых поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM), описанный в работах [1-3].

При выплавке стали в печи жидкий металл приходит в контакт с магниевой футеровкой, набивной подиной или доломитовой заправкой стен конвертеров или ковшей. В шлаках сталеплавильных производств содержание MgO доходит до 12-15 %. Кроме того, в некоторых технологиях применяется специально раскисляющие комплексы, содержащие магний [4, 5]. В таком случае представляет интерес рассмотреть роль магния в процессах образования неметаллических включений в стали, тем более что практически в любой стали основного процесса в том или ином виде имеются включения, содержащие магний.

В соответствии с принципами построения ПРKM состав неметаллических и оксидных фаз определяется сопряженной с областью существования жидкого металла оксидной системой. Если железо раскисляется, например, магнием, такой оксидной системой является диаграмма состояния FeO-MgO, если металл раскисляется кремниймагниевого лигатурой, то состав оксидных фаз определяется на диаграмме состояний FeO-MgO-SiO<sub>2</sub>, а в частных случаях возможно равновесие с оксидами диаграммы SiO<sub>2</sub>-SiO и т.д. Такой подход позволяет построить систему определения природы основных фазовых равновесий при взаимодействии компонентов металлического расплава с кислородом. На рис. 1а приведена диаграмма состояния Fe-Mg-O, а на рис. 1б система FeO-MgO, являющаяся квазибинарным сечением диаграммы состояний Fe-Mg-O.

При глубоком раскислении стали отмечается и рост концентрации магния в жидкой стали и участие оксида магния в формировании неметаллических включений, жидкооксидных, шпинельных и силикатных [5]. В целом процессы взаимодействия кислорода с компонентами металлических расплавов, содержащих так же и микропримеси магния слабо описаны в литературе [6].

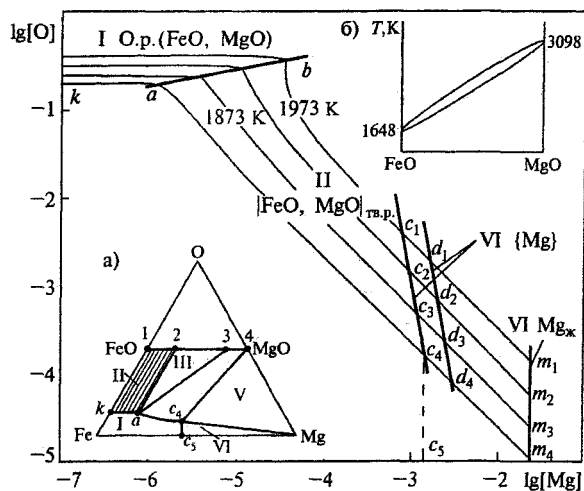
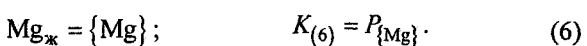
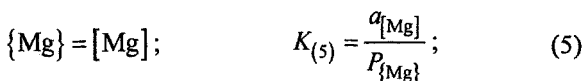
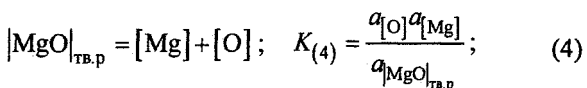
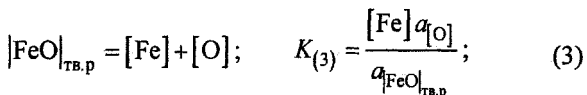
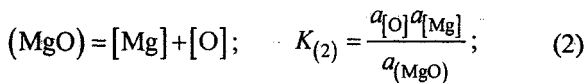
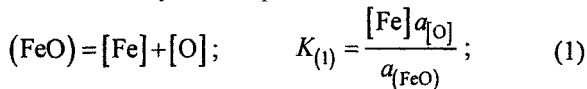


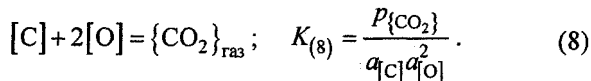
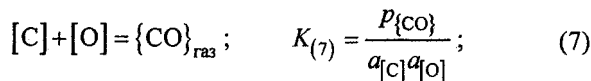
Рис. 1. ПРКМ системы Fe-Mg-O:  
c<sub>1</sub>c<sub>4</sub> - 0,1 МПа; d<sub>1</sub>d<sub>4</sub> - 0,2 МПа

В соответствии с принципами построения поверхностей растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) состав равновесных с жидким металлом неметаллических фаз определен на равновесной с жидким металлом сопряженной оксидной системой, опирающейся на жидкий оксид железа, близкий по составу к FeO. Так состав продуктов раскисления железа магнием определяется на диаграмме состояний FeO-MgO и MgO-Mg. Если в раскислении принимают участие магний и алюминий, то продукты раскисления определяются на диаграммах FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в зависимости от содержания магния и алюминия, возможна реализация равновесий жидкого металла с системами MgO-Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al и т.д. Такой подход позволяет систематизировать отдельные сведения по реакциям рафинирования, связать состав металла с составом равновесных оксидных фаз и отсюда сделать практически важные рекомендации и выводы.

При взаимодействии магния с кислородом в жидкой стали протекающие процессы могут быть описаны следующими реакциями:



Если в стали еще есть и углерод, то необходимо учесть так же возможность протекания реакций



Свойства твердых растворов FeO в MgO близки к идеальным, оксидный расплав FeO-MgO, принят субрегулярным. В частности,

$$\ln a_{(\text{FeO})} = \ln x_1 + \left[ 3x_1^2x_2^2Q_{1112} + x_1x_2^2(2-3x_1)Q_{1122} + x_2^3(1-3x_1)Q_{1222} \right] / (RT), \quad (9)$$

$$\ln a_{(\text{MgO})} = \ln x_2 + \left[ x_1^3(1-3x_2)Q_{1112} + x_1^2x_2(2-3x_2)Q_{1122} + 3x_1^2x_2^2Q_{1222} \right] / (RT), \quad (10)$$

где x<sub>1</sub> - ионная доля катионов железа в расплаве оксидов; x<sub>2</sub> - ионная доля катионов магния в расплаве оксидов, Q<sub>ijkl</sub> - энергетические параметры теории; T - температура, К. Q<sub>1112</sub> = -10450 Дж/моль; Q<sub>1122</sub> = -20900 Дж/моль; Q<sub>1222</sub> = -10450 Дж/моль.

Приведенные данные позволяют рассчитать все составляющие многомерной поверхности растворимости компонентов в жидком металле системы Fe-Mg-O. Так, если в равновесии находятся жидкий металл и оксидный расплав (FeO, MgO), то необходимо рассмотреть реакции (1) и (2). Можно задаться температурой и составом жидкого шлака, например, x<sub>(Fe<sup>2+</sup>)</sub>, учитывая при этом оче-

видные нормировочные соотношения

$$[\text{Fe}] + [\text{Mg}] + [\text{O}] = 100 \%; \quad (11)$$

$$x_{(\text{Fe}^{2+})} + x_{(\text{Mg}^{2+})} = 1. \quad (12)$$

По заданному значению x<sub>(Fe<sup>2+</sup>)</sub> определяется из (12)

x<sub>(Mg<sup>2+</sup>)</sub>, а следовательно, и a<sub>(FeO)</sub> и a<sub>(MgO)</sub> из (9),

10). Из уравнений (1,2) определяется a<sub>[O]</sub> и a<sub>[Mg]</sub>.

При проведении расчетов использовались следующие значения констант равновесия:

$$\lg K_{(1)} = -\frac{6320}{T} + 4,734; \quad (13)$$

$$\lg K_{(2)} = -\frac{22550}{T} + 6,54; \quad (14)$$

$$\lg K_{(3)} = -\frac{8069}{T} + 5,8; \quad (15)$$

$$\lg K_{(4)} = -\frac{26500}{T} + 7,85; \quad (16)$$

$$\lg K_{(5)} = -\frac{6670}{T} + 6,48; \quad (17)$$

$$\lg K_{(6)} = -\frac{6137}{T} + 4,55; \quad (18)$$

$$\lg K_{(7)} = \frac{1168}{T} + 2,07; \quad (19)$$

$$\lg K_{(8)} = \frac{9616}{T} - 2,51. \quad (20)$$

Активности кислорода и магния в железе связаны с составом металла выражениями:

$$\lg a_{[O]} = \lg [O] + e_O^O [O] + e_O^{Mg} [Mg]; \quad (21)$$

$$\lg a_{[Mg]} = \lg [Mg] + e_{Mg}^O [O] + e_{Mg}^{Mg} [Mg], \quad (22)$$

где  $e_O^O = -0,2$ ;  $e_O^{Mg} = -1,98$ ;  $e_{Mg}^O = -3,008$ ;  $e_{Mg}^{Mg} = -0,085$ .

Далее из (2) и (22) определялись концентрации магния и кислорода в стали.

Некоторые результаты таких расчетов приведены на рис. 1 в виде набора изотермических сечений ПРKM, изотерм раскислительной способности. Изотермы в области I определяют состав металла, находящегося в равновесии с жидкими оксидами (FeO, MgO). Такая фаза, в зависимости от температуры, может выделяться из металла в качестве избыточной при содержании магния до 0,0001 мас. % и высокой концентрации кислорода. Это фактически нераскисленный металл. В области II изотермы определяют составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO-MgO, при концентрации магния в металле более 0,0001 мас. %, фактически с чистым MgO. Далее необходимо учитывать, что при температурах сталеварения магний обладает высокой упругостью пара и по различным данным [7] составляет от 1,8 до 2,5 МПа, растворимость магния в железе при этом изменяется от 0,004 до 0,1 мас. %. Низкая растворимость магния в металле, высокая упругость пара приводит к своеобразному виду изотермы раскислительной способности магния. Схема фазовых равновесий представлена на рис. 1а. Следует учесть, что на ПРKM (рис. 1) римские цифры отнесены только к составу металла, а на рис. 1а римскими цифрами обозначены области гетерогенных равновесий. Так, например, в области II на рис. 1 заданы составы металла ([O] и [Mg]), равновесного с твердыми оксидами, а на рис. 1а область IV - это область существования двух фаз - жидкого металла состава  $ac_4$  и растворов оксидов состава 34. Металл состава  $ka$  находится в равновесии с оксидными расплавами переменного состава (FeO, MgO), на участке 1-2 диаграммы FeO-MgO. Металл состава точки  $a$  находится в равновесии с жидкими оксидами и твердыми растворами FeO в MgO. Металл состава  $ac_4$  находится в равновесии с твердыми растворами FeO-MgO. В точке  $c_4$  задан состав металла, равновесного с MgO и паром Mg. Точка  $c_4$  при температуре 1823 К характеризует предельную растворимость магния в железе при давлении 0,10 МПа. На участке изотермы  $c_4c_5$  заданы составы металла, равновесного с парами

чистого магния. При давлении, отвечающем давлению конденсации паров магния, на  $m_4m_5$  задан состав металла, равновесного с жидким магнием. В области IV восстановительный потенциал магния в металле настолько велик, что MgO в равновесии с металлом существовать не может, он будет восстанавливаться. По расчетам в точке  $c_4$  концентрация магния может составлять 0,0015 мас. %, в точке  $c_3$  - 0,001 мас. %. Концентрация кислорода при этом в металле может составлять порядка 0,0003 мас. %. Такие концентрации кислорода могут быть получены в настоящее время при вакуумировании стали или при комплексном раскислении одновременно кальцием и алюминием. В этом случае восстановление магния из футеровки глубокораскисленной сталью возможно.

На рис. 2 представлена ПРKM системы Fe-Mg-C-O, своеобразная термодинамическая модель раскисления стали магнием и углеродом. Четырехкомпонентная система может быть описана только изотермическими сечениями ПРKM, поэтому диаграмма на рис. 2 отнесена к температуре 1873 К. Контрастными линиями нанесены границы фазовых равновесий, тонкими линиями представлены составы металла с равной концентрацией кислорода, изокислородные сечения ПРKM.

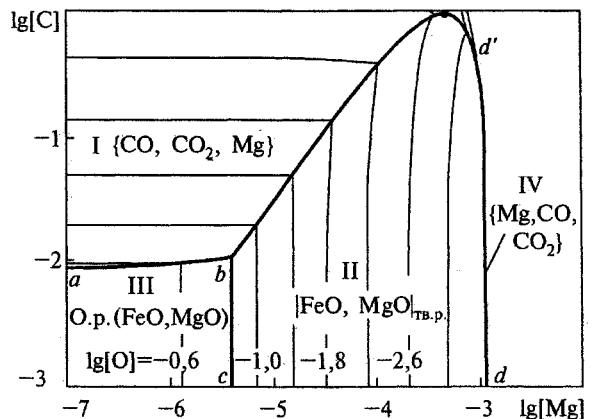


Рис. 2. ПРKM системы Fe-Mg-C-O,  $T = 1873$  К;  
 $P_{общ} = 0,1$  МПа

Итак, в области I заданы составы металла, равновесного с газовой фазой, состоящей из CO, CO<sub>2</sub> и примеси паров магния. В основном газовая фаза состоит из CO. Примесь CO<sub>2</sub> и паров магния - незначительна. В области II заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO в MgO. В области III при исчезающе малых концентрациях магния в металле заданы составы металла, равновесного с жидкими оксидами (FeO, MgO). Область IV ортогональна плоскости рисунка. Вообще говоря, и область I, и область IV - это области составов металла, равновесных с газовой фазой. Но по мере роста концентрации магния в металле область I вырождается в область IV, которая скрыта под линией  $d_1d_4$  и расположена практически ор-

тогонально к плоскости рисунка. С увеличением давления граница  $d_1d_4$  будет смещаться в область больших концентраций магния. На рис. 3 показано влияние углерода на раскислительную способность магния. Рис. 3 представляет собой изоуглеродные сечения рис. 2. Линии 1, 2, 3 соответствуют различным содержаниям углерода: 0,01, 0,1, 1 мас. % и давлению 0,1 МПа. Здесь также, как и на рис. 2, на линиях I заданы составы металла, равновесного с газовой фазой, состоящей в основном из CO и CO<sub>2</sub> с примесью паров магния, на линиях II заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами FeO в MgO, на линии III металл находится в равновесии со шлаковой фазой, жидкими оксидами (FeO, MgO). На линиях IV, в области сильно восстановленного металла, жидкий металл находится в равновесии с чистыми парами магния. Из рис. 3 видно, что даже при обычных давлениях и концентрации углерода порядка десятых долей процента возможно восстановление MgO и получение в металле тысячных долей процента магния. Естественно, что восстановленный магний впоследствии либо связывается в неметаллические включения типа алюминатов, хромитов или силикатов магния, либо испаряется.

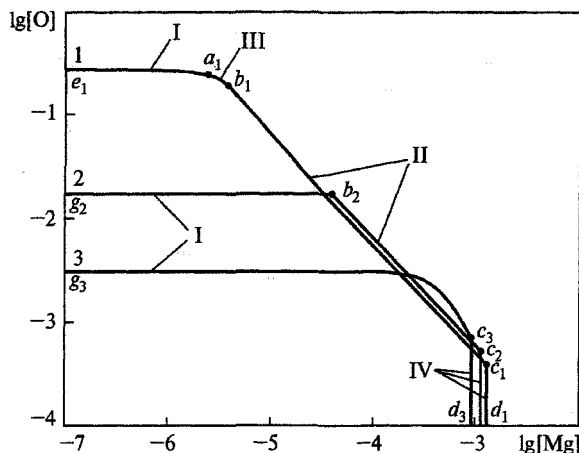


Рис. 3. Кривые раскислительной способности магния,  $T = 1873 \text{ K}$ ;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$ ; [C]: 1– 0,01; 2– 0,1; 3– 1 мас. %

На рис. 4 приведена ПРКМ системы Fe–Mg–Al–O при  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$ . Здесь в области I заданы составы металла, равновесного с твердыми растворами (FeO, MgO) на о с n MgO, в области II заданы составы металла, равновесного с растворами шпинелей ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), причем, начиная с концентрации алюминия порядка 0,0001 мас. %, шпинель представляет собой практически чистый алюминат магния. В области III заданы составы металла, равновесного с корундом. На линии  $kc$  заданы составы металла, находящегося в равновесии с MgO и паром магния, а под линией  $kc$  находится область составов металла, равновесного с чистым паром магния. Из рис. 4 видно, что при

тысячных долей процента алюминия и магния в стали возможно образование в качестве неметаллических включений тугоплавких алюмомагневых шпинелей.

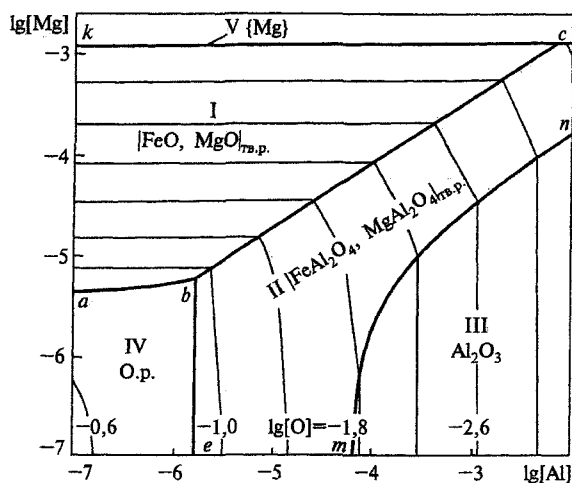


Рис. 4. ПРКМ системы Fe–Mg–Al–O,  $T = 1873 \text{ K}$ ;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$

В связи с тем, что в футеровке печей используется магнезитохромовые огнеупоры и значительное количество марок сталей содержит хром, представляет интерес рассмотреть ПРКМ системы Fe–Mg–Cr–C–O. Эта диаграмма представлена на рис. 5. Диаграмма построена при концентрации углерода 0,4 мас. %, что соответствует содержанию углерода в конструкционных легированных марках стали. Из диаграммы видно, что при концентрации хрома 0,8–1,5 мас. % и концентрации магния порядка 0,0001–0,001 мас. % в равновесии с металлом будет находиться хромит магния с ничтожной примесью FeO. Следует учитывать, что под линией  $abf$  находится поверхность, на которой заданы составы металла, равновесного с парами магния.

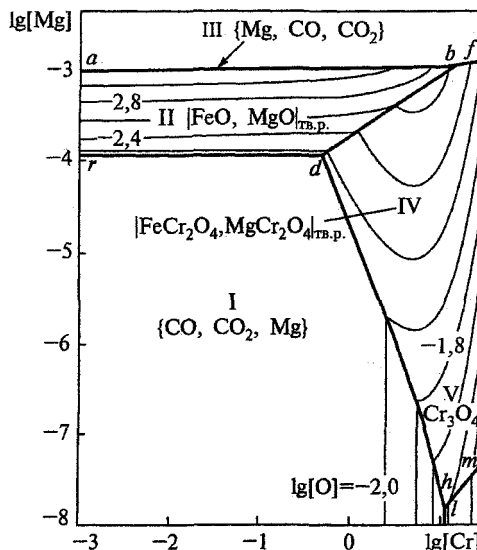


Рис. 5. ПРКМ системы Fe–Mg–Cr–C–O,  $T = 1873 \text{ K}$ ; [C] = 0,4 мас. %;  $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$

На рис. 6 приведена ПРКМ системы Fe–Mg–Si–C–O. Следует отметить, что повышение давления до 0,2 МПа несколько увеличивает растворимость магния и это приводит к возможности образования в качестве неметаллических включений оксидных расплавов (FeO, MgO, SiO<sub>2</sub>), силикатов магния 2(Fe, Mg)O·SiO<sub>2</sub>.

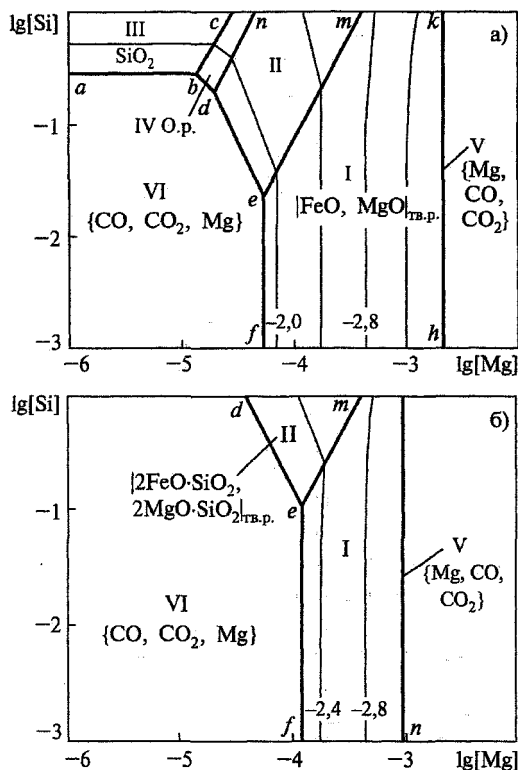


Рис. 6. ПРКМ системы Fe–Mg–Si–C–O, T = 1873 К; [C] = 0,4 мас. %:  
а) P<sub>общ</sub> = 0,2 МПа; б) P<sub>общ</sub> = 0,1 МПа

При выплавке легированных сталей в качестве раскислителя используется алюминий и силикокальций. Для того чтобы рассмотреть поведение магния в этих условиях построена ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Si–Al–C–O (рис. 7). Здесь, как и ранее, контрастными линиями введены составы металла, равновесного с двумя оксидными фазами, на пересечении линий задан состав металла, равновесного с тремя оксидными фазами. В области УП в равновесии с металлом находится газовая фаза (CO, CO<sub>2</sub>, Mg, Ca), состоящая в основном из CO, но содержащая незначительные количества CO<sub>2</sub>, а также паров магния и кальция. Под линией *nbm* находятся поверхности, на которых заданы составы металла, равновесного с парами магния и кальция с примесью CO и CO<sub>2</sub>. Металл, состав которого задан на линии *nb* находится в равновесии с оксидом магния и газовой фазой, а на линии *bm* – с MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и газовой фазой: В точке *f* задан состав металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (FeO, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), шпинельными твердыми растворами (Fe, Mg)(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и алю-

минатами кальция. Отмечаемые в различных работах образования крупных глобул, видимо, связаны с равновесием, заданным точкой *f*. В частности, глобулы в шарикоподшипниковой стали состоят из алюминатов магния и кальция, спаянных силикатной фазой. В составе глобул отмечается также хромит и корунд, опять таки спаянные силикатной фазой.

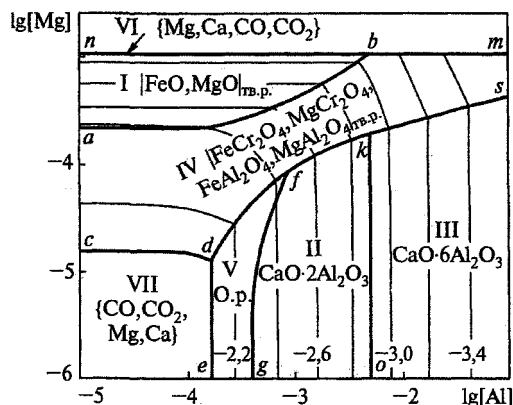


Рис. 7. ПРКМ системы Fe–Mg–Ca–Al–Cr–Si–C–O, T = 1873 К; P<sub>общ</sub> = 0,1 МПа; [Si] = 0,1 мас. %; [Ca] = 0,001 мас. %; [Cr] = 1,5 мас. %; [C] = 0,4 мас. %

Точка зрения на генезис глобул различна. Ряд авторов, Виноград М.И., Гудим Ю.А. [8, 9] отмечают, что глобулы – это экзогенные образования, связанные с запутыванием основного рафинировочного шлака в металле, так как элементный состав шлака и глобул близки. Для того чтобы избежать образования глобул предлагается не раскислять шлак перед выпуском из печи и не иметь оксида магния в шлаке более 12 мас. %, не сливать шлак вместе с металлом. Версия эндогенного образования крупных глобул в стали тоже может иметь место. Наличие крупных глобул отмечается так же и при современных технологиях разлива стали, даже и при донном выпуске, т.е. в случае, когда процесс захвата шлака струями металла практически исключен. Из рис. 7 (точка *f*) следует, что образование шлако-хромито-алюминатных конгломератов возможно при определенном составе стали и эндогенно. Следует отметить, что магнохромиты и алюминаты встречаются в качестве включений в стали даже и тогда, когда магнийсодержащие лигатуры в сталь не вводились. В.Е. Рошин, например, отмечает появление магнезиальных шпинелей даже на конечных стадиях плавки слитков ЭШП [10]. Видимо в данном случае, по мере наплавления слитков концентрация магния увеличивалась, благодаря ликвиции в жидкую фазу и достигала критических концентраций, при которых происходило образование магнийсодержащих неметаллических включений. При производстве вакуумированных хорошо раскисленных сталей возможно восстановление магния и кальция из футеровки, что при избытке алюминия может привести к затягиванию погружных стаканов [11]. Причем погружные стаканы могут требовать замены уже по-

еле разливки 2-3 плавов. В состав отложений могут входить тугоплавкие алюминаты и шпинеллвды переменного состава. Отложения алюминатов проявляется при повышенном содержании алюминия в стали. В отложениях также отмечается и наличие оксида магния. Рассмотрение поведения магния в условиях современных технологий рафинирования и разливки стали позволяет прийти к следующим выводам:

1. Магний может восстанавливаться из футеровки и технологического шлака в металл при вакуумировании стали и ее раскислении алюминием и кальцием до десятитысячных и тысячных долей процента. При таких концентрациях в процессе разливки и кристаллизации стали магний способен участвовать в образовании неметаллических включений. По-видимому, вторичное окисление стали происходит в основном на участке ковша - промковш - кристаллизатор, что и приводит к явлению затягивания стопорных устройств и погружных стаканов.

2. Магнийсодержащие включения и отложения встречаются даже в том случае, если сталь специально не раскислялась и не модифицировалась лигатурами, содержащими магний.

3. Для повышенной стойкости разливочных стаканов и стопорных устройств необходимо отслеживать содержание магния, кальция и алюминия в стали и максимально избегать вторичного окисления глубокораскисленного металла в ковше, промковше, погружных стаканах и кристаллизаторах.

#### Литература

1. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. - М.: Металлургия, 1993. - 144 с.

2. Михайлов Г.Г., Вильгельм Е.М., Чернова Л.А. Термодинамический метод определения соотно-

шения между компонентами в сплавах для раскисления// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1988. - № 12.-С. 1-7.

3. Образование фаз при раскислении стали кремнием и алюминием/Г.Г. Михайлов, Е.М. Вильгельм, Л.А. Чернова и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. -1988. - № 4.- С. 10-16.

4. Жучков В.И., Лукин С.В., Шилина И.В. Раскисление стали кальций-магний-кремниевыми ферросплавами// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1977.-М 12.-С. 69-71.

5. Жалыбин В. И, Ершов Г. С. О восстановлении магния футеровки при выплавке стали, легированной алюминием// Известия АН СССР. Металлы. -1966. -№1.- С. 49-53.

6. Механизм загрязнения подшипниковой стали неметаллическими включениями оксидов/ В.Ф. Мазуров, А.Ф. Каблуковский, О.Т. Пикина// Теория металлургических процессов: Сб. - М.: Металлургия, 1975. - С. 231-247.

7. Воронова И.А. Десульфурация чугуна магнием. -М.: Металлургия, 1980. - 239 с.

8. Виноград М.И., Громова Г.П. Включения в легированных сталях и сплавах. - М: Металлургия, 1972.-211 с.

9. Неметаллические включения в слитке подшипниковой стали/ Д.Я. Поволоцкий, Ю.А. Гудим, Р.З. Нагамазьянов и др.// Современные проблемы электрометаллургии стали: Сб. трудов Всесоюзной конференции. - Челябинск, 1975. - С. 123-129.

10. Процессы изменения оксидных включений при электрошлаковом переплаве стали/Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Роцин, В.А. Голубцов и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. -1975. -№4.-С 74-77.

11. Процессы непрерывной разливки: Монография/ А.Н. Смирнов, В.Л. Пилошенко, А.А. Минаев и др. -Донецк: ДонНТУ, 2002. - 536 с.