

NATURE OF METAL PROTECTION AGAINST ATMOSPHERIC  
CORROSION BY INHIBITED HYDROCARBON FILMSV.I. Vigdorovich<sup>1</sup>, L.E. Tsygankova<sup>2</sup>, A.K. Baeshova<sup>3</sup>, A.B. Baeshov<sup>4</sup>,<sup>1</sup>All-Russian Scientific Institute of Machinery and Oil-products Application in Agriculture, Tambov, Russia<sup>2</sup>Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia<sup>3</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty<sup>4</sup>D.V.Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty

**Key words:** film, hydrocarbon phase, pore, moisture permeability, kinetics, reaction, anode, cathode, mechanism, corrosion, protection.

**Abstract.** In order to elucidate the nature of the protective efficacy of thin surface hydrocarbon films filled with corrosion inhibitors, the moisture permeability of coatings based on oil and vegetable oils, and the kinetics of the electrode reactions on steel in their presence have been studied. The used oils are: industrial I-20A, motor M-10G<sub>(k)</sub>, sunflower seed and rapeseed ones. Kinetics of cathodic and anodic reactions has been studied in 0.5 M NaCl solution. The kinetic parameters of electrode processes have been obtained in the solutions of 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup> M HCl and NaCl with taking into account the individual activity coefficients of individual ions. It is shown that the presence of hydrocarbon films has practically no influence on the mechanism of the electrode reactions rate of which is decelerated by the action of the corrosion inhibitors (IC). Depending on the IC nature, their additives to oil can both depress and stimulate an oxygen permeability of the surface hydrocarbon coatings, due to the thickness of the diffusion layer and the characteristics of flowing there in convective processes.

УДК 620.193

ПРИРОДА ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ  
ИНГИБИРОВАННЫМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ПЛЁНКАМИВ.И. Вигдорovich<sup>1</sup>, Л.Е. Цыганкова<sup>2</sup>, А.К. Баешова<sup>3</sup>, А.Б. Баешов<sup>4</sup><sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов  
в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия. E-mail: vits21@mail.ru.<sup>2</sup> Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия. E-mail: vits21@mail.ru.<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан. E-mail: azhar\_b@bk.ru<sup>4</sup> Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан.  
E-mail: bayeshov@mail.ru

**Ключевые слова:** плёнка, углеводородная фаза, пора, влагопроницаемость, кинетика, реакция, анод, катод, механизм, коррозия, защита.

**Аннотация.** В целях изучения природы защитной эффективности тонких поверхностных углеводородных плёнок, наполненных ингибиторами коррозии, изучена влагопроницаемость покрытий на основе нефтяных и растительных масел и кинетика электродных реакций на стали в их присутствии.

Использованы: промышленное И-20А, моторное М-10 Г<sub>2(к)</sub>, подсолнечное и рапсовое масла. Кинетика катодной и анодной реакций изучена в 0,5 М растворе NaCl.

Получены кинетические параметры электродных процессов в 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup> М растворах HCl и NaCl с учётом индивидуальных коэффициентов активности отдельных ионов. Показано, что присутствие

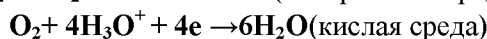
углеводородных плёнок практически не влияет на механизм электродных реакций, скорость которых затормаживается в результате действия ингибиторов коррозии (ИК).

В зависимости от природы ИК их добавки в масло могут как понижать, так и стимулировать кислородопроницаемость поверхностных углеводородных покрытий, что обусловлено толщиной диффузионного слоя и особенностями протекающих в нём конвективных процессов.

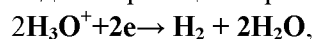
### Введение.

Скорость электрохимической коррозии металлов в значительной мере определяется стимулированием молекулами  $H_2O$  парциальных электродных реакций (ПЭР). При этом катодная реакция ассимиляции электронов или процесс ионизации (окисления) металлической фазы являются лимитирующими либо их скорости могут быть соизмеримы. Однако во всех указанных случаях кинетика электродных процессов подчиняется закономерностям электрохимической кинетики.

Процесс стимулирования коррозии молекулами воды обусловлен, прежде всего, их непосредственным участием в одной или нескольких стадиях ПЭР. Суммарные катодные процессы коррозии металлов с кислородной деполяризацией имеют вид:



В условиях коррозии с водородной деполяризацией протекает суммарный процесс:



где  $H_3O^+$  - простейшая форма сольватированного протона, который реально существует в виде:



В механизмах Хойслера [1], Бокриса [2] или Колотыркина [3], ставших классическими, наиболее вероятной первой стадией ионизации Fe являются реакции:



либо



Стадия (1) представляет собой электрохимическую реакцию, процесс (2) – химическую.

Цель настоящей работы выяснение - механизма защитного действия поверхностных ингибированных углеводородных плёнок в процессах коррозии металлов.

### Результаты и обсуждение.

Согласно представлениям, развиваемым в [4-6], удаление адсорбированной воды или, тем более, фазовых плёнок на её основе при нанесении углеводородных составов на корродирующую поверхность будет способствовать понижению коррозии металлов вплоть до практически полного её прекращения. Это следует из тех соображений, что вода является гораздо худшим смачивателем, например, поверхности железа, углеродистой стали и меди, чем жидкие углеводородные системы (таблица 1)

В [4-6] предполагалось, что за счёт лучшего смачивания наносимые углеводородные плёнки, в том числе и нефтяные, вытеснят молекулы воды с металлической поверхности, вызвав тем самым её гидрофобизацию.

По существу, на корродирующей поверхности в подобном случае появляются два смачивателя: более эффективный (БЭСМ) и менее эффективный смачиватель (МЭСМ). Следовательно, появление БЭСМ является сольвофобизацией по отношению к МЭСМ. В таком случае необходимо оценивать долю поверхности,  $f_i$ , занимаемую БЭСМ ( $f_{БЭСМ}$ ) и МЭСМ ( $f_{МЭСМ}$ ). Совершенно очевидно, что:

$$f_{БЭСМ} + f_{МЭСМ} = 1$$

Если на ней имеется только БЭСМ ( $f_{БЭСМ} = 1$ ), представляющий собой фазовую углеводородную плёнку с диэлектрической проницаемостью  $\sim 2$ , то будет полностью подавлена электролитическая диссоциация продуктов, стимулирующих коррозию, и резко ограничен доступ

их молекулярных форм к корродирующей поверхности. Подобная ситуация приведет к невозможности возникновения ионного двойного электрического слоя, протекания парциальных электродных реакций и электрохимической коррозии, в целом. Экспериментально ничего подобного не наблюдается. Оказалось, что углеводородные плёнки на основе масел различной природы отличаются высокой влагопроницаемостью, которая повышается с ростом относительной влажности воздуха (рис. 1).

Таблица 1 – Краевые углы смачивания при нанесении на поверхности Ст3 и меди водных растворов, индивидуальных углеводородов и масляных композиций

| Состав жидкой фазы  | Краевой угол смачивания на металле: |          |
|---|-------------------------------------|----------|
|   | Сталь Ст3:                          | Медь М1: |
| Дистиллированная вода   | 77                                  | 82       |
| 0.5М NaCl   | 77                                  | 81       |
| Водные вытяжки из составов:   |                                     |          |
| Масло И-20 с 1 масс.% ТВК-1   | 73                                  | 74       |
| Масло И-20 с 1 масс.% ПВК-1   | 73                                  | 72       |
| Эмульсии, полученные смешением равных объёмов дистиллированной воды (20°C) и безводного состава |                                     |          |
| Масло И-20 с 1 масс.% ТВК-1 ( $\rho^* = 0,21$ )   | 8                                   | 8        |
| Масло И-20 с 1 масс.% ПВК-1 ( $\rho^* = 0,26$ )   | 9                                   | 13       |
| Сухие растворители и растворы   |                                     |          |
| Индустриальное масло И-20А  | 11                                  | 8        |
| н-гептан  | 0                                   | 0        |
| н-декан   | 0                                   | 0        |
| 1...10 масс.% ди-(н-децил)амин в н-декане   | 0                                   | 0        |
| 1 масс.% $C_{13}H_{27}NH_2$   | 0                                   | 0        |
| 1 масс.% ТВК-1 в масле И-20А  | 7                                   | 12       |
| 10 масс.% ТВК-1 в масле И-20А   | 9                                   | 18       |

\* $\rho^*$  – объёмный коэффициент поглощения воды, характеризующий объём воды,

поглощаемый единицей объёма масляной композиции. ТВК – 1 и ПВК – аббревиатуры ингибирующих составов, хорошо совмещающихся с нефтяными маслами. Первая – смесь азотосодержащих продуктов, вторая – пушечная смазка высшего качества.

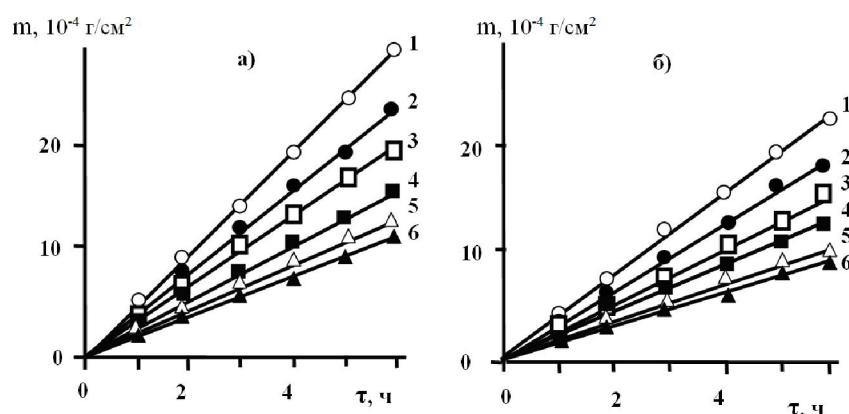


Рисунок 1 – Привес ( $m$ ) влагопоглотителя (цеолит) при комнатной температуре как функция времени экспозиции покрытий, нанесенных на поверхность перфорированных крышек ячеек при влажности воздуха: а)  $H = 100\%$ , б)  $H = 70\%$ . Природа покрытия: 1 – отсутствует; 2 – 6 - масла: 2 - подсолнечное; 3 – рапсовое; 4 - индустриальное – И-20А; 5 - моторное – М-10Г<sub>2</sub>(к); 6 - отработавшее моторное – ММО (~ 300 м-ч).

Полностью прекратить подачу воды к поверхности влагопоглотителя, а, следовательно, и к поверхности металла не удастся даже при введении в исходные масла 40 масс. % ПВК. Скорость подвода  $H_2O$  практически всегда остается достаточной, чтобы не лимитировать процесс коррозии углеродистой стали.

Сегодня неизвестно ни одного случая из очень большого массива экспериментальных данных, когда бы в условиях активного анодного растворения металлов [7-10] кинетика анодной реакции не подчинялась закономерностям электрохимической кинетики. Правда, на катодных ветвях поляризационных кривых, полученных в тех же условиях, часто отсутствуют протяжённые тафелевские участки. Но это обусловлено близостью тока коррозии и предельного катодного тока ( $i_{пред}$ ) восстановления растворённого кислорода. При этом в целом ряде случаев величина плотности  $i_{пред}$  возрастает при нанесении масляной плёнки на поверхность железа и углеродистой стали (рис. 2, таблица 2). Это может быть связано со снижением толщины диффузионного слоя или ростом вклада конвективных потоков.

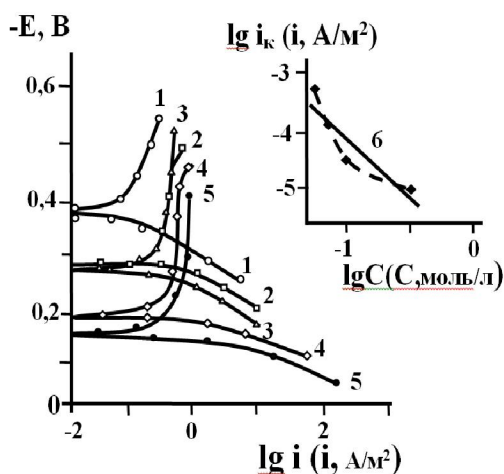


Рисунок 2 – Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой пленками ингибированного масла И-20А, содержащего амидлауриновой кислоты, в 0,5 М растворе NaCl.  $C_{амид}$ , масс. %: 1 – пленка отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 5; 6 – зависимость скорости ионизации стали от концентрации амида при  $E = -0,3$  В. Здесь и далее всюду  $E$  по н.в.ш.

Таблица 2 – Влияние концентрации амидалауриновой кислоты ( $C_{амид}$ ) в пленке ( $h^* = const$ ) на предельный катодный ток по кислороду на стальном электроде (Ст3) и потенциал коррозии в 0,5 М NaCl при комнатной температуре (воздушная атмосфера).

| $C_{амид}$ в масле И-20А, масс. % | $-E_{корр}$ , В | $i_{пред}$ , $A/m^2$ |
|-----------------------------------|-----------------|----------------------|
| Пленка отсутствует                | 0,37            | 0,21                 |
| 0                                 | 0,29            | 0,40                 |
| 1                                 | 0,27            | 0,40                 |
| 2                                 | 0,18            | 0,48                 |
| 5                                 | 0,15            | 0,83                 |

\* $h$  – толщина плёнки

При этом по мере введения в масла ингибирующих присадок, возможно как существенное увеличение предельного катодного тока по кислороду (добавка в масло аминов и аминоксидов), так и его снижение (введение в масло пушечной смазки, рис.3).

Для выяснения дополнительных деталей кинетики парциальных электродных реакций на стали, покрытой масляными плёнками, были проведены следующие исследования. На электродах, покрытых плёнкой свежего или отработанного (190 мото-часов) синтетического масла, сняты поляризационные кривые в двух сериях растворов: HCl ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  моль/л.) и NaCl ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  моль/л). В этих сериях для оценки активности отдельных ионов  $H^+$  и  $Cl^-$  использованы данные [11]. Полученные результаты представлены в таблицах 3 и 4.

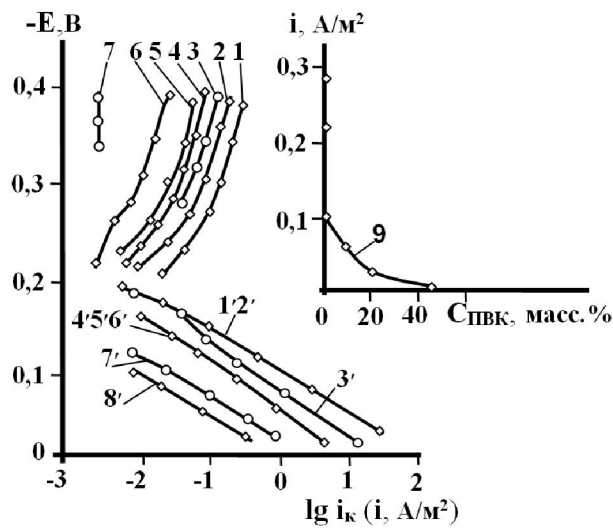


Рисунок 3 – Катодные (1-7) и анодные (1' - 8') поляризационные кривые меди, покрытой защитной пленкой композиции, содержащей ПВК в масле И-20А, и зависимость предельного катодного тока по кислороду (9) от  $C_{ПВК}$  в 0,5 М растворе NaCl.  $C_{ПВК}$ , масс. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 30; 7 – 40; 8 – 50 Комнатная температура, атмосфера – воздух

Согласно им анодное растворение стали, покрытой плёнками масла Mobil- 1, в слабокислых хлоридных средах близко по кинетическим параметрам к механизму Хойслера. Следовательно, характеристики суммарного процесса практически не зависят от наличия на поверхности металла углеводородной плёнки.

Таблица 3 – Кинетические параметры электродных реакций на углеродистой стали Ст3 в солянокислых средах с  $C_{HCl} = 10^{-4} \dots 10^{-2}$  моль/л

| Параметр  | Масляная плёнка отсутствует | Плёнка товарного Mobil - 1 | Плёнка отработанного Mobil - 1 |
|---|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| $d \lg i_a / d \lg C_{H^+}$   | -1.5 (Хойслер)              | -1.2 (Хойслер)             | Менее – 1,0                    |
| $d E / d \lg i_a, В$  | 0,055±0,005                 | 0,055±0,005                | 0,055±0,005                    |
| $d \lg i_{k,пред} / d \lg C_{H^+}$  | □ 1,0                       | □ 1,0                      | □ 1,0                          |
| Отношение $\frac{d \lg i_{k,пред O_2} / d \lg C_{H^+}}{d \lg i_{k,пред H^+} / d \lg C_{H^+}}$ | <□ 1                        | <□ 1                       | <□ 1                           |
| Отношение $\frac{*d \lg i_{кор} / \lg C_{H^+}}{**d \lg i_{k,пред H^+} / d \lg C_{H^+}}$       | -                           | □ 1,0                      | □ 1,0                          |

\*присутствие плёнок, \*\*отсутствие плёнок

Таблица 4 – Кинетические параметры электродных реакций на углеродистой стали Ст3 в растворах хлористого натрия

| Параметр                     | Масляная плёнка отсутствует                                       | Плёнка товарного Mobil - 1 | Плёнка отработанного Mobil - 1 |
|------------------------------|---|----------------------------|--------------------------------|
| $d \lg i_a / d \lg C_{Cl^-}$ | -0.7  | -1.0                       | - 1,0                          |
| $d E / d \lg i_a, В$         | 0,060±0,010   | 0,060±0,010                | 0,060±0,010                    |
| $i_{k,пред} A/M^2$           | 0,20...0,30( $10^{-3}$ M NaCl);<br>0,40...0,45( $10^{-2}$ M NaCl) | □ 0,45( $10^{-2}$ M NaCl)  | 0,40...0,45( $10^{-2}$ M NaCl) |

Все эти факты говорят о следующем:

1. Ионизация металлов, покрытых масляными (углеводородными) плёнками, протекает на границе твёрдая фаза / жидкий раствор.

2. На этой же границе существует ионный двойной электрический слой, в силу чего парциальные электродные реакции подчиняются закономерностям электрохимической кинетики,

не осложненным вторичными эффектами, обусловленными присутствием на поверхности углеводородного компонента.

3. Защитное действие поверхностных масляных плёнок нельзя объяснить эффектом блокировки корродирующей поверхности. Оно обусловлено присутствием в плёнках ингибиторов коррозии

4. Для углеводородных плёнок характерна пористая структура, представленная на рис. 4.

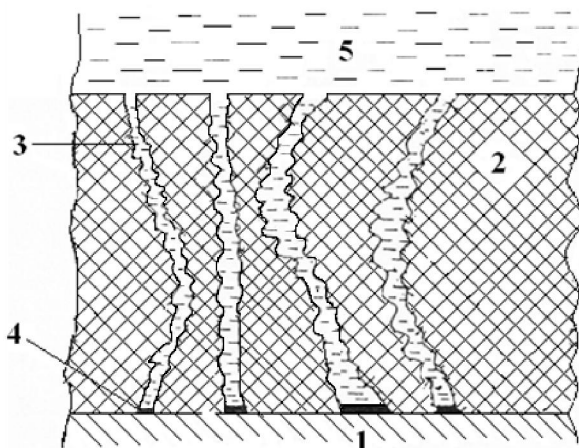


Рисунок 4 – Схематическое изображения границы раздела масляная плёнка – металл: 1 – поверхность металла; 2 – масляная плёнка; 3 – канал (несплошность); 4 – двойной электрический слой; 5 – водный раствор

5. Наблюдаемые в присутствии ингибированных углеводородных плёнок защитные эффекты в условиях атмосферной коррозии металлов не следует связывать с гидрофобизацией их поверхностей.

#### Выводы

1. Ингибированные углеводородные плёнки, наносимые на поверхность металлов, представляют собой структуры, в порах которых находится жидкая коррозионная среда.

2. Поры плёнок носят сквозной характер, результате чего на границе жидкость/твёрдое возникает ионный двойной электрический слой.

3. Коррозия металлических конструкционных материалов, покрытых углеводородными плёнками, в объёме электролита и в атмосферных условиях носит электрохимическую природу, а основной вклад в подавление процесса обусловлен действием ингибиторов, входящих в состав защитных композиций.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Heusler K.E. Der Einfluß der Wassertoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen // Z. Elektrochemie, 1958. В. 62 № 5 S. 582 – 587.
- [2] Bockris J. O'. M., Drazic D, Despic A.K. The Electrode Kinetics of the Dissolution and Deposition of Iron // Electrochim. Acta. 1961. V. 4, № 5, P. 325 – 361
- [3] Florianovich G. M., Sokolova L. A., Kolotyркина M., On the mechanism of the anodic dissolution of Iron in acid solutions // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. № 7. P. 879 – 887
- [4] Шехтер Ю.Н., Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла, смазки) М.: - Л: химия. 1964. 121 с.
- [5] Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н., Маслорастворимые поверхностно- активные вещества М.: Химия. 1978. 304 с.
- [6] Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И., Рабочие консервационные смазочные материалы. М.: Химия. 1979. 256 с.
- [7] Прохоренков В.Д., Остриков В.И., Князева Л.Г., Использование отработанных моторных масел как основы для консервационных материалов // Практика противокоррозионной защиты. 2000. №2 (16). С. 40-45.
- [8] Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Петрашев А.И., Прохоренков В.Д. Технологические аспекты получения антикоррозионных покрытий на базе продуктов очистки отработанных моторных масел // Коррозия: материалы, защита. 2010. №12. С. 1-7.
- [9] Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. Ингибирование коррозии отработанными моторными маслами // Коррозия: материалы, защита 2010. №10. С. 25–30.

[10] Вигдорович В.И., Шель Н.В., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Головченко А.О., Прохоренков В.Д. Защитная эффективность масляных композиций в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Составы на основе отработанных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2010. №4(58). С. 15-26.

[11] Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1985. 176 с.

#### REFERENCES

- [1] Heusler K.E. Z. *Elektrochemie*, **1958**, 62, 582–587.  
 [2] Bockris J. O'. M., Drazic D, Despic A.K. *Electrochim. Acta*, **1961**, 4, 325–361.  
 [3] Florianovich G. M., Sokolova L. A., Kolotyркиn Ya. M. *Electrochim. Acta*, **1967**, 12, P. 879–887.  
 [4] Shekhter Iu.N., *Zashchitametallovotkorrozii (ingibitory, masla, smazki)* M.:L: Khimiia. **1964**. 121 s.(in Russ).  
 [5] Shekhter Iu.N., Krein S.E., Teterina L.N., *Maslorastvorimyepoverkhnostno- aktivnyeveshchestva*. M.:Khimiia. **1978**, 304 s. (in Russ).  
 [6] Shekhter Iu.N., Shkol'nikov V.M., Bogdanova T.I., *Rabochiekonservatsionnyesmazochnyematerialy*. M.: Khimiia. **1979**, 256 s. (in Russ).  
 [7] Prokhorenkov V.D., Ostrikov V.I., Kniazeva L.G. *Praktikaprotivokorroziionnoizashchity*, **2000**. №2 (16), 40-45 (in Russ).  
 [8] Kniazeva L.G., Vigdorovich V.I., Petrashev A.I., Prokhorenkov V.D. *Korroziia: materialy, zashchita*.**2010**, №12, 1-7 (in Russ).  
 [9] Kniazeva L.G., Vigdorovich V.I., Prokhorenkov V.D. *Korroziia: materialy, zashchita*,**2010**, №10, 25–30 (in Russ).  
 [10] Vigdorovich V.I., Shel' N.V., Kniazeva L.G., Tsygankova L.E., Golovchenko A.O., Prokhorenkov V.D. *Praktikaprotivokorroziionnoizashchity*, **2010**, №4(58), 15-26(in Russ).  
 [11] Rabinovich V.A. *Termodinamicheskaiaktivnost' ionov v rastvorakhelektrolitov*. L.: Khimiia, **1985**, 176 s. (in Russ).

#### МЕТАЛДАРДЫ АТМОСФЕРАЛЫҚ КОРРОЗИЯДАН ИНГИБИРЛЕНГЕН КӨМІРСУТЕКТІК ҚАБЫРШАҚТАРМЕН ҚОРҒАУДЫҢ ТАБИҒАТЫ

В. И. Вигдорович<sup>1</sup>, Л. Е. Цыганкова<sup>2</sup>, А. К. Басшова<sup>3</sup>, А. Б. Басшов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Техниканы және мұнай өнімдерін ауыл шаруашылығында қолдану Бүкілресейлік ғылыми-зерттеу институты, Тамбов қаласы, Ресей. E-mail: vits21@mail.ru.

<sup>2</sup>Г.Р. Державин атындағы Тамбов мемлекеттік университеті, Тамбов қаласы, Ресей. E-mail: vits21@mail.ru.

<sup>3</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қаласы, Қазақстан. E-mail: azhar\_b@bk.ru

<sup>4</sup>Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қаласы, Қазақстан. E-mail: bayeshov@mail.ru

**Түйін сөздер:** қабыршақ, көмірсутектік фаза, тесіктер, ылғалөткізгіштік, кинетика, реакция, анод, катод, механизм, коррозия, қорғау.

**Аннотация.** Коррозиялық ингибиторлармен толтырылған беттік көмірсутектік жұқа қабыршақтардың қорғау қабілетінің тиімділігінің табиғатын анықтау мақсатында мұнай және өсімдік майлары негізіндегі жабындылардың ылғалөткізгіштігі және олардың қатысында болат бетінде жүретін электродтық реакциялардың кинетикасы зерттелді.

Индустриалдық И-20А майы, моторлық М-10 Г<sub>2(к)</sub> майы, күнбағыс және рапс майлары қолданылды. Анодтық және катодтық реакциялардың кинетикасы 0,5 М NaCl ерітіндісінде зерттелді.

Иондардың жекеленген активтілік коэффициенттері ескеріле отырып, 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup> МНCl және NaCl ерітінділеріндегі электродтық процестердің кинетикалық параметрлері анықталды. Көмірсутектік қабыршақтардың қатысуы, жылдамдығы коррозия ингибиторларының (ИК) әсерімен төмендейтін, электродтық реакциялардың механизміне айтарлықтай әсер етпейтіні көрсетілді.

ИК табиғатына байланысты олардың майларға қосылуы беттік көмірсутектік жабындылардың оттек өткізгіштігін төмендетуі де, жоғарылатуы да мүмкін, бұл диффузиялық қабаттың қалыңдығымен және сонда жүретін конвективтік процестердің ерекшеліктерімен қамтамасыз етіледі.

Поступила 13.04.2016 г.