ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.953— 2018

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. СИЛИЦИД ВАНАДИЯ

Параметры кристаллической решетки в диапазоне концентраций от 20 ат. % до 25 ат. % кремния. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 20 К до 300 К

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 180 «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2018 г. № 1096-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, оформление, 2018

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие положения 1
4 Основная часть 2
4.1 Подготовка образцов 2
4.2 Экспериментальная аппаратура 3
4.3 Особенности процедуры измерений 4
4.4 Процедура определения параметров кристаллической решетки 5
4.5 Результаты определения коэффициента линейного теплового расширения в диапазоне температур от 20 К до 300 К 6
4.6 Достоверность данных 7
Библиография 8

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. СИЛИЦИД ВАНАДИЯ

Параметры кристаллической решетки в диапазоне концентраций от 20 ат. % до 25 ат. % кремния. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 20 К до 300 К

State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard reference data. Silicide of vanadium. The lattice parameters in the concentration range from 20 at. % to 25 at. % of silicon. Coefficient of linear thermal expansion in the range of temperatures from 20 K up to 300 K

Дата введения — 2019—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на стандартные справочные данные о параметрах кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) поликристаллических образцов сверхпроводящего низшего силицида ванадия в области гомогенности фазы со структурой А15 и на данные о величинах коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) в диапазоне температур от 20 К до 300 К.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 34100.3 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

ГОСТ Р 8.614 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие положения

Силициды переходных металлов являются многофункциональными материалами, которые широко применяются в приборостроении (электронике), авиации, космосе, энергетике, электротермии, строительстве, машиностроении и в других областях техники и технологий.

Издание официальное

Отличительными благоприятными особенностями силицидов переходных металлов являются: высокая жаро- и термостойкость, приемлемые механические характеристики в широком температурном интервале, возможность регулирования их электрических свойств. Силициды характеризуются достаточно высокими прочностными свойствами, многие из них имеют температуру плавления выше 1500 °С. Они устойчивы к действию воды и кислым средам.

Большинство силицидов проявляют устойчивость к окислению на воздухе при высоких температурах за счет пассивации и формирования поверхностной окисной пленки, характеристики которой определяют защитные свойства. Данная характеристика особенно важна при использовании силицидов при производстве огнеупорных и других керамических материалов, а также в ряде устройств. Высокие функциональные электрофизические характеристики позволяют использовать ленты на основе соединений А15 для сверхмощных соленоидов, применяемых для различных высокотехнологических устройств; низший силицид ванадия (V_3Si) используется и в различных устройствах современной электроники.

Усовершенствование существующих и создание новых функциональных высокотемпературных материалов на основе силицидов основано на развитии физико-химических основ получения твердотельных объектов с регулируемым составом и структурой.

Одним из представителей силицидов переходных металлов является низший силицид ванадия (V_3Si). Он принадлежит к соединениям структурного типа А15 и является материалом с высокими значениями критических полей и критических токов — основных технологических характеристик сверхпроводящего состояния. Значения характеристик сверхпроводящего состояния V_3Si непосредственно связаны со степенью отклонения его состава от стехиометрического соотношения компонент химического соединения. Замещение атомов в стехиометрическом соединении при заметной разности атомных радиусов элементов также приводит к изменению размеров элементарной ячейки и функционально значимых характеристик этих соединений.

Результаты для V_3Si используются разработчиками сверхпроводящих материалов благодаря выявленным аномальным температурным зависимостям характеристик электронной структуры и динамики кристаллической решетки, которые были обнаружены в нем после обнаружения сверхпроводящих свойств с максимальными значениями среди соединений и сплавов на основе ванадия. Рентгеновские эксперименты позволяют установить значения параметров кристаллической решетки, отражающих баланс сил притяжения и отталкивания атомов в ячейке, и рассчитывать КЛТР по результатам измерений при различных температурах. Соединения твердых растворов на основе V_3Si используют для построения анализа и проверки моделей описания и высоких характеристик критических параметров сверхпроводящего состояния и в других соединениях структурного типа А15 с максимально высокими критическими параметрами сверхпроводящего состояния.

4 Основная часть

В настоящем стандарте приведены стандартные справочные данные о параметрах кристаллической решетки V_3Si в диапазоне концентраций от 20 ат. % до 25 ат. % кремния, полученные в том числе с использованием рентгеновских дифрактометров для измерения структурных характеристик, и данные о величинах КЛТР силицида ванадия в диапазоне температур от 20 К до 300 К. Стандартизированные материалы разработаны в соответствии с ГОСТ 34100.3 и ГОСТ Р 8.614. Для отбора наиболее достоверных данных проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с данными работ других исследователей [1] и проведены контрольные измерения государственных стандартных образцов дифракционных свойств.

4.1 Подготовка образцов

Структурные характеристики поликристаллов V_3Si определяют на слитках, полученных прямым сплавлением компонентов в специальном устройстве во взвешенном состоянии в атмосфере инертного газа. Использование устройств прецизионной металлургии должно обеспечивать минимум угара компонентов и требуемый состав в слитках с точностью до 0,05 ат. %. Для изготовления V_3Si используют монокристаллический ванадий с содержанием основного элемента более 99.98 % и полупроводникового кремния 99,999 %.

Для анализа характеристик кристаллической структуры, полученных с помощью дифрактометров, предназначенных в основном для поликристаллов, полученные слитки дробят на мелкие кристаллиты в измельчающих устройствах (для соединений А15 используют ступку из агата) и просеивают последова-

тельно через ряд сит с размером ячеек от 200 до 40—20 мк. Далее порошок засыпают в кювету, уплотняют и выравнивают с применением предметного стекла. Для предотвращения высыпания порошка из кюветы его поверхность покрывают тонким слоем лака.

Значения КЛТР в диапазоне температур от 20 К до 300 К определяют для двух групп образцов V_3Si. В первой группе образцы с наличием низкотемпературного фазового перехода и с повышенным совершенством строения кристаллической решетки, которое отражается более высокими (выше 30) значениями отношения сопротивления (при температурах при 295 К и при 17 К). Во второй группе образцы с отношением сопротивления при комнатной и низких температурах ниже 10 без структурного перехода.

4.2 Экспериментальная аппаратура

В настоящем стандарте приведены значения структурных характеристик V_3Si по результатам контрольных высокоточных измерений на современном дифрактометрическом оборудовании и по результатам сравнения с обоснованными дифрактометрическими данными из научных литературных источников.

Для высокоточных контрольных экспериментов используют измерительную систему, позволяющую получить достаточно полную дифракционную картину с применением коротковолнового излучения рентгеновской трубки, которая включает: источник излучения, гониометрическую часть, детекторы отраженного излучения, программное обеспечение для управления работой различных частей дифрактометрической системы и обработки массивов данных и для расчета величин структурных параметров.

В качестве источника излучения в лабораторном дифрактометре применяют герметично запаянную трубку, в которой катод — вольфрамовую спираль — разогревают электрическим током, а материал анода выбирают в зависимости от конкретных задач исследования поликристалла. Используют длину волны Kα-излучения, например от медного анода рентгеновской трубки она равна: $\lambda = 0{,}154059$ нм. Интенсивность излучения рентгеновской трубки определяется напряжением и силой тока, которые варьируются в зависимости от типа и задачи рентгенографирования (стартовой измерительной модели).

Основную шкалу гониометра для порошковых дифрактометров, например «ДРОН-4», используют для диапазона возможных поворотов детектора до 162° по шкале 2θ. В этих типах дифрактометров конструкция дифрактометра должна обеспечивать (при использовании излучения от медного анода) фиксирование до 15 брэгговских отражений для силицида ванадия и до 14 брэгговских отражений для твердых растворов на его основе. Для проведения высокоточных определений дополнительное внимание уделяют фиксации высокоугловых рефлексов (более высоких порядков отражений от семейства кристаллографических плоскостей). Для этих более слабых по интенсивности отражений (иногда на порядки ниже чем для отражений при невысоких углах, с малыми индексами Миллера) при работе дифрактометров используют максимально возможные значения тока, напряжения и/или более длительное время экспозиции.

Для контроля правильности работы дифрактометра проводят измерение тех же структурных характеристик государственных стандартных образцов дифракционных свойств кристаллической решетки (ГСО) в поликристаллическом виде, например ГСО ПРФ-4 (ПРФ-3) кремний или ГСО ПРФС-23 купрат иттрия-бария, или ГСО ПРФ 12 гексаборид лантана и\или другие типы СО. Результаты этих измерений должны показывать воспроизводимость аттестованных значений параметров кристаллической решетки.

Держатель кюветы устанавливают на гониометрическую головку дифрактометра, которую фиксируют в посадочном гнезде гониометра.

Используют особенность фокусировки по Брэггу–Брентано, заключающуюся в том, что в отражающее положение попадают кристаллиты, у которых нормаль к отражающей кристаллографической плоскости параллельна нормали к поверхности образца.

Вертикальную расходимость в плоскости, перпендикулярной к кругу гониометра, ограничивают щелями Соллера — набором тонких металлических пластинок, расположенных на малых расстояниях m параллельно друг другу, определяют отношением m/l, где l — длина пластинок.

Для получения полной дифракционной картины образец вращают вокруг оси горизонтального гониометра с угловой скоростью θ, а счетчик и приемную щель (для сохранения условия фокусировки в каждом угловом положении) перемещают с удвоенной скоростью 2θ.

Предварительную юстировку проводят при расположении интенсивности падающего пучка рентгеновских лучей при нулевом угле падения на образец по сравнению с первичным пучком. Это обеспечивает дальнейшее проведение экспериментов в данной геометрии по Брэггу-Брентано.

Минимальный шаг в дифрактометрической системе, например «ДРОН-4», устанавливают 0,01°. Время измерения в каждой точке в используемом диапазоне углов подбирают таким образом, чтобы форма профилей дифракционных отражений достоверно определяла их характеристики (проводят минимум 3—5 последовательных сканирований). Блок-схема используемого дифрактометра представлена на рисунке 1.

Для проведения измерений и обработки экспериментальных данных с последующим определением структурных характеристик, удовлетворяющих стабильным параметрам кристаллической решетки, используют аттестованную методику измерений.

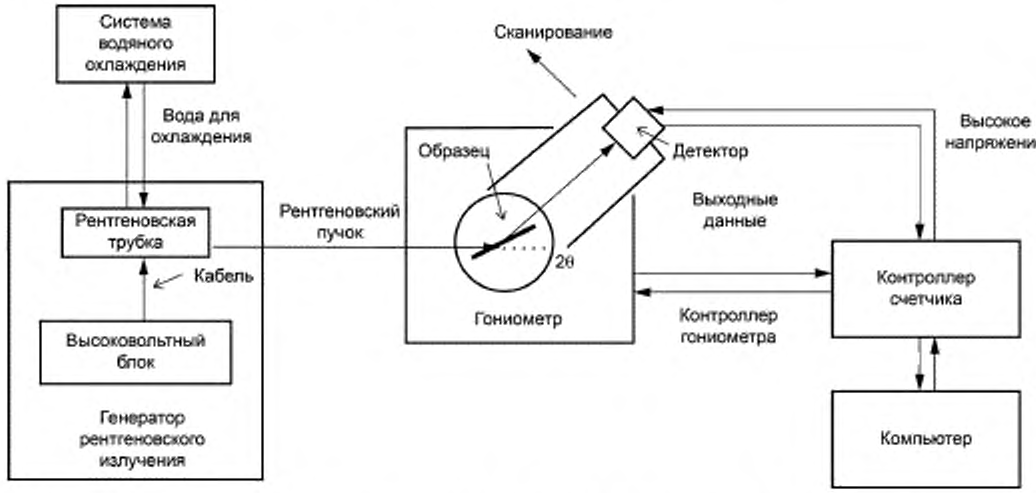

Рисунок 1 — Блок-схема дифрактометрической системы с использованием коротковолнового излучения

4.3 Особенности процедуры измерений

Исследования углового распределения интенсивностей всех возможных дифракционных отражений поликристаллического образца проводят поэтапно в полном диапазоне углов дифракции, например от 7° до 160°. Если используются методы Ритвельда, то записывается фон для всего диапазона углов дифракционной картины.

При выполнении процедуры измерений в качестве нормальных условий обычно соблюдают следующие.

- температура воздуха — в диапазоне от 296 К до 300 К [(23 °С—27 °С) ± 2 °С)];
- атмосферное давление — от 84 до 106,7 кПа (690—800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха — не более 70 % при температуре 23 °С—27 °С.

Стабильность в значениях напряжения электросети для однофазного тока 210—230 В отслеживают с помощью систем, стабилизирующих напряжение.

Для образца стехиометрического состава дисперсность порошка должна составлять менее 20 мк, что должно позволять рентгенографирование без вращения образца. Во время сбора данных дифракционной картины образцов с более крупнозернистыми кристаллитами осуществляют вращение образца для захвата большей площади облучаемой поверхности.

Результаты измерения характеристик полной дифракционной картины силицида ванадия во всем диапазоне возможных углов дифракционной картины на примере образцов стехиометрического состава используют для сравнительного анализа с данными различных обоснованных исследовательских работ. В результате измерений получают одномерное сечение дифракционной картины, представляющее зависимость числа отраженных импульсов от угла перемещения образца и детектора. Дальнейшую обработку для определения параметров кристаллической решетки проводят с применением комплексов для обработки и расчетов структурных программ, результаты проиллюстрированы в [1].

Для расчета параметров кристаллической решетки используют значения углов θ, соответствующие максимумам распределения интенсивностей брэгговских отражений (с вычитанием вклада от излучения $K\alpha_2$), и соотношение Брэгга—Вульфа, связывающее значения межплоскостных расстояний с этими углами. Для нахождения максимума отражения используют первую производную при анализе профиля линии дифракционного отражения, которая равна нулю в максимуме отражения.

Определение параметров элементарной ячейки проводят последовательно от всех отражений дифрактограммы, что позволяет минимизировать возможные погрешности при проведении экстраполяции, а затем для отражений, зафиксированных для высокоугловой части дифракционной картины. Результаты этой обработки должны обеспечивать достаточно высокую точность контрольных экспериментов, равную +0,00002 нм и необходимую для установления области гомогенности образцов.

4.4 Процедура определения параметров кристаллической решетки

Обработку полученных больших массивов данных проводят с применением программного пакета. Данные заносят в таблицы — протоколы. Образец протокола представлен в [1].

На основе соотношения Брэгга—Вульфа рассчитывают межплоскостные расстояния α_{hkl}, для которых индексы Миллера *h*, *k*, *l* связаны с параметрами решетки, квадратичными формами представления этого уравнения. Для фаз с кубической симметрией элементарной ячейки параметр кристаллической решетки рефлекса с индексами *h*, *k*, *l* определяют соотношением

$$\alpha_{hkl} = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta_{hkl}}, \qquad (1)$$

где θ_{hkl} — угол отражения;

h, *k*, *l* — индексы Миллера отражающей плоскости;

λ — длина волны излучения.

Для определения параметра кристаллической решетки порошков используют экстраполяционную функцию Нельсона-Райли $\Phi(\theta)$, см. [1], которая позволяет минимизировать инструментальные вклады при определении величины параметра решетки

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{(\cos\theta)^2}{\theta} + \frac{(\cos\theta)^2}{\sin\theta}\right). \qquad (2)$$

Использование функции $\Phi(\theta)$ должно позволять наглядно демонстрировать оператору наличие инструментальных (прежде всего, связанных с аппаратурными особенностями и способами фокусировки излучения и установки образца для определения начала шкалы отсчета в гониометре) и некоторых систематических погрешностей и отражать зависимость их значений от угла дифракции. Функция Ф аппроксимируется прямой линией. Далее строится график зависимости рассчитанных параметров кристаллической решетки от функции Ф и проводится линейная экстраполяция с помощью метода наименьших квадратов (МНК) в доступных приложениях к персональным компьютерам, например в программе Excel. Отклонение значений для каждого отражения от полученной прямой показывает уровень случайной погрешности.

Графическая экстраполяция значений параметра решетки «*a*» V_3Si, полученная от разных плоскостей к углу отражения 90° по шкале θ, с использованием функции Ф и метода МНК существенно уточняет значение параметра кристаллической решетки по сравнению со значениями, полученными при невысоких углах отражения. Результаты этой экстраполяции графически проиллюстрированы в [1].

Пример определения средних значений параметров решетки поликристаллического стехиометрического силицида ванадия по трем контрольным измерениям представлен в таблице 1.

Экстраполированное значение параметра для стехиометрического образца согласно данным этой таблицы составляет 0,47249 нм. В таблице 1 СКО — среднее квадратичное отклонение, СО — стандартный образец, *h*, *k*, *l* — индексы Миллера, *I* % отношение интенсивностей к значению для отражения с максимальной интенсивностью с индексами Миллера (210), $2\theta_{\alpha 1}$, 2θ — угол, соответствующий максимуму отражения.

Таблица 1 — Средние значения параметров решетки поликристаллического стехиометрического силицида ванадия по усредненным результатам трех измерений

Средние значения					Значения СО	Метрологические характеристики	
№ п/п	h	k	l	$2\theta^*$	$2\theta_{\theta 1}$	$2\theta^\circ$	
					расчет.	СКО	Δ
1	1	1	0	26,643	26,659	0,014	0,017
2	2	0	0	38,040	38,059	0,010	0,018
3	2	1	0	42,743	42,758	0,009	0,015
4	2	1	1	47,058	47,073	0,011	0,014
5	2	2	2	68,750	68,768	0,013	0,018
6	3	2	0	71,985	72,002	0,009	0,017
7	3	2	1	75,161	75,177	0,015	0,016
8	4	0	0	81,387	81,401	0,007	0,014
9	4	2	0	93,602	93,617	0,013	0,015
10	4	2	1	96,655	96,676	0,013	0,020
11	3	3	2	99,736	99,753	0,008	0,018
12	5	2	0	122,776	122,785	0,007	0,009
13	5	2	1	126,482	126,487	0,003	0,005
14	4	4	0	134,500	134,503	0,016	0,003
15	6	0	0	155,996	156,004	0,013	0,008

В [1] графически и таблично отражены данные зависимости параметров кристаллической решетки от состава и соответствующее изменение значений функциональных характеристик в диапазоне концентраций от 12 ат. % до 27 ат. % кремния. Во многих исследованиях для характеристики образцов дополнительно используют значение температуры сверхпроводящего перехода (*Tc*), которое коррелируют с концентрацией. Фазовая диаграмма этого бинарного соединения рассмотрена и представлена в [1]. Зависимость измеренного значения плотности от состава образцов V_3Si с различной концентрацией кремния графически представлена в [1]. Сопоставление результатов сравнения экспериментально измеренных значений плотности образцов с составами в области гомогенности с расчетными значениями плотности обеспечивает выбор варианта строения элементарной ячейки (например, для V_3Si в области гомогенности имеет место замещение атомов кремния атомами ванадия).

Данные об изменении параметров кристаллической решетки позволяют определять область гомогенности твердого раствора на основе стехиометрического соединения V_3Si. Значение величины температуры перехода в сверхпроводящее состояние обеспечивает справедливость корреляции с отклонением от стехиометрического состава и со степенью проявления аномалии в температурной зависимости КЛТР в низкотемпературной области.

Хорошее согласие результатов измерений параметров решетки, полученное в ряде исследований, в области концентраций кремния от 20 ат. % до 25 ат. %, представленное графически и таблично в [1], позволило утвердить данные о параметрах кристаллической решетки в области гомогенности в качестве стандартных справочных данных.

4.5 Результаты определений коэффициента линейного теплового расширения в диапазоне температур от 20 К до 300 К

Результаты, полученные авторами ряда работ, по определению КЛТР в диапазоне температур от 20 К до 300 К на образцах соединения V_3Si с разными концентрациями кремния, представлены в [1]. Для сопоставления результатов измерений используют две подгруппы образцов этого силицида. В пер-

вой группе образцы, в которых при низкой температуре не наблюдается структурный фазовый переход и образцы имеют отношение сопротивления при температурах 300 К и 18 К ниже 10, во второй группе образцы, в которых был зафиксирован структурный переход и значение этого же отношения сопротивления, как правило, больше 30.

В таблицах и на графиках в [1] представлены значения КЛТР для образцов без мартенситного и с мартенситным структурным переходом. Результаты в каждой подгруппе хорошо согласуются между собой. Значения КЛТР для образцов V_3Si обеих подгрупп — со структурным переходом и без структурного перехода хорошо согласуются между собой при температурах выше 80 К. Данные, представленные в таблицах [1], утверждены как стандартные справочные данные для КЛТР низшего силицида ванадия (V_3Si).

4.6 Достоверность данных

Достоверность полученных данных оценивают по результатам совместной обработки серий измерений и сравнением данных контрольных измерений повышенной точности [1] с данными других исследовательских работ. Для обеспечения высокой достоверности полученных результатов проводят предварительные измерения характеристик государственных стандартных образцов дифракционных свойств на тех же экспериментальных установках.

Библиография

[1] Кодесс Б.Н. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 347 — 2018. Силицид ванадия в диапазоне концентраций от 20 ат. % до 25 ат. % кремния. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 20 К до 300 К. — М.: ФГУП «ВНИИМС», 2018 — 49 с.

УДК 669.539.5-536.6:006.354 ОКС 17.020

Ключевые слова: Государственная система обеспечения средств измерения, стандартные справочные данные, силицид ванадия, дифракционные свойства, стандартные образцы, высокая точность и воспроизводимость (достоверность) результатов, структурные характеристики веществ, параметры кристаллической решетки, коэффициент линейного теплового расширения

БЗ 1—2019/74

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 14.12.2018. Подписано в печать 21.12.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru