

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ ТАТБ КАК ИНДИКАТОР ПРОЦЕССА РОСТА НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

М. М. Горшков, К. Ф. Гребенкин, А. Л. Жеребцов, В. Т. Заикин,
В. М. Слободенюков, О. В. Ткачев

ВНИИ технической физики им. Е. И. Забабахина, 456770 Снежинск, k.f.grebyonkin@vniitf.ru

Зарегистрированы две стадии роста электропроводности продуктов детонации пластифицированного ТАТБ: быстрая, с характерным временем порядка 0.1 мкс, что соизмеримо с временем протекания химических реакций, и следующая за ней, медленная, продолжающаяся $0.5 \div 1.0$ мкс, вплоть до момента начала разгрузки образца. Показано, что в предположении о термическом механизме возникновения проводимости вторая стадия может быть следствием роста температуры, вызванного медленным энерговыделением в процессе роста углеродных наночастиц в продуктах взрыва.

Ключевые слова: наночастицы углерода, продукты детонации, электропроводность.

ПОСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность продуктов детонации (ПД) конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) исследуется в течение многих лет, получено множество экспериментальных данных для большинства наиболее распространенных ВВ (см., например, обзор [1]). Важное исключение составляет низкочувствительное ВВ триаминотринитробензол (ТАТБ). Экспериментальная информация о его электропроводности ограничивается работой [2], где приведены результаты интегральных измерений электропроводности пластифицированного ТАТБ, и недавней работой [3], в которой впервые была измерена электропроводность пластифицированного ТАТБ с высоким временным разрешением. Анализ результатов измерений электропроводности пластифицированного ТАТБ в условиях сравнительно низких давлений (≈ 15 ГПа), характерных для процесса инициирования детонации, представлен в [4].

В данной работе обсуждаются результаты измерений электропроводности пластифицированного ТАТБ в области высоких давлений, которые реализуются в стационарной детонационной волне и по данным разных авторов составляют $26 \div 34$ ГПа (см., например, [5, 6]). Результаты этих опытов оказались весьма неожиданными (см. далее), в настоящей работе рассматривается вопрос о том, какой физический механизм мог бы объяснить эти результаты.

Измерения в [3] проводились по методике, предложенной в работе [7]. Тонкая прямоугольная пластина из исследуемого материала помещалась параллельно фронту ударной волны в буферную среду, сохраняющую свои изоляционные свойства в исследуемом интервале давлений. Ударная адиабата буферной среды близка к ударной адиабате исследуемого материала. В качестве буферной среды использовалась смесь корунда с парафином (70 и 30 % (по массе) соответственно). Electroды измерительной цепи приклеивались токопроводящим клеем к концам образца. Размеры образца $25 \times 4 \times 0.75$ мм, его начальная плотность 1.905 г/см³. Схема экспериментальной сборки представлена на рис. 1 (направление распространения ударной волны на рисунке — снизу вверх, толщина образца в этом направлении 0.75 мм).

Нагружение сборки производилось с помощью генераторов ударных волн. Как и в [7], давление в образце в течение ≈ 1 мкс оставалось постоянным, вплоть до момента прихода на образец волны разгрузки от панели из оргстекла (см. рис. 1).

Для измерения электрического сопротивления образца применялась схема, описанная в работе [7], с включением в цепи питания и измерения дополнительных сопротивлений по ≈ 1 кОм (см. рис. 2). Проводимость образца $g_x = 1/R_x$ определялась по формуле

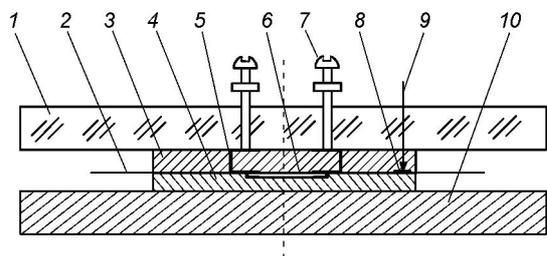


Рис. 1. Схема экспериментальной сборки:

1 — панель (оргстекло), 2 — Al, $\Delta = 0.01$ мм, 3 — буферная среда ($\varnothing 60 \times 5$ мм), 4 — буферная среда ($\varnothing 60 \times 3$ мм), 5 — Al, $\Delta = 0.050$ мм, 6 — исследуемый образец ($25 \times 4 \times 0.75$ мм), 7 — контактный винт, 8 — фольга Al ($\varnothing 5 \times 0.05$ мм), 9 — реперный датчик, 10 — экран генератора ударных волн (Al)

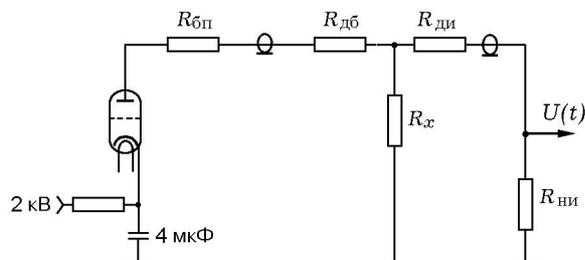


Рис. 2. Схема измерения сопротивления образца

$$g_x(t) = (U_0/U(t) - 1)(g_{п} + g_{и}), \quad (1)$$

где $g_{п} = 1/(R_{бп} + R_{дб}) \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ — проводимость цепи питания, $g_{и} = 1/(R_{ни} + R_{ди}) \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ — проводимость измерительной цепи, U_0 — напряжение на входе регистратора до прихода ударной волны, когда проводимость образца практически равна нулю.

Осциллограммы напряжения $U(t)$, полученные в экспериментах с давлениями на фронте ударной волны 34.3 и 28.6 ГПа, показаны на рис. 3 и 4. За начало отсчета времени принят момент срабатывания реперного контактного датчика (см. рис. 1) при выходе ударной волны из образца. По этим осциллограммам рассчитывалось сопротивление и средняя по толщине образца удельная электропроводность

$$\sigma = \frac{L\delta}{h\Delta} g_x(t),$$

где L — расстояние между электродами, h и Δ — ширина и толщина образца (4 и 0.75 мм соответственно), δ — сжатие образца, $g_x(t)$ — его проводимость, найденная по формуле (1).

Полученные таким образом зависимости удельной электропроводности образца от времени представлены на рис. 5, где отчетливо

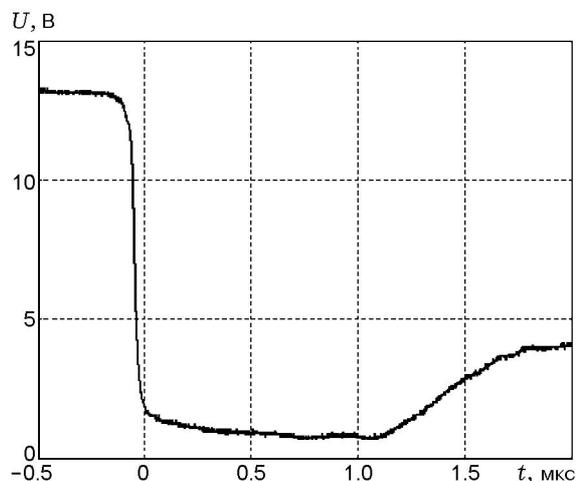


Рис. 3. Осциллограмма напряжения при $p = 34.3$ ГПа

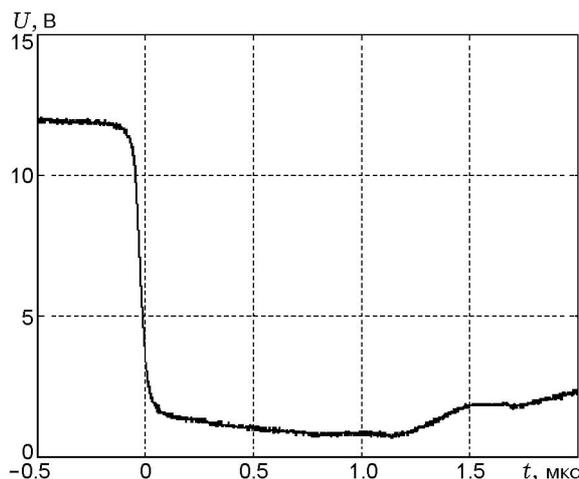


Рис. 4. Осциллограмма напряжения при $p = 28.6$ ГПа

наблюдаются два участка роста проводимости. Длительность первой стадии составляет около 0.1 мкс, что близко к времени химической реакции при детонации исследуемого ВВ [8]. Следовательно, первую стадию роста проводимости можно интерпретировать как рост электропроводности в процессе превращения ВВ в ПД. На втором этапе длительностью 0.5 ÷ 1.0 мкс наблюдается продолжение роста проводимости с пониженной в несколько раз по сравнению с первой стадией скоростью, а затем, начиная с момента прихода волны разгрузки на образец, происходит снижение проводимости. На второй стадии удельная электропроводность ПД увеличивается в 2–3 раза.

Вторая (медленная) стадия роста проводи-

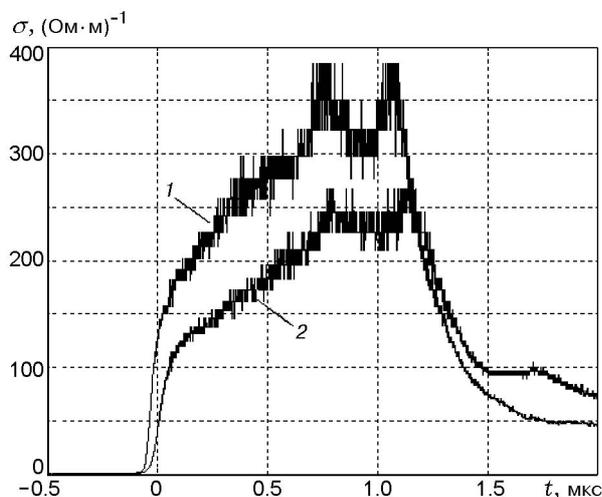


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от времени в опытах с давлением на фронте ударной волны, равным 34.3 ГПа (линия 1) и 28.6 ГПа (линия 2)

мости ранее не наблюдалась, и большой интерес представляет причина ее появления, т. е. вопрос о том, какой физический процесс может приводить к характерным временам $0.5 \div 1.0$ мкс, на порядок превышающим время химической реакции, и как этот процесс связан с электропроводностью.

Для проверки того, не является ли вторая стадия роста проводимости результатом какой-то погрешности методики измерений, был выполнен контрольный опыт ($p = 34.3$ ГПа) с образцом, изготовленным из материала буферной среды. Межэлектродная проводимость, зарегистрированная в этом опыте, оказалась на два порядка меньше, чем в аналогичном опыте с образцом из пластифицированного ТАТБ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе обсуждался ряд процессов, которые могли бы приводить к возникновению проводимости в ПД (см., например, [9]), однако общепринятой физической модели этого эффекта до настоящего времени нет. Будем предполагать, что в ПД ТАТБ реализуется термический механизм проводимости, например, термоэмиссионный [9], тогда электропроводность ПД будет экспоненциально зависеть от температуры:

$$\sigma \sim n_e \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где n_e — концентрация электронов, k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации проводимости ПД, которая по оценкам [9] может быть приблизительно равна 2 эВ. Следует подчеркнуть, что предположение о термическом механизме проводимости рассматривается здесь как рабочая гипотеза, справедливость которой мы намереваемся оценить на основе анализа экспериментальных данных.

Характерным признаком термического механизма проводимости является специфическая экспоненциальная зависимость проводимости от температуры ПД (2). Если такая зависимость действительно имеет место, то медленная стадия роста проводимости ПД может быть следствием роста температуры ПД после завершения химической реакции, что возможно, если в ПД протекает некий медленный экзотермический процесс.

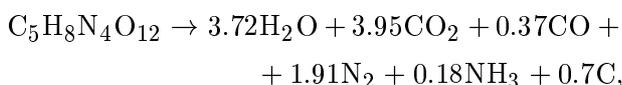
Такой процесс известен (см., например, [10]) — это рост наночастиц углерода в ПД, сопровождающийся выделением энергии. Общепризнано, что макрокинетика энерговыделения в детонирующих ВВ с высоким содержанием углерода, таких как, например, тротил, ТАТБ и смеси тротил — гексоген, характеризуется двумя временными масштабами — быстрым и медленным (см., например, [10–12]). Быстрая кинетика связана с разрушением исходных молекул ВВ, формированием устойчивых двух-, трехатомных молекул ПД и небольших углеродных кластеров ($10 \div 100$ атомов). Характерное время этого процесса в стационарных режимах детонации порядка десятков наносекунд. Медленная кинетика представляет собой остаточное энерговыделение в ПД в процессе роста углеродных кластеров: считается, что они образуются в зоне реакции, а затем сравнительно медленно растут за ее пределами. Обсуждение современных представлений о физике образования углеродных наночастиц в ПД можно найти в работе [13], где подробно рассматриваются возможные механизмы роста наночастиц углерода за пределами зоны химической реакции.

Основываясь на предположении об экспоненциальной зависимости электропроводности ПД от температуры (2), можно оценить параметры медленной кинетики по представленным выше экспериментальным данным. Идея этой оценки весьма проста: энерговыделение, связанное с медленной кинетикой, ведет к повышению температуры ПД за пределами зоны

химической реакции, следствием чего должен быть соответствующий рост электропроводности за пределами зоны реакции.

Относительный энергетический эффект медленной стадии энерговыделения зависит от содержания свободного углерода в ПД и от среднего размера образовавшихся кластеров наноуглерода. Для иллюстрации рассмотрим тэн, октоген и ТАТБ, их разложение можно описать уравнениями [14]:

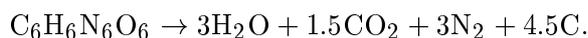
тэн:



октоген:



ТАТБ:



На рис. 6 показана расчетная зависимость теплоты детонации этих ВВ от размера кластеров наноуглерода (a), полученная по значениям энтальпии образования ВВ и газовых ПД, взятым из [14], и по приведенной в [15] зависимости энтальпии образования алмазной наночастицы от числа атомов в ней (N):

$$\Delta H_a = 0.4533 + 140.1N^{-1/3} \text{ [ккал/моль]}.$$

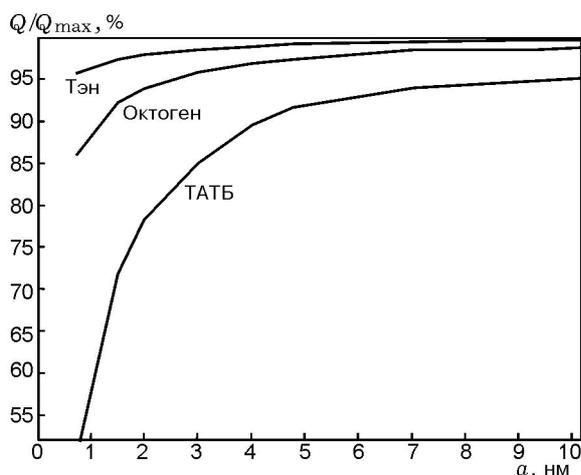


Рис. 6. Расчетная зависимость относительного значения теплоты детонации некоторых высокоплотных ВВ от размера кластеров наноалмаза, образующихся в ПД:

Q_{\max} — предельное значение, полученное без учета поверхностных эффектов

В соответствии с общепринятыми представлениями [16] предполагается, что углерод в ПД рассматриваемых высокоплотных ВВ конденсируется в форме алмаза. Можно видеть, что конденсированный углерод вносит определяющий вклад в калорийность ТАТБ, что объясняется его высоким содержанием в ПД, и оценка [17], согласно которой на медленной стадии энерговыделения пластифицированного ТАТБ выделяется около 30 % полной калорийности, представляется вполне правдоподобной. Заметим, что в [17] предполагалось, что эта стадия начинается через 0.1 мкс после прихода детонационной волны.

Было предложено несколько физических моделей для описания скорости выделения энергии в процессе роста углеродных кластеров. Так, в работе [18] рассматривалась экспоненциальная зависимость медленного энерговыделения от времени

$$f_s(t) \simeq 1 - \exp(-t/\tau_s), \quad (3)$$

где $\tau_s = 75$ нс, $f_s(t)$ — доля полной энергии конденсации углерода, выделившаяся к данному моменту t .

В работе [11] процесс роста углеродных кластеров рассматривался как коагуляция, определяемая диффузией броуновских частиц, и сделан вывод, что медленная кинетика зависит от времени как $t^{-1/(n-1)}$ ($n = 4 \div 5$). По оценкам на этой стадии выделяется около 20 ÷ 30 % полной энергии. По аналогии с [11] для описания медленной кинетики можно предложить уравнение

$$f_s(t) = 1 - (1 + t/\tau_s)^{-1/(n-1)}. \quad (4)$$

В работе [19] показано, что без учета медленного энерговыделения не удастся объяснить результаты измерений структуры зоны реакции в детонирующем пластифицированном ТАТБ [20]. Выбрать модель медленной кинетики по результатам этих экспериментов не удалось из-за того, что параметры модели слабо влияют на структуру зоны реакции.

Если в течение некоторого времени предотвратить разгрузку ПД, как это было в данной работе, то на медленной стадии кинетики энерговыделения ВВ с высоким содержанием углерода должны произойти повышение температуры и, следовательно, рост проводимости по закону (2). Тогда по измеренной зависимости проводимости ПД от

времени можно оценить рост температуры на стадии медленной кинетики:

$$T(t) \approx \left[\frac{1}{T_0} - \frac{k \ln(\sigma(t)/\sigma_0)}{E_a} \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь T_0 и σ_0 — температура и проводимость ПД в момент окончания быстрой стадии энерговыделения.

Как видно из рис. 5, на медленной стадии электропроводность возрастает в 2–3 раза за время ≈ 1 мкс. Из формулы (5) по изменению проводимости можно оценить изменение температуры ПД за время t :

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \frac{T(t) - T_0}{T_0} = \frac{kT_0}{E_a} \ln \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right), \quad (6)$$

где предполагается, что $\Delta T \ll T_0$.

С другой стороны, относительное изменение температуры на стадии медленной кинетики можно оценить на основе уравнений (3) и (4):

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} f_s(t), \quad (7)$$

где α — относительная доля полной калорийности, которая выделяется на стадии быстрого энерговыделения.

На рис. 7 показаны результаты расчетов по формуле (7) для моделей медленной кинетики, описываемых формулами (3) и (4), где

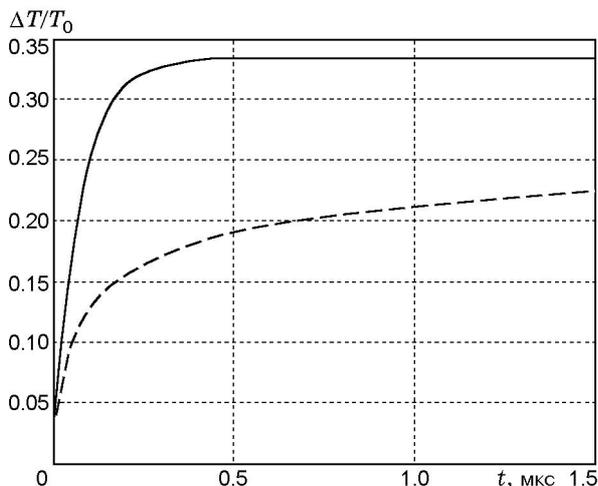


Рис. 7. Зависимость относительного изменения температуры от времени на стадии медленного энерговыделения, оцененная по моделям кинетики (3) $\tau_s = 75$ нс (сплошная линия) и (4) $\tau_s = 20$ нс и $n = 5$ (штриховая линия)

в соответствии с [11] принято $\alpha = 0.75$. Видно, что согласно экспоненциальной модели (3) происходит быстрый выход температуры на насыщение за время около 0.3 мкс, что не согласуется с результатами экспериментов, где проводимость росла вплоть до момента начала разгрузки при $t \approx 1$ мкс. Согласно же степенной модели (4) температура увеличивается в течение 1 мкс на $\approx 20\%$ и продолжает медленно расти при больших временах, что согласуется с результатами экспериментов, если предположить, что $E_a/(kT_0) \approx \ln(2 \div 3)/0.2 = 3.5 \div 5.5$. С учетом ориентировочного значения $T_0 \approx 2500$ К [14] получаем, что $E_a \approx 0.8 \div 1.2$ эВ. Качественно это согласуется с оценкой работы [9] для термоэмиссионного механизма проводимости ПД, согласно которой $E_a \approx 2$ эВ.

Таким образом, обнаруженную в экспериментах вторую (медленную) стадию роста проводимости можно объяснить, если считать, что проводимость возникает по термическому механизму; тогда вторая стадия кинетики проводимости может быть следствием повышения температуры ПД за счет энерговыделения в процессе роста углеродных наночастиц. Отсюда следует вывод, который можно проверить экспериментально: ожидается, что в ВВ с нулевым или положительным кислородным балансом второй стадии роста проводимости не будет.

С позиций термического механизма проводимости ПД легко объяснить тот факт, что в других работах по измерению проводимости ПД, в том числе в ВВ с высоким содержанием углерода, вторая фаза роста проводимости не наблюдалась. Вероятная причина состоит в том, что в данной работе после прохождения ударной волны в ПД поддерживалось высокое давление в течение ≈ 1 мкс, а во всех других экспериментах сразу после прохождения детонационной волны происходило быстрое снижение температуры и плотности ПД при разгрузке. Следовательно, эффект снижения проводимости за счет разгрузки мог доминировать над эффектом ее роста за счет медленного энерговыделения.

Влиянием медленного энерговыделения в ходе роста наночастиц углерода легко объясняется экспериментальный результат работы [21], где было обнаружено, что даже в условиях быстрой разгрузки проводимость ПД тротила сравнительно медленно уменьшалась со временем, а в смеси тротил — гексоген харак-

терное время снижения проводимости быстро уменьшалось при повышении содержания гексогена. Вероятная причина состоит в том, что в тротиле концентрация конденсированного углерода выше, чем в смеси тротил — гексоген, и, следовательно, в тротиле выделение энергии на медленной стадии почти полностью компенсирует понижение температуры ПД при разлете. При повышении содержания гексогена доля энерговыделения на медленной стадии снижается и, следовательно, роль эффекта уменьшения температуры при разгрузке будет усиливаться, в результате проводимость будет снижаться быстрее.

С позиций термического механизма электропроводности ПД можно также объяснить известный экспериментальный эффект увеличения ширины проводящей зоны при увеличении диаметра заряда [21], так как при увеличении диаметра заряда скорость снижения температуры ПД в процессе разгрузки замедляется.

Наконец, заметим, что в работе [2], где представлены результаты измерений кинетики электропроводности ПД пластифицированного октогена, было обнаружено, что за пиком высокой электропроводности длительностью 0.1 мкс следовал «хвост» длительностью около 1 мкс, в котором электропроводность уменьшалась очень медленно. Замедление снижения электропроводности на второй стадии интерпретировалось в [2] как следствие медленного энерговыделения в ходе роста наночастиц углерода в ПД. Таким образом, эффекты медленного энерговыделения могут проявляться даже в ВВ с умеренным содержанием конденсированного углерода в ПД, хотя и заведомо слабее, чем в ТАТБ, где вклад конденсированного углерода в полную калорийность является определяющим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что впервые обнаруженная в экспериментах [3] необычная двухстадийная кинетика роста проводимости ПД пластифицированного ТАТБ может быть связана с экзотермическим процессом укрупнения наночастиц углерода за пределами зоны химической реакции. Такая интерпретация экспериментальных данных основана на двух предположениях: во-первых, на предположении о термическом механизме формирования проводимости в ПД, из чего следует характерная экспоненциальная зависимость удельной электро-

проводности от температуры, и, во-вторых, на предположении о наличии медленного энерговыделения за пределами зоны, где протекают химические реакции разложения ВВ и формируются низкомолекулярные ПД.

Второе предположение представляется достаточно обоснованным с теоретической точки зрения [13] и подтверждается результатами газодинамических экспериментов, выполненных с высоким временным разрешением [17, 18, 20]. Следовательно, экспериментальные данные указывают на характерную для термического механизма экспоненциальную зависимость проводимости ПД от температуры с энергией активации порядка 1 эВ. С точностью до множителя 2 это согласуется с оценками работы [9], основанными на предположении об электронной термоэмиссии углеродных наночастиц как об основном источнике носителей тока в ПД. Двукратное расхождение вполне объяснимо, поскольку нет никаких экспериментальных данных о работе выхода электронов из углеродных наночастиц в плотной среде ПД. Актуальной задачей является измерение или вычисление этой величины с учетом поляризации ПД, влияние которой по оценкам [9] порядка двойки. При этом необходимо иметь в виду также и то, что электронные свойства наночастиц могут сильно отличаться от результатов измерений на образцах макроскопических размеров [22].

Проверить предложенную в данной работе интерпретацию экспериментальных данных можно, если провести измерения в аналогичной постановке для других ВВ. Например, ожидается, что в тэне практически не будет медленной стадии роста проводимости ПД, а в тротиле вторая стадия роста проводимости должна быть близка к тому, что наблюдалось в ТАТБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gilev S. D., Trubachev A. M.** Study of physical-chemical transformations in detonation wave by the electric conductivity method // Proc. 12th Symp. on Detonation. 2002. P. 240–248.
2. **Tasker D. G., Lee R. J.** The measurement of electrical conductivity in detonating condensed explosives // Proc. 9th Symp. on Detonation. 1989. P. 396–405.
3. **Горшков М. М., Гребенкин К. Ф., Заикин В. Т. и др.** Электропроводность ударно сжатого невзорвавшегося ВВ на основе ТАТБ // Труды междунар. конф. «VII Забабахинские научные чтения», 8–12 сентяб-

- ря 2003 г., г. Снежинск, РФЯЦ-ВНИИТФ. <http://www.vniitf.ru/rig/index/konfer.htm>.
4. **Горшков М. М., Гребенкин К. Ф., Заикин В. Т. и др.** Предвзрывная проводимость взрывчатого состава на основе триаминотринитробензола // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 15. С. 25–29.
 5. **Аминов Ю. А., Горшков М. М., Заикин В. Т. и др.** Исследование торможения продуктов детонации взрывчатого вещества на основе ТАТБ // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 121–124.
 6. **Любятинский С. Н., Костицын О. В., Филин В. П. и др.** Экспериментальное исследование нарастания детонации в низкочувствительном ВВ // Тез. докл. междунар. конф. «VII Харитоновские тематические научные чтения», 14–18 марта 2005 г., г. Саров. С. 73–74.
 7. **Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А.** Исследование особенностей превращения ударно-сжатого графита в алмаз по изменению электросопротивления // Хим. физика. 1987. № 10. С. 1447–1450.
 8. **Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н.** Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 6. С. 45–64.
 9. **Ершов А. П.** Ионизация при детонации конденсированных ВВ // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 6. С. 938–945.
 10. **Shaw M. S., Johnson J. D.** Carbon clustering in detonation // J. Appl. Phys. 1987. V. 62, N 5. P. 2080–2085.
 11. **Viecelli J. A., Ree F. H.** Carbon clustering kinetics in detonation wave propagation // J. Appl. Phys. 1999. V. 86, N 1. P. 237–248.
 12. **Tang P. K.** Modeling hydrodynamic behaviors in detonation // Propellants, Explosives and Pyrotechnics. 1991. V. 16. P. 240–244.
 13. **Даниленко В. В.** Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 5. С. 104–116.
 14. **Физика взрыва** / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Наука, 2004. Т. 1.
 15. **Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И., Сергеев С. С.** Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации ВВ // Хим. физика. 1990. Т. 9, № 3. С. 401–417.
 16. **Даниленко В. В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003.
 17. **Tarver C. M., Kury J. W., Breithaupt R. D.** Detonation waves in triaminotrinitrobenzene // J. Appl. Phys. 1997. V. 82, N 8. P. 3771–3782.
 18. **Seitz W. L., Stacy H. L., Engelke R., et al.** Detonation reaction-zone structure of PBX 9502 // Proc. 9th Symp. on Detonation. 1989. P. 657–669.
 19. **Jonson J. D., Shaw M. S.** The influence of a slow rate on detonation flow // Proc. Intern. Conf. Shock Compression of Condensed Matter. 1991. P. 333–336.
 20. **Seitz W. L., Stacy H. L., Wackerle J.** Detonation reaction zone studies in TATB explosives // Proc. 8th Symp. on Detonation. 1985. P. 123–132.
 21. **Ставер А. М., Ершов А. П., Лямкин А. И.** Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 79–83.
 22. **Петров Ю. И.** Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.

*Поступила в редакцию 9/IX 2005 г.,
в окончательном варианте — 30/III 2006 г.*