УДК 539.12.04 + 531.78

ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА НЕКОТОРЫХ АНИЗОТРОПНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. П. Степовик

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики, 456770 Снежинск E-mail: dep5@vniitf.ru

Представлены результаты измерений коэффициента Грюнайзена двух анизотропных углеродных материалов: углерод-углеродного композита 4KMC и пиролитического углерода УПВ-1. Значение коэффициента Грюнайзена вычислялось по результатам измерений амплитуды механического напряжения, возникающего в материале при выделении в нем энергии пучка электронов. Для композита 4KMC получено не только отрицательное значение коэффициента Грюнайзена в диапазоне плотностей энергии электронов в десятки джоулей на квадратный сантиметр, но и аномально малое его значение в сравнении с другими материалами. Отмечено существенное затухание волны напряжения при ее распространении по этому материалу. Величина коэффициента Грюнайзена образца УПВ-1 изменяется в зависимости от его ориентации.

Ключевые слова: электронные пучки, углерод-углеродный композит, анизотропия, коэффициент Грюнайзена.

Одними из перспективных и интересных материалов являются композиты. Самостоятельная группа композитов — это углерод-углеродные композиты, т. е. материалы, полученные из углеродных волокон с заполнением матрицы углеродом.

Для подобных материалов расчет термоупругих напряжений при импульсном разогреве излучением очень сложен, что обусловлено рядом причин. Это и возможный неравномерный разогрев материала по глубине, и сложная картина волн напряжений, возникающих в таком неоднородном материале, их трансформация при прохождении в глубь композита и т. д. Исследованию композитных материалов при импульсном облучении пучком электронов длительностью в десятки наносекунд или лазерным излучением длительностью в единицы наносекунд посвящен ряд работ (см., например, [1, 2]). При этом изучались материалы, имеющие двумерную структуру, что давало возможность построить феноменологическую модель, позволяющую использовать измеренные непосредственно в экспериментах коэффициенты Грюнайзена [1–3].

В данной работе предпринята попытка исследовать поведение при импульсном нагреве излучением материала с трехмерной анизотропией (углерод-углеродный композит 4KMC) и сравнить полученные результаты с данными для материала, имеющего в своей основе такое же вещество, но для которого характерна двумерная структура (пиролитический углерод, пироуглерод УПВ-1). Способ получения пироуглерода заключается в осаждении метана на горячую поверхность графита, поэтому его структура фактически является двумерной. Характерный вид поверхности образца, вырезанного из заготовки композита, представлен на рис. 1, а на рис. 2 показана необработанная поверхность пластины пироуглерода со стороны осаждения метана.

В качестве параметра, характеризующего поведение материала, выбрали коэффициент Грюнайзена. Для ввода энергии использовали импульсный пучок электронов длительностью в десятки наносекунд. Энергия электронов, поглощенных материалом, в конечном



Рис. 1



Рис. 1. Вид поверхности образца из углерод-углеродного композита 4KMC (видна матрица из углеродных волокон; масштаб 1,7 : 1)

Рис. 2. Вид поверхности образца пироуглерода УПВ-1 со стороны осаждения (масштаб 2,3 : 1)

итоге переходит в тепловую энергию решетки вещества и приводит к возникновению в материале термоупругих напряжений. Процесс передачи энергии атомам решетки, как правило, достаточно быстрый, и, если импульс электронов короткий по сравнению с временем релаксации материала, профиль возникающих волн термоупругих напряжений будет близок к профилю энерговыделения в материале [4]. Исключение составляют материалы с низкой электропроводностью, типа диэлектриков, и некоторые полупроводники, где связь между профилем энерговыделения и напряжением более сложная.

Тогда, если импульс электронов падает на лицевую сторону однородного изотропного материала с достаточно большой электропроводностью и длительность импульса много меньше времени распространения напряжений по области нагрева, напряжение на тыльной стороне пластины σ для одномерной геометрии можно записать в виде [5]

$$\sigma(l,t) = \Gamma \rho E(l-ct)/2, \qquad 0 < t < l/c, \tag{1}$$

где
 c — скорость звука; l — толщина пластины;
 t — время; E — поглощенная в материале энергия;
 ρ — плотность материала пластины; Γ — коэффициент Грюнайзена.

Если пробег электронов существенно меньше толщины образца, из облученного объема в направлении тыльной его стороны будет распространяться биполярный импульс напряжения с фазами сжатия и растяжения. Информация о знаке и значении Г содержится в фазе, возглавляющей биполярный импульс, так как вторая фаза обусловлена отражением от свободной облучаемой поверхности образца. При облучении однородных материалов, как правило, на тыльную сторону образца первой приходит волна сжатия. Из уравнения (1) видно, что, зная профиль энерговыделения в материале и измеряя волну напряжений на тыльной стороне образца, можно определить коэффициент Грюнайзена.

Углерод-углеродные композиты — это материалы с достаточно высокой электропроводностью [6]. Поэтому можно ожидать, что в случае мгновенного импульса электронов профиль возникающих термоупругих напряжений будет повторять профиль энерговыделения в таком материале. Тогда, используя (1), можно определить коэффициент Грюнайзена. Если импульс электронов конечной длительности, то, поскольку структура композита такова, что имеются частицы и волокна размерами порядка долей миллиметра, будет происходить их частичная разгрузка во время действия импульса и амплитуда возникающих напряжений может быть меньше. Кроме того, возможно уменьшение амплитуды напряже-



Рис. 3. Схема измерений:

1 — кольцевой калориметр; 2 — центральный калориметр; 3 — образец; 4 — акустическая задержка; 5 — пьезодатчик

ний за счет затухания волн при распространении по образцу и сложного взаимодействия напряжений, возникающих в составляющих компонентах композита. Поэтому полученные данные характеризуют коэффициент Грюнайзена для выбранной ориентации образца.

Указанные трудности не принципиальны. Выбором соответствующего спектра электронов можно уменьшить глубину поглощения и измерить величину затухания волн напряжений, начиная с достаточно тонких образцов. Увеличивая чувствительность датчика, можно перейти на электронные установки с меньшей плотностью энергии в пучке, но с более короткой длительностью импульса (до примерно 10⁻⁹ с) или использовать лазерные установки. Изменяя ориентацию образцов, доли составляющих его компонентов, можно получить более полное представление о компонентах тензора Грюнайзена для композита.

Работу проводили на ускорителях электронов прямого действия с выведенным в атмосферу пучком электронов: для композита 4KMC — на ускорителе ИГУР-3 (средняя энергия электронов $E_0 \approx 2$ МэВ, длительность импульса на полувысоте приблизительно $5 \cdot 10^{-8}$ c[7]), для пироуглерода — на менее мощной установке с максимальной энергией электронов $E_{\rm max} \approx 1$ МэВ, средней энергией 0,3–0,5 МэВ и длительностью импульса на полувысоте приблизительно $1,3 \cdot 10^{-7}$ с. Схема измерений для обоих материалов была одинаковой и представлена на рис. 3.

Пучок электронов падал на лицевую сторону образца, к тыльной стороне которого через акустическую задержку с малой величиной затухания был приклеен пьезодатчик. Акустическая задержка волны напряжений использовалась для повышения помехоустойчивости измерений. Все склейки осуществляли с помощью возможно тонкого слоя эпоксидного клея, чтобы свести к минимуму его влияние на измерения напряжений в композите. Как показано в [8], толщина слоя клея оказывает значительное влияние на амплитуду регистрируемого сигнала, особенно в области малых длительностей волн напряжений (0,1–0,2 мкс и менее). Сигнал с пьезодатчика поступал на осциллограф С9-4. Сопротивление нагрузки датчика 50 Ом. Величину переноса энергии электронов, падающего на образец, измеряли калориметрами полного поглощения [8]. Термин "перенос энергии ионизирующих частиц" означает отношение суммарной энергии (исключая энергию покоя) всех ионизирующих частиц, проникающих в объем элементарной сферы, к площади поперечного сечения этой сферы (англ. — particle energy fluence). Температуру измеряли термопарами медь — константан.

В качестве датчика использовали пьезокерамику ЦТС-19 диаметром 30 мм и толщиной 12 мм. Чувствительность кварцевых датчиков оказалась недостаточной для регистрации сигнала с образца. Была проведена калибровка датчика путем сравнения сигналов, зарегистрированных по одной и той же схеме измерений при действии импульса давления на пьезокерамику ЦТС-19 и кварцевый датчик диаметром 40 мм и толщиной 10 мм. Кварцевый датчик использовали в качестве эталона. Импульс давления создавали





Рис. 5

Рис. 4. Осциллограмма импульса напряжения в образце композита 4KMC толщиной 10 мм (метки — 1 мкс)

Рис. 5. Осциллограмма импульса напряжения в изотропном графите плотностью 1,65 г/см 3 (метки — 1 мкс)

при поглощении энергии пучка электронов в пластине магниевого сплава MA-14 толщиной 10 мм (в составе сплава примерно 95 % магния). Выбор этого сплава в качестве материала-поглотителя обусловлен тем, что такие параметры, как плотность и атомный номер, определяющие профиль энерговыделения электронов, у магния и композита 4KMC близки друг к другу.

Сопоставление проводили в разных экспериментах, а в качестве меры сравнения использовали данные о величине переноса энергии и длительности импульса электронов. Сравнение профилей волн давления, зарегистрированных обоими датчиками, показало, что в пределах повторяемости профилей энерговыделения (±10 %) они совпадают. Пьезочувствительность используемых датчиков составила 1,5 В/МПа (на нагрузке 50 Ом).

Измерения коэффициента Грюнайзена композита 4KMC проводили следующим образом. Облучали образец, вырезанный в форме диска диаметром 60 мм с произвольной ориентацией плоскости среза по отношению к исходной заготовке материала. Толщина образца составляла 10 мм, что больше практического пробега электронов ускорителя ИГУР-3 с максимальной энергией в этом материале. В качестве акустической задержки использовали пластину титана. На рис. 4 приведена осциллограмма импульса напряжения, полученная в одном из экспериментов. Видно, что первой к датчику приходит волна растяжения (отрицательный импульс). Для сравнения на рис. 5 приведена осциллограмма импульса напряжения в однородном изотропном графите плотностью 1,65 г/см³.

Для проверки влияния толщины образца на параметры регистрируемых напряжений облучали в той же геометрии образец толщиной 15 мм, вырезанный в такой же ориентации. Установлено, что амплитуда сигнала уменьшилась, но характер регистрируемых напряжений не изменился.

На установке ЭМИР [7] провели проверку влияния длительности импульса электронов на величину регистрируемого сигнала (длительность импульса в несколько раз больше, а спектр электронов — близкий). Облучение привело к уменьшению амплитуды напряжений примерно в два раза, но характер сигнала не изменился.

Для вычислений коэффициента Грюнайзена измеряли амплитуду напряжения по амплитуде первой фазы регистрируемого биполярного сигнала (отрицательный импульс) и величину переноса энергии электронов, приводящего к нагреву образца, а также учитывали граничные условия между датчиком, акустической задержкой и образцом.

Экспериментальные значения коэффициента трюнаизена композита 4КМС						
<i>l</i> , мм	Φ , Дж/см ²	$\Delta T_{\rm max}, {\rm K}$	Г			
10	$42 \\ 49$	65 76	$-0,012 \\ -0,015$			
15	$\begin{array}{c} 40\\ 53 \end{array}$	63 82	$-0,006 \\ -0,005$			

Экспериментальные значения коэффициента Грюнайзена композита 4КМС

 Π римечание:
 $\Delta T_{\rm max}$ — максимальный нагрев образца.

При определении значения амплитуды энерговыделения электронов в материале E_{max} воспользовались экспериментально определенным для спектра электронов ускорителя ИГУР-3 соотношением между E_{max} и величиной переноса энергии (Φ) — E_{max}/Φ ((Дж/г)/(Дж/см²)) от атомного номера Z материала-поглотителя.

Для учета граничных условий вычисляли акустический импеданс композита 4KMC по данным измерений плотности и скорости звука для этого композита (для остальных материалов использовали табличные значения). Средняя плотность композита 4KMC 1,89 г/см³. Измеренная для него средняя скорость звука составила 2,9 · 10⁵ см/с. В табл. 1 приведены измеренные значения коэффициента Грюнайзена композита 4KMC для двух толщин образцов.

Результаты экспериментов показали, что поведение 4КМС при быстром нагреве не совсем обычное. Так, в отличие от металлов, в которых формируется последовательность волн сжатие-растяжение, для 4КМС наблюдается обратная картина: первой в глубь материала распространяется волна растяжения. Это означает, что нагретый материал в направлении измерений не расширился, а сжался, и в области температур $T \approx 60-80$ °C коэффициент Грюнайзена для 4КМС имеет отрицательный знак. Кроме того, у этого композита коэффициент Грюнайзена аномально мал по сравнению с другими материалами. Так, например, для металлов значение Г составляет 1–2. Из известных данных, близкое к измеренным значение Г только у плавленого кварца (0,03–0,06 [2, 8]). Для сравнения был измерен коэффициент Грюнайзена изотропного графита при примерно тех же значениях переноса энергии электронов, который составил 0,045. Следует отметить, что для изотропного графита плотностью 1,78 г/см³ при величине энерговыделения свыше 8000 Дж/г $\Gamma = 0,6$ [9].

Можно отметить также довольно большое затухание волны напряжения в композите: при увеличении толщины образца в полтора раза значение Г уменьшилось примерно в два раза. Наличие значительной дисперсии видно также из осциллограммы импульса напряжения в образце толщиной 15 мм (рис. 6): профиль импульса более "сглажен" по сравнению с профилем на рис. 4.

Измерения коэффициента Грюнайзена пироуглерода проводили следующим образом [10]. Было изготовлено два образца диаметром 60 мм и толщиной 10 мм с различной ориентацией плоскостей по отношению к направлению осаждения углерода: перпендикулярно и параллельно плоскости осаждения (а — вдоль плоскости осаждения, с — перпендикулярно ей). Схема измерений была такой же, как на рис. 3, но в качестве акустической задержки использовали пластину плавленого кварца толщиной 6 мм и диаметром 50 мм.

Коэффициент Грюнайзена пироуглерода определяли несколько иным способом, чем для углеродного композита, — путем сравнения с коэффициентом Грюнайзена алюминия ($\Gamma = 2,09$) при одинаковом значении переноса энергии электронов. Это связано с отсутствием результатов измерений зависимости $E_{\rm max}/\Phi$ ((Дж/г)/(Дж/см²)) для используемо-

Таблица 1



Рис. 6. Осциллограмма импульса напряжения в образце композита 4KMC толщиной 15 мм (метки — 1 мкс)

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициента Грюнайзена и скорости звука пиролитических графитов [10]

Материал	Γ		$c, \mathrm{cm}/\mathrm{mkc}$	
	с	a	с	a
УПВ-1	$0,26 \pm 0,04$	$0,\!17\pm0,\!03$	$0,\!36\pm0,\!04$	$0,53\pm0,05$
PG3	0,3	$_{0,2}$	0,36	$0,\!61$
CAPG	$0,\!48\pm0,\!03$	$-0,\!99\pm0,\!15$	$0{,}38\pm0{,}05$	$2,2\pm0,1$

Примечание: а — ориентация образца вдоль плоскости осаждения углерода, с — перпенди-кулярно ей.

го ускорителя электронов. Величина переноса энергии электронов, падающего на образец, не превышала 6–8 Дж/см². При таких уровнях энергии максимальный разогрев пироуглерода составлял несколько градусов, т. е. температура образца была близка к комнатной.

В табл. 2 приведены измеренные значения коэффициента Грюнайзена и скорости звука в пироуглероде УПВ-1, а также (для сравнения) аналогичные данные для двух различающихся способом изготовления зарубежных пиролитических графитов PG3 и CAPG при температуре 300 K [3, 11]. Видно, что характеристики УПВ-1 близки к PG3 и значительно отличаются от CAPG, что, скорее всего, обусловлено различием технологий изготовления и размерами кристаллитов. CAPG получен путем сжатия в направлении с до примерно 30 МПа с одновременным нагревом до температуры свыше 3000 K, поэтому среди исследованных материалов он по своей структуре ближе всего к монокристаллу графита. Как следует из табл. 2, для графита CAPG характерно изменение не только значения, но и знака Г. Существенно более слабая зависимость коэффициента Грюнайзена от направления в УПВ-1 обусловлена малыми размерами и слабовыраженной предпочтительной ориентацией в нем кристаллитов.

Известно, что для поликристаллических изотропных материалов в подавляющем большинстве случаев нагрев приводит к их изотропному расширению. В то же время для монокристаллов (вследствие анизотропии) нагрев приводит к неодинаковому их расширению в различных направлениях. При этом для различных направлений, а также в зависимости от температуры может изменяться не только значение, но и знак соответствующего коэффициента линейного расширения. Так, для кристаллов со структурой алмаза, таких как кремний, антимонид индия, наблюдается изменение знака [12]. Изменение знака коэффициента линейного расширения наблюдается и у кристаллов с иной кристаллической структурой, таких как гипс, кальций и др., и даже у некоторых изотропных твердых тел. Коэффициенты линейного расширения CAPG, измеренные в двух взаимно перпендикулярных направлениях, имеют разные знаки [13]. Заметим, что для двух главных направлений в кристалле графита коэффициенты линейного расширения отрицательные [14].

Из этих данных следует, что, поскольку у некоторых материалов коэффициенты линейного расширения могут быть отрицательными, для них возможно отрицательное значение коэффициента Грюнайзена, так как $\Gamma \sim \beta$, а величина β является комбинацией коэффициентов линейного расширения ($\Gamma = \beta C_0^2/C_V$, где β — коэффициент объемного теплового расширения; C_0 — скорость звука, определяемая сжимаемостью; C_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме) [15]. Так, коэффициент Грюнайзена Si и InSb отрицательный в том же диапазоне температур, что и коэффициент линейного расширения [16].

В структуре композита 4KMC присутствуют углеволокна. Как известно [17], в направлении армирующих волокон углепластики имеют отрицательный коэффициент теплового расширения, обусловленный отрицательным коэффициентом линейного расширения углеволокон. Поэтому отрицательное значение коэффициента Грюнайзена композита 4KMC, естественно, связывается с влиянием коэффициента линейного расширения волокон.

Эксперименты, проведенные в настоящей работе, показали, что коэффициент Грюнайзена 4KMC имеет отрицательный знак в диапазоне относительно небольших положительных температур, по крайней мере до 60–80 °C. Однако достаточно простое выражение для коэффициента Грюнайзена, используемое в (1), получено в приближении Грюнайзена о независимости этого коэффициента от температуры. В общем виде точное термодинамическое определение коэффициента Грюнайзена записывается как [18]

$$\Gamma(V,T) = V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) / \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right),\tag{2}$$

где P, E, V, T — давление, энергия, объем и температура соответственно. Из соотношения (2) очевидно, что при рассмотрении более широкой области температур значение коэффициента Грюнайзена будет зависеть от температуры вследствие зависимости от нее теплоемкости и коэффициента теплового расширения. Так, данные настоящей работы и [9] показывают, что при увеличении энерговыделения в графите более чем на два порядка коэффициент Грюнайзена увеличивается более чем на порядок. Учитывая, что коэффициент Грюнайзена композита можно представить как некоторую композицию этих коэффициентов для обоих его компонентов (наполнителя и волокон), которые могут быть разного знака, эффективное значение коэффициента при конкретной температуре будет определяться их относительным вкладом. Отсюда следует, что зависимость коэффициента Грюнайзена композита 4KMC от температуры в широком диапазоне ее изменения может иметь достаточно сложный вид, когда возможно изменение и его значения, и знака.

Как отмечалось выше, измеренное абсолютное значение коэффициента Грюнайзена оказалось аномально малым. Скорее всего, это связано с малым коэффициентом линейного расширения волокна, который, по данным [17], более чем на порядок меньше, чем у изотропного графита. Не исключено, что по этой же причине коэффициент Грюнайзена плавленого кварца тоже аномально мал (коэффициент линейного расширения кварца при температуре, близкой к комнатной, равен $(4-5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). В качестве еще одной причины малости измеренного значения можно рассматривать влияние затухания волны напряжения при прохождении по толщине образца, однако проверить это пока нет возможности. В настоящее время достаточно сложно представить механизм поведения композита при импульсном разогреве излучением. Необходимы дальнейшее изучение подобных материалов и поиск связи между ориентацией структуры волокон, характером их переплетения в композите, степенью заполнения изотропным графитом и т. д. и значением и знаком коэффициента Грюнайзена. Подбором параметров электронного пучка и условий эксперимента можно проводить исследования в широком диапазоне температур, технологий изготовления и т. д. Необходимы также измерения зависимости величины Γ от времени нагрева в диапазоне более коротких импульсов электронов, разного их спектра и, возможно, при облучении лазерным пучком. Это связано с присутствием в составе композита частиц размерами порядка долей миллиметра, в которых может проходить частичная разгрузка напряжений.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что параметры термоупругих напряжений, возникающих в анизотропных материалах при их импульсном разогреве излучением, значительно отличаются от параметров напряжений в изотропных однородных материалах. В зависимости от выбранного направления в материале и условий облучения в значительных пределах может изменяться не только величина напряжений, но и их знак. Соответственно, даже при большом энерговыделении возможны варианты, когда возникающие напряжения могут быть достаточно малыми и даже близкими к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

- Perry F. C. Gruneisen tensor of an anisotropic composite // J. Compos. Mater. 1972. N 6. P. 2–12.
- Anderholm N. C., Boade R. R. Laser-induced stress waves in quartz phenolic // J. Appl. Phys. 1972. V. 43, N 2. P. 434–436.
- Benson D. A., Gauster W. B. Grüneisen parameter of pyrolytic graphites // Philos. Mag. 1975. V. 31, N 5. P. 1209–1222.
- 4. Schallhorn D. R., Buxton L. D. Predicted and measured depth dose profiles for pulsed electron spectra // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1969. V. NS-16, N 6. P. 242–249.
- 5. Perry F. C. Thermoelastic response of polycrystalline metalls to relativistic electron beam absorption // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, N 12. P. 5017–5022.
- Wendell S. W., Steffens R. B., Bacon R. Bending behavior and tensile strength of carbon fibers // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, N 12. P. 4893–4901.
- Диянков В. С., Ковалев В. П., Кормилицын А. И. и др. Обзор экспериментальных установок ВНИИТФ для радиационных исследований // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81, вып. 2. С. 119–123.
- Степовик А. П. Методические особенности измерения механических напряжений в материалах при их облучении мощными электронными пучками // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 1999. Вып. 3–4. С. 132–138.
- Pengnet C., Roche M., de Villers P., et al. Experimental and theoretical study of equation of state of carbon using on intense of relativistic electrons // J. Appl. Phys. 1980. V. 51, N 8. P. 4169–4177.
- Степовик А. П. О коэффициенте Грюнайзена пиролитического углерода УПВ-1 // ПМТФ. 1992. № 4. С. 150–152.
- Gauster W. B. Elastic constants and Grüneisen parameters of pyrolytic graphites // Philos. Mag. 1972. V. 25, N 3. P. 687–702.

- Gibbons D. F. Thermal expansion of some crystals with the diamond structure // Phys. Rev. 1958. V. 112, N 1. P. 136–152.
- Bailey A. C., Yates B. Anisotropic thermal expansion of pyrolytic graphite of low temperatures // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, N 13. P. 5088–5094.
- 14. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
- 15. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
- McLeon F. B. Temperature dependence of the dynamic response of Si, Ge, InSb to a pulsed electron beam // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, N 9. P. 3474–3478.
- 17. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры. М.: Мир, 1987.
- Физика высоких плотностей энергии / Под ред. П. Кальдиролы, Г. Кнопфеля. М.: Мир, 1974.

Поступила в редакцию 29/VII 2004 г., в окончательном варианте — 27/XII 2004 г.