

УДК 535.341.08

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТЭНА,
СОДЕРЖАЩЕГО НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**
М. В. Ананьева, А. В. Каленский, Е. А. Гришаева, И. Ю. Зыков, А. П. Никитин

**KINETIC REGULARITIES OF EXPLOSIVE DECOMPOSITION OF PETN CONTAINING ALUMINIUM,
COBALT AND NICKEL NANOPARTICLES**

M. V. Ananieva, A. V. Kalenskiy, E. A. Grishaeva, I. Yu. Zykov, A. P. Nikitin

Работа выполнена при поддержке Российского фонда Фундаментальных исследований РФФИ (№ 11-03-00897).

Работа посвящена расчету в рамках модернизированной модели горячей точки основных параметров иницирования взрывного разложения пентаэритриттетранитрата (ТЭНа) с наночастицами алюминия, кобальта и никеля: зависимости коэффициентов эффективности поглощения от размера наночастиц в матрице ТЭНа, пространственных и временных распределений температуры в системе ТЭН – наночастица, иницированной первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармониками неодимового лазера. Показано, что диаметр частицы, соответствующий максимуму эффективности поглощения, и амплитуда максимума зависят от длины волны излучения. Для первой гармоники максимум эффективности поглощения наблюдается при больших размерах наночастиц алюминия, кобальта и никеля, чем для второй. При этом амплитуда максимума значительно уменьшается. Проведены расчеты наименьших значений критической плотности энергии и оптимальных размеров включений для каждой гармоники. Показано, что для всех рассмотренных включений критическая плотность энергии иницирования взрывного разложения второй гармоникой неодимового лазера значительно ниже, чем первой. Полученные результаты позволяют прогнозировать чувствительность энергетических материалов к воздействию лазерного излучения.

The paper is devoted to the calculation of the main parameters of explosive decomposition of pentaerythritol tetranitrate (PETN) containing aluminium, cobalt and nickel nanosized particles in terms of the modernized 'hot spot' model. The following parameters were calculated – dependence of the nanoparticles absorptivity on their sizes in PETN matrix, space and time distribution of the temperature in 'PETN – nanoparticle' system initiated by the first and second harmonics of the YAG-Nd laser. The research showed that the particle's diameter, corresponding to the absorption maximum, and the maximum peak value both depend on the irradiation wave length. For the first harmonic of the YAG-Nd laser the absorption maximum is observed in bigger nanoparticle sizes of aluminium, cobalt and nickel than for the second harmonic. At the same time the maximum peak value decreases considerably. The calculation of the minimal value of the critical energy density and the optimal nanoparticle sizes for each wave length was made. The results show that in all the examined inclusions critical energy density for the second harmonic is much smaller than for the first one. The results make it possible to predict the sensitivity of energetic materials to laser irradiation.

Ключевые слова: наноразмерные металлы, расчет эффективности поглощения, моделирование, энергетические материалы.

Keywords: nanosized metals, absorptivity, simulation, energetic materials.

Введение

Создание энергетических материалов селективно чувствительных к лазерному излучению, с целью получения капсульных составов для оптических детонаторов ведется уже более двух десятилетий [1 – 3]. Разработаны оптические детонаторы на основе иницирующих взрывчатых веществ (ИВВ): азидов серебра и свинца, перхлоратов меди, железа, кобальта и др. Недостатком использования таких оптических детонаторов является их высокая чувствительность не только к лазерному импульсу, но и к широкому спектру воздействий различной природы (удар, трение, нагрев, радиация и т. д.). Низкая селективность оптических детонаторов на основе ИВВ может приводить к их несанкционированному срабатыванию, поэтому они не получили широкого применения. Основными направлениями создания оптических детонаторов в настоящее время являются синтез принципиально но-

вых взрывчатых веществ и введение в существующие взрывчатые вещества светочувствительных добавок.

Для возникновения взрывного разложения необходимо наличие механизмов сильной положительной обратной связи, которые могут приводить к самоускорению химической реакции. Существует два основных механизма положительной обратной связи: увеличение температуры, приводящее к экспоненциальному росту скорости реакции [3; 4], и лавинообразное увеличение неравновесной концентрации реагентов, также приводящее к росту скорости реакции [5]. Во втором случае выделяющаяся в элементарном акте энергия частично расходуется на образование активных частиц, что может приводить к развитию реакции по цепному механизму [5; 6].

Во же время в работах [7; 8] показано, что добавки сильнопоглощающих наноразмерных включений позволяют значительно снизить критическую плотность энергии лазерного иницирования ТЭНа.

Исследованы значения порогов инициирования взрывного разложения ТЭНа от концентрации вводимых добавок наночастиц алюминия и карбида никеля. Показано, что полученные материалы проявляют чувствительность к лазерному воздействию на уровне 1 Дж/см^2 при неизменном пороге инициирования ударом. Известно, что поглощение энергии излучения металлами приводит к быстрой термализации и переходу в тепло за времена порядка пикосекунд. Из этого следует, что действие излучения на такие системы приводит к появлению малых очагов разогрева, которые могут стать центрами инициирования взрывного разложения. Поэтому к данным системам применима микроочаговая модель теплового взрыва.

Одним из постулатов микроочаговой модели является независимость коэффициента эффективности поглощения света металлическими наночастицами в диэлектрических матрицах от длины волны излучения, размеров и природы поглощающей частицы (значение коэффициента эффективности поглощения Q_{abs} принимается равным единице). Для восполнения этого пробела в работе [9; 10; 11] проведены расчеты коэффициентов эффективности поглощения света с длиной волны 1064 нм (первая гармоника неодимового лазера) наночастицами металлов в матрицах азид серебра, свинца и ТЭНа.

Спектральная чувствительность инициирующих взрывчатых веществ к лазерному излучению была экспериментально и теоретически исследована в работах [12; 13]. В рамках теории теплового взрыва преобладает мнение, что спектральная зависимость порога инициирования проявляется только в области собственного поглощения вещества, тогда как в области прозрачности поглощение света включениями слабо зависит от длины волны [12]. Бризантные взрывчатые вещества, содержащие нановключения металлов, представляют собой перспективный материал для капсульных составов оптических детонаторов, поэтому исследование влияния различных факторов, в том числе спектральных, на минимальную плотность энергии инициирования взрывного разложения представляет большой интерес.

Цель работы: оценить в рамках теории Ми коэффициенты эффективности поглощения наночастиц алюминия, кобальта и никеля в матрице ТЭНа, рассчитать минимальные значения плотности энергии и исследовать пространственно-временные параметры процесса инициирования взрывного разложения.

Методика расчета коэффициента эффективности поглощения

Методика расчета коэффициента эффективности поглощения (Q_{abs}) сферическим включением радиуса (R) в рамках теории Ми описана в работах [9 – 11]. Основным параметром, определяющим зависимость $Q_{abs}(R)$ является комплексный показатель преломления (m_i), который значительно зависит от длины волны (λ) и материала наночастицы [14]. В таблице 1 представлены рассчитанные значения m_i для первой и второй гармоник неодимового лазера. Использован метод квадратичной интерполяции по трем ближайшим точкам [14]. Рассчитанные зависимости коэффициента эффективности поглощения от размера наночастицы никеля для первой и второй гармоник неодимового лазера представлены на рис. 1. Кривые имеют максимум, положение которого определяется, в основном, длиной волны света. При меньших радиусах кривая спадает до нуля, причем в пределе $r \rightarrow 0$ выполняется закон Рэлея. При больших радиусах происходит выход на плато с осцилляциями.

Влияние длины волны на $Q_{abs}(R)$ в рамках теории Ми связано с изменением как длины волны, так и m_i .

Если бы величина m_i не зависела от длины волны, то зависимости $Q_{abs}(R/\lambda)$ при разных длинах волн совпали бы. Действительная и мнимая части m_i могут изменяться в несколько раз при изменении длины волны в два раза, что делает ситуацию сложнее. В случае никеля при переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера действительная часть показателя преломления уменьшается в 1,42, а мнимая в 1,7 раза. В результате действия обоих факторов при переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера наблюдается сдвиг максимума эффективности поглощения ($Q_{abs \max}$) в сторону малых радиусов включений (R_{\max}), величина которого при этом значительно возрастает (рис. 1). Максимальные значения коэффициентов эффективности поглощения наночастиц алюминия, кобальта и никеля в матрице ТЭНа на исследуемых длинах волн и значения радиусов частиц, при которых наблюдается максимальное значение коэффициента поглощения, представлены в таблице 1.

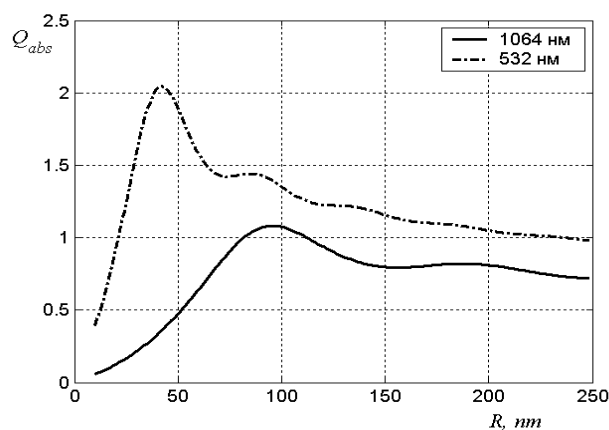


Рис. 1. Зависимость коэффициента эффективности поглощения света от радиуса наночастицы никеля в матрице ТЭНа: сплошная линия $\lambda = 1064$ нм, штрихпунктирная $\lambda = 532$ нм

Таблица 1

Комплексный показатель преломления частицы металла в матрице ТЭНа и рассчитанные радиусы частиц, имеющих максимальный коэффициенты эффективности поглощения на первой и второй гармониках неодимового лазера

Металл	$\lambda = 1064$			$\lambda = 532$ нм		
	m_i	R_{maxNM}	$Q_{abs max}$	m_i	R_{max}	$Q_{abs max}$
Al	0,98 – 8,03i	100	0,294	0,55 – 4,85i	44	0,706
Co	3,85–5,27i	97	1,313	2,46–3,72i	45	1,816
Ni	2,65–5,93i	96	1,08	1,87–3,49i	42	2,045

Модель разогрева включений лазерным излучением

Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы кондуктивного теплопереноса в наночастице и в среде сферической симметрии, а также тепловыделение за счет химического разложения энергетического материала имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + k_0 \frac{nQ}{c} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right),$$

$x > R,$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -k_0 n \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad x > R, \quad n = 1,$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_M \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x < R,$$

где T – температура, E – энергия активации процесса разложения, k_0 – предэкспонент, Q – тепловой эффект реакции, α и α_M – коэффициенты температуропроводности материалов матрицы и включения, R – радиус включения, n – относительная концентрация реагента (ТЭНа). Использование сферической симметрии связано с особенностями взаимодействия света с прессованными образцами энергетических материалов. Для прессованных порошков ТЭНа коэффициент диффузного отражения света на длине волны 1064 нм составляет 0,88 [4], поэтому попадающий в образец свет претерпевает многократные отражения

на границах зерен. В результате при не слишком высоких концентрациях включений можно считать, что каждый из квантов света испытывает перед поглощением несколько актов отражения. В силу хаотичности актов отражения происходит усреднение освещенности по направлениям, что и позволяет использовать при расчетах сферическую симметрию.

На границе включение – матрица $x = R$ происходит поглощение излучения, что приводит к следующему граничному условию:

$$J(t) - c_M \alpha_M \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R+0} = 0, \quad (2)$$

где c и c_M – объемная теплоемкость матрицы и материала включения, $J(t)$ – поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. Моделирование процессов взрывного разложения системы при лазерном разогреве включений проводили при следующих значениях параметров: $c = 2,22$ Дж/см³К, $\alpha = 1,1 \cdot 10^{-3}$ см²с⁻¹ [4], $E = 165$ кДж/(моль·К) [4], $k_0 = 1,2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹; $Q = 9,64$ кДж/см³ (ТЭН) [4]. Теплоёмкости (c_M Дж/см³К) алюминия, кобальта и никеля принимались равными 2,43; 3,74; 3,95 соответственно. Температуропроводности (α_M см²с⁻¹) – 0,97; 0,267; 0,23.

$$J(t) = \sqrt{\pi} \cdot Q_{abs} R^2 k_i H_0 \cdot \exp(-k_i^2 t^2), \quad (3)$$

где $k_i = 8,25 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ – параметр, определяющий длительность импульса (соответствует длительности импульса на полувысоте 20 нс), Q_{abs} – коэффициент эффективности поглощения, зависящий от радиуса включения. На границе рассматриваемой области (включение и слой энергетического материала толщиной $7R$) задавалось условие первого рода $T = 300 \text{ K}$.

Методика расчета критической плотности энергии

Определение минимальной плотности энергии инициирования взрывного разложения (критической плотности энергии) ТЭНа, содержащего наночастицы хрома, проводилось следующим образом.

1. Для каждого металла рассчитывалась зависимость коэффициента эффективности поглощения от радиуса частицы, определялся размер частицы, имеющий максимальный коэффициент эффективности поглощения.

2. По уравнениям (1 – 3) рассчитывалась минимальная для данного радиуса наночастицы плотность энергии импульса, инициирующего взрывное разложение ($H(R)$). Расчет проводился до тех пор, пока минимальная плотность энергии, приводящая к взрыву ($H_{min e}$), отличалась от максимальной плотности энергии, не приводящей к взрыву ($H_{max d}$), не более чем на 0.01 % ($(H_{max d} - H_{min e})/H_{min e} < 0.0001$). Минимальное значение энергии инициирования взрыва для наночастиц металла радиуса R определялось по выражению:

$$H(R) = (H_{max d} + H_{min e})/2$$

с относительной точностью $5 \cdot 10^{-5}$.

3. Значения радиусов частицы, при которых производился расчет $H(R)$, выбирались до тех пор, пока рассчитанные для этих размеров H не образуют ряд с выраженным минимумом. Далее по рассчитанным

значениям критических плотностей энергии инициирования $H(R)$ проводилась интерполяция квадратичной функцией для определения положения минимума. После этого рассчитывалась критическая плотность энергии в точке минимума. Процедура шагов 1 – 3 повторялась, пока точность определения критического радиуса частицы с минимальной плотностью энергии инициирования взрывного разложения (H_c) не достигала 0,1 нм.

Рассчитанные в рамках модернизированной модели параметры взрывного разложения ТЭНа с добавками наночастиц алюминия, кобальта и никеля: радиус частицы с минимальной плотностью энергии инициирования взрывного разложения, критическая плотность энергии инициирования взрывного разложения ТЭНа с добавками соответствующих наночастиц металла поглощения на первой и второй гармониках неодимового лазера.

На рис. 2 представлена зависимость критической плотности энергии от радиуса наночастицы никеля для второй гармоники неодимового лазера. С помощью квадратичной интерполяции положение минимума определено с точностью 0,1 нм. Наименьшее значение H_c соответствует 40,8 мДж/см² для включения радиуса (R_c) 44.15 нм. Соответствующие расчетные значения для первой гармоники составили 77,8 мДж/см² и 92,45 нм. Различия H_c для первой и второй гармоник неодимового лазера примерно в 2 раза определяются в первую очередь различиями в значениях коэффициентов поглощения на этих длинах волн. Рассчитанные значения H_c и R_c для ТЭНа с добавками ансамбля наночастиц алюминия, кобальта и никеля представлены в таблице 2. Для всех исследованных систем критическая плотность энергии инициирования взрывного разложения для второй гармоники значительно больше, чем для первой.

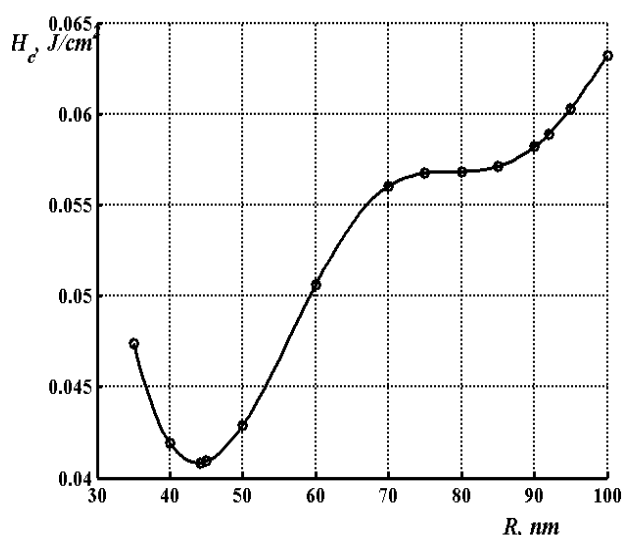


Рис. 2. Рассчитанная зависимость критической плотности энергии ТЭНа с наночастицами никеля от радиуса включения для $\lambda = 532 \text{ нм}$

Металл	$\lambda = 1064$		$\lambda = 532$ нм	
	R_c нм	H_c Дж/см ²	R_c нм	H_c Дж/см ²
Al	98,27	0,236	45,94	0,107
Co	93,81	0,062	48,96	0,044
Ni	92,47	0,0778003	44,16	0,041

На рис. 3 представлен результат моделирования процесса формирования очага взрывного разложения энергетического материала за счет поглощения энергии лазерного излучения на второй гармонике неодимового лазера при 5 % превышении пороговой плотности энергии. Время отсчитывается от максимума интенсивности лазерного импульса, как принято в подобных задачах [4; 10; 11]. На графике представлен момент формирования очага взрывного разложения, который образуется не на границе ТЭН – наночастица, а в объеме энергетического материала. Расстояние, на котором начинается формирование очага реакции, обратно пропорционально коэффициенту температуропроводности металла. Время начала формирования очага реакции составляет 6 нс, что меньше длительности импульса. На рис. 4 представлены рассчитанные временные зависимости температуры на границе никель – матрица для различных значений плотности энергии. Из рисунка видно, что при значении плотности энергии инициирования меньше критического значения происходит только нагрев системы с ее последующим остыванием, взрывного разложения не происходит. В случае превышения критической плотности энергии происходит резкий рост температуры, что соответствует тепловому взрыву. Однако индукционный период реакции, развивающейся по механизму теплового взрыва, отсутствует. Реакция начинает интенсивно ускоряться во время действия импульса при незначительном превышении критической плотности энергии импульса. Отсутствие индукционного периода может стать отличительной

характеристикой теплового и цепного взрыва, где после окончания импульса наблюдается выраженный индукционный период [15 – 18].

Заключение

В работе проведен расчет зависимости коэффициентов эффективности поглощения первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник неодимового лазера от размера включения алюминия, кобальта и никеля в матрице ТЭНа. Показано, что диаметр частицы, соответствующий максимуму эффективности поглощения, и амплитуда максимума зависят от длины волны излучения. Для первой гармоники максимум эффективности поглощения наблюдается при больших размерах наночастиц алюминия, кобальта и никеля, чем для второй. При этом амплитуда максимума значительно уменьшается. Проведены расчеты наименьших значений критической плотности энергии и оптимальных размеров включений для каждой гармоники. Показано, что для всех рассмотренных включений критическая плотность энергии инициирования взрывного разложения второй гармоникой неодимового лазера значительно ниже, чем первой. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что наночастицы алюминия, кобальта и никеля являются перспективными материалом для использования его в качестве материала включения, а оптический детонатор может быть создан на базе второй гармоники неодимового лазера, обеспечивающей меньшую энергию инициирования взрыва, чем первая гармоника.

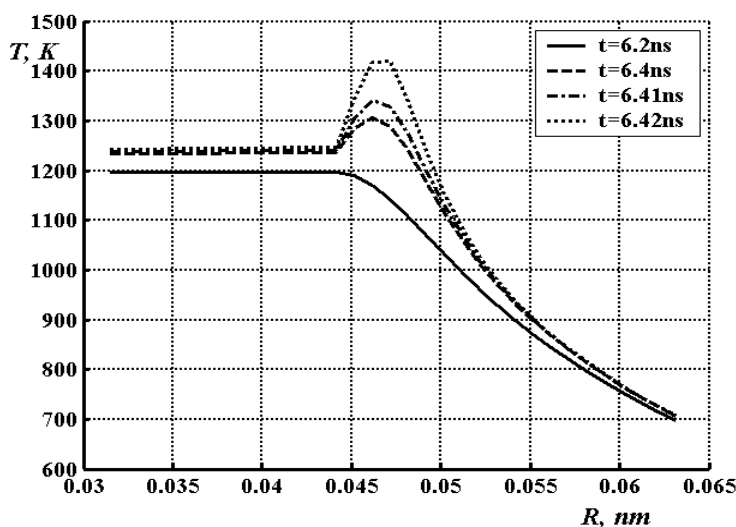


Рис. 3. Пространственное распределение температуры в системе ТЭН – никель (вторая гармоника неодимового лазера, 5 % превышение пороговой плотности энергии, моменты времени указаны в легенде)

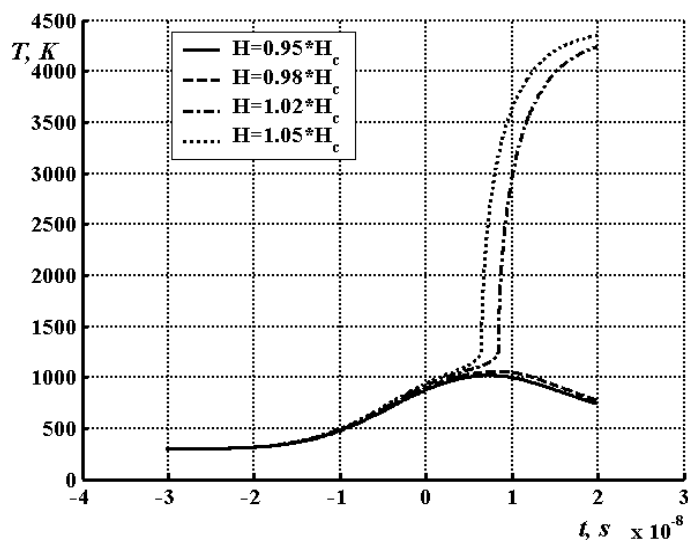


Рис. 4. Кинетика изменения температуры на границе хром – ТЭН при инициировании импульсом второй гармоники неодимового лазера при значениях плотности энергии $0,95 \cdot H_c$, $0,98 \cdot H_c$, $1,02 \cdot H_c$, $1,05 \cdot H_c$ (обозначения – в легенде)

Литература

1. Fair, H. D. Energetic Materials. vol. 1. Physics and chemistry of the inorganic azides / H. D. Fair, R. F. Walker. – New York; London: Plenum Press. – 1977. – 382 p.
2. Гусаченко, Л. К. Зажигание и гашение гомогенных энергетических материалов световым импульсом / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, А. Д. Рычков // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 28. – № 1. – С. 80 – 88.
3. Чумаков, Ю. А. Иницирование реакции в окрестности одиночной частицы, нагреваемой СВЧ излучением / Ю. А. Чумаков, А. Г. Князева // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 28. – № 2. – С. 24 – 30.
4. Буркина, Р. С. Иницирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества / Р. С. Буркина, Е. Ю. Морозова, В. П. Ципилев // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 95 – 105.
5. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азидов серебра / В. Г. Кригер [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 129 – 136.
6. Кригер, В. Г. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звек // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 1. – С. 18 – 22.
7. Светочувствительный материал на основе смеси тэна и наночастиц алюминия / Б. П. Адуев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 127 – 132.
8. Адуев, Б. П. Влияние добавок частиц монокарбида никеля на чувствительность тетранитропентаэритрита к лазерному инициированию / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, А. В. Пузынин // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 11. – С. 50 – 53.
9. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах / В. Г. Кригер [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 54 – 58.
10. Comparative Analysis of Energetic Materials Explosion Chain and Thermal Mechanisms / M. V. Ananyeva [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 13 – 17.
11. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization / A. V. Kalenskii [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 62 – 66.
12. Влияние длины волны лазерного излучения на энергетический порог инициирования азидов тяжелых металлов / В. М. Лисицин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 106 – 116.
13. Кригер, В. Г. Пороговая энергия инициирования азидов серебра эксимерным лазером / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, В. В. Коньков // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 2 – 8.
14. Золотарев, В. М. Оптические постоянные природных и технических сред / В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова. – Л.: Химия, 1984.
15. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов / В. Г. Кригер [и др.] // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 8. – С. 67 – 71.
16. Механизм твердофазной цепной реакции / В. Г. Кригер [и др.] // Материаловедение. – 2006. – № 9. – С. 14 – 21.

17. Transition from slow Decomposition Process into the Self-Accelerated Mode in Energetic materials / A. V. Kalenskii [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. - Т. 55. - № 11/3. – С. 50 – 54.

18. Неизотермическая модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов / Е. А. Гришаева [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. – № 1. – С. 44 – 49.

Информация об авторах:

Ананьева Марина Владимировна – научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)-58-28-39, krieger@kemsu.ru.

Marina V. Ananieva – Researcher at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Каленский Александр Васильевич – профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)-31-57-18, krieger@kemsu.ru.

Alexander V. Kalenskiy – Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Гришаева Елена Александровна – аспирантка кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)582839, krieger@kemsu.ru.

Elena A. Grishaeva – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Зыков Игорь Юрьевич – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)582839, krieger@kemsu.ru.

Igor Yu. Zykov – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Никитин Андрей Павлович – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)582839, krieger@kemsu.ru.

Andrey P. Nikitin – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 15.08.2013 г.