

УДК 536.46

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ РАЗМЕРА ОБРАЗЦА В СИСТЕМЕ Ni + Al

Н. А. Кочетов, Б. С. Сеплярский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
Sep1@ism.ac.ru

Измерены скорости горения образцов исходной смеси Ni + Al и этой же смеси, подвергнутой механической обработке в среде аргона, а затем в воде. Зависимости скорости горения от диаметра образцов исходной и механически активированной смесей ведут себя аналогично. С увеличением диаметра от 8 до 12 мм скорость горения проходит через максимум. Установлено, что скорость горения пленок толщиной  $270 \div 360$  мкм, полученных прокаткой исходной смеси Ni + Al и механически активированной и дополнительно активированной в воде (диспергированной), в  $4 \div 20$  раз превышает скорость горения цилиндрических образцов диаметром  $8 \div 12$  мм, спрессованных из тех же порошков. Полученные в работе данные объяснены с позиций конвективно-кондуктивной модели распространения волны горения.

Ключевые слова: СВС, механическая активация, интерметаллиды, конвективно-кондуктивная модель горения, микрогетерогенная модель горения.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно изучается влияние, оказываемое предварительной механической активацией на горение порошковой смеси [1–8]. В ходе активации происходят удаление оксидных и адсорбционных слоев с поверхности частиц; измельчение реагентов и увеличение площади их контакта; интенсивная пластическая деформация материала, создающая высокую концентрацию дефектов кристаллической структуры и внутренние напряжения. Благодаря этим факторам смеси порошков, не горящие в обычных условиях, приобретают способность к СВС. Образцы, спрессованные из механически активированных порошков, воспламеняются при более низкой температуре, чем образцы, спрессованные из исходных порошков, а скорость их горения может быть значительно выше. Кроме того, существуют примеры перехода от взаимодействия реагентов с участием жидкой фазы в обычных порошковых СВС-смесях к твердофазному режиму горения после предварительной активации этих же смесей [6].

Особенно много работ посвящено влиянию механической активации на систему Ni + Al [4–8]. Установлено, что в зависимости от среды, в которой происходит активация (воздух или аргон), скорость горения механоактивированных смесей может как возрастать, так

и уменьшаться. Температура самовоспламенения таких смесей уменьшается, и реагенты взаимодействуют без образования жидкой фазы [6]. В работе [8] показано, что после механической активации исходной смеси в среде аргона скорость ее горения возрастает. Образцы были изготовлены только из частиц, не налипших на стенки барабана и поверхность шаров. После извлечения частиц из барабана в него наливали дистиллированную воду и проводили дополнительную механическую активацию. В результате в жидкости происходило отслоение наклепанных слоев и их диспергирование с образованием частиц чешуйчатой формы. Образцы, спрессованные из частиц, прошедших дополнительную механическую обработку в воде (диспергированных частиц), удлинялись в процессе горения [8], а скорость их горения была меньше, чем у образцов, спрессованных из частиц, прошедших механическую активацию только в аргоне. В работах [9, 10] установлено, что горение смеси Ni + Al, не подвергнутой механоактивации, описывается конвективно-кондуктивной моделью [11]. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла при распространении фронта горения вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава, причем средняя скорость проникновения расплава в исходную шихту и

есть скорость волны горения. В работе [4] сделан вывод, что горение системы Ni + Al после механической активации происходит по микрогетерогенной модели [12]. В соответствии с этой моделью порошковую смесь представляют как совокупность одинаковых реакционных ячеек, каждая из которых содержит горючее и окислитель в тех же пропорциях, что и исходная смесь, температура и другие параметры внутри ячейки одинаковы, а процесс распространяется за счет теплообмена между ячейками. При помощи этой модели была объяснена также наблюдаемая «шероховатость» («мерцание») фронта горения — как результат передачи горения от ячейки к ячейке. Однако как в квазигомогенной [13–15], так и в микрогетерогенной теории не учитывался конвективный перенос тепла и реагентов, связанный с движением расплава в направлении распространения фронта горения, а также влияние примесного газовыделения на скорость распространения зоны реакции. В связи с этим представляло интерес выявить, меняется ли механизм горения в системе Ni + Al после ее механической активации. Конвективно-кондуктивная и микрогетерогенная модели горения предсказывают качественно различные зависимости скорости горения образца от его диаметра. Если согласно конвективно-кондуктивной модели скорость горения может уменьшаться с увеличением диаметра образца [11, 16], то по микрогетерогенной модели зависимость скорости горения от диаметра образца носит монотонный характер, скорость горения растет с увеличением диаметра, до достижения плато. Поэтому в качестве характеристики, позволяющей определить механизм распространения волны горения, была выбрана зависимость скорости горения от диаметра (толщины) образца.

#### ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовался порошок никеля, получаемый в промышленности электролитическим способом, — никель марки ПНЭ-1. В этом порошке частицы размером менее 43 мкм составляли 50 %, а частицы размером менее 51 мкм — 90 % от общего числа частиц. Согласно паспортным данным никель марки ПНЭ-1 содержит (по массе) не менее 99.5 % основного вещества (никель) и примеси, основные из них: С — 0.02, Fe — 0.1, Со — 0.2, Si — 0.03, O<sub>2</sub> — 0.1 %. Также использовался

порошок алюминия АСД-4, содержащий 99.2 % алюминия, основные примеси: Fe — 0.12 и Si — 0.14 %. Частицы размером менее 11 мкм составляли в нем 50 %, а частицы размером менее 16 мкм — 90 % от общего числа частиц. Фракционный состав и распределение частиц по размеру в порошке определяли по стандартной методике на приборе MicroSizer 201.

Механоактивация эквимолярной смеси порошков Ni + Al проводилась в течение 50 с при ускорении 90g в механоактиваторе АГО-2 в среде аргона [4], соотношение массы шаров и шихты — 20 : 1. Такое время механической активации выбрано потому, что при большем времени вся смесь налипала на стенки барабана и шары. После механической активации образовавшиеся композитные частицы отсеивались, а в барабаны активатора с налипшими на его стенки и поверхность шаров слоями смеси наливали 40 мл дистиллированной воды и проводили дополнительную активацию в течение 3 мин. В результате активации в жидкости налипшие слои отслаивались и диспергировались с образованием тонкодисперсных частиц чешуйчатой формы. Из исходной смеси и дополнительно активированных в воде частиц прессовали образцы диаметром 8, 10, 12 мм и высотой 10 ÷ 18.5 мм. Масса исходных образцов составляла 1.4 ÷ 6.43 г, их относительная плотность 0.53 ÷ 0.65. Горение образцов изучали в среде аргона при давлении 1 бар. Горение инициировали с верхнего торца образца вольфрамовой спиралью. Для одновременного инициирования по всей поверхности торца образца между ним и спиралью помещали таблетку быстрогорящего состава Ti + 2В.

Процесс горения записывался на видеокamerу. Скорость горения определяли при покадровом просмотре видеозаписи. Измеряли скорость горения центральной части образца, чтобы исключить влияние инициирующей таблетки и подложки. Погрешность измерения не превышала 10 %.

Для исключения влияния примесных газов на скорость фронта реакции, наряду с цилиндрическими прессованными образцами, исследовали также горение пленок толщиной 270 ÷ 360 мкм, полученных прокаткой исходной смеси Ni + Al и этой же смеси, механически активированной в течение 50 с при ускорении 90g и дополнительно активированной в воде (диспергированной). Методика изготовления пленок подробно описана в работе [17]. Толщи-

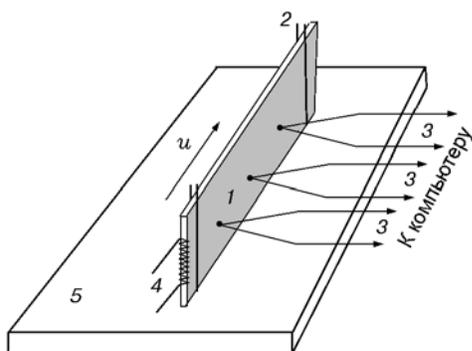


Рис. 1. Схема измерения скорости горения пленок:

1 — пленка, 2 — каркас, удерживающий пленку, 3 — термопары, 4 — иницирующая спираль, 5 — основание

на пленок исходной смеси составляла 270 мкм, а из механически активированных и диспергированных частиц — 360 мкм, ширина пленок изменялась в пределах  $10 \div 11$  мм, их относительная плотность варьировалась в диапазоне  $0.66 \div 0.74$ . Скорость горения пленок определяли по схеме, показанной на рис. 1. Для предотвращения деформации пленку закрепляли в держателе, который устанавливали вертикально на боковое ребро на горизонтальной поверхности, и поджигали вольфрамовой спиралью. Термопары, сваренные из проволок ВР5–ВР20 диаметром 100 мкм, находились на заданном расстоянии  $L$  друг от друга и касались боковой поверхности пленки. Сигнал термопар регистрировался на компьютере. На основании полученных термограмм определяли время прохождения волны горения  $t$  между термопарами, что позволяло рассчитать скорость горения пленок  $u = L/t$ . Горение пленок проходило на воздухе при давлении 1 бар. Рентгенофазовый анализ сгоревших образцов показал, что продукты горения не содержат заметных следов оксидов. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что процессы окисления не оказывают заметного влияния на распространение фронта горения.

Структура исходных и диспергированных порошков исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Ultra Plus фирмы «Carl Zeiss». Макроструктуры исходных порошков, пленок до и после горения для удобства сравнения были сфотографированы в едином масштабе с использованием микроскопа Levenhuk D320L.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология исходных частиц никеля, алюминия и частиц смеси Ni + Al, подвергнутой 50-секундной механической активации и дальнейшей 3-минутной активации с добавлением воды (диспергированием), показана на рис. 2. В исходном состоянии частицы никеля, как и алюминия, имеют округлую форму с гладкой поверхностью, однако по размеру существенно превышают частицы алюминия. В ходе активации из исходных частиц образуются композитные частицы, значительно (на порядок) превосходящие их по размеру и состо-

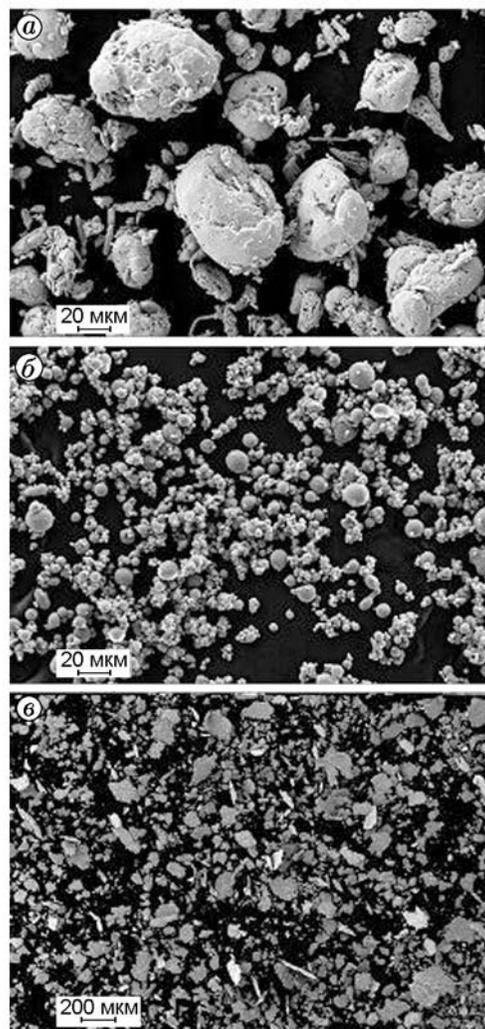


Рис. 2. Фотография частиц никеля ПНЭ-1 (а), алюминия АСД-4 (б) и частиц смеси Ni + Al, подвергнутой 50-секундной механической активации и дальнейшей 3-минутной активации с добавлением воды (диспергированием) (в)

ящие из чередующихся слоев исходных компонентов [4]. В ходе дальнейшей активации в воде композитные частицы расслаиваются, образуя плоские частицы чешуйчатой формы. Отметим, что рентгенофазовый анализ смесей, активированной в аргоне и активированной в аргоне и воде, показал, что их фазовый состав идентичен фазовому составу исходной смеси.

Зависимость скорости горения от диаметра образца представлена на рис. 3. Каждой точке на зависимости соответствует среднее значение по результатам двух-трех экспериментов. Скорость горения исходной смеси выше, чем смеси, активированной сначала в аргоне, а затем в воде. Несмотря на то, что образцы, спрессованные из механоактивированной смеси, удлиняются в процессе горения, а образцы исходной смеси не меняют своей длины, в обоих случаях зависимости ведут себя аналогичным немонотонным образом, имеют максимум при диаметре образца 10 мм. Небольшой диапазон диаметров образцов обусловлен экспериментальными трудностями. При малом диаметре не удается достигнуть однородной плотности по длине образца. При большом диаметре образцы растрескиваются в процессе горения из-за наличия примесных газов, что влияет на скорость горения. Однако, несмотря на такой небольшой диапазон диаметров образцов, имеющийся у авторов многолетний опыт экспериментального изучения горения «безгазовых» систем (в том числе и системы Ni + Al [4, 8–10])

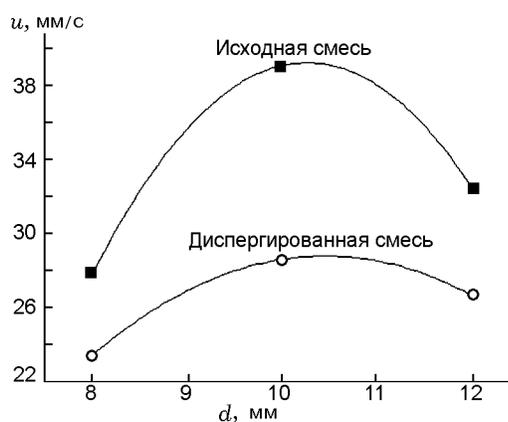


Рис. 3. Зависимость скорости горения от диаметра образца исходной смеси (относительная плотность  $0.6 \div 0.65$ ) и смеси, активированной и диспергированной в воде (относительная плотность  $0.53 \div 0.6$ )

позволил заметить, что скорость горения с увеличением диаметра проходит через максимум. По-видимому, на участке диаметров  $8 \div 10$  мм доминирующим фактором, влияющим на зависимость скорости горения от диаметра, являются теплопотери, которые уменьшаются с увеличением диаметра образца, что приводит к росту скорости горения. Уменьшение скорости горения при увеличении диаметра образца от 10 до 12 мм можно объяснить в рамках конвективно-кондуктивной модели горения [11], если предположить, что на этом участке зависимости доминирующим фактором является выделение примесных газов перед зоной реакции. С увеличением диаметра образца давление этих примесных газов возрастает, что приводит, согласно конвективно-кондуктивной модели, к уменьшению скорости горения. Возможно и другое объяснение снижения скорости горения при увеличении диаметра образца: уменьшение теплопроводности образца в зоне прогрева за счет разрыхляющего действия примесных газов [12].

Именно эти первичные результаты и заставили задуматься о механизме горения механоактивированных смесей Ni + Al, так как изначально предполагалось, что мы имеем дело с микрогетерогенным механизмом. Нам было ясно, что такой ограниченный экспериментальный материал недостаточен для однозначного вывода о механизме горения этих смесей. Поэтому были проведены эксперименты с пленками разных смесей: исходной, активированной в аргоне, активированной в аргоне и затем в воде (относительная плотность  $0.66 \div 0.74$ ). Так как толщина пленок была значительно меньше диаметра образцов (толщина пленок исходной смеси 270 мкм, из механически активированных и диспергированных частиц — 360 мкм), то увеличение или уменьшение скорости горения при таком значительном повышении удельных теплопотерь и роли газообмена позволило бы авторам сделать обоснованный вывод о механизме горения механически активированных смесей Ni + Al. Если скорость горения пленок окажется больше, чем скорость горения спрессованных из тех же частиц образцов, это будет свидетельствовать о реализации конвективно-кондуктивного механизма горения смесей [11]. Напомним, что для микрогетерогенной модели зависимость скорости горения от диаметра образца носит монотонный характер, скорость горения растет с увеличе-

нием диаметра. Поэтому для реализации микрогетерогенного механизма горения либо должна падать скорость фронта, либо отсутствовать горение из-за сильного возрастания коэффициента теплоотдачи. При переходе от цилиндрических образцов к пленкам удельная поверхность  $S/V$  (где  $S$  — боковая поверхность образца, а  $V$  — его объем), характеризующая в тепловой теории распространения пламени [15] влияние теплопотерь на горение, возрастает более чем на порядок. Таким образом, при постоянном коэффициенте теплоотдачи только изменение удельной поверхности должно приводить к уменьшению температуры и, соответственно, скорости горения. Однако результаты измерения показывают, что скорость горения пленок исходной смеси возрастает в 4 раза, а пленок смеси, прошедшей дополнительную обработку в воде, — почти в 20 раз. Данные по скорости горения цилиндрических образцов (среднее значение для данных рис. 3) и пленок приведены на рис. 4. Такое значительное увеличение скорости горения пленок невозможно объяснить увеличением теплопроводности. Действительно, в соответствии с квазигомогенной теорией горения гетерогенных систем [15] скорость фронта реакции пропорциональна корню квадратному из теплопроводности. Поэтому для такого увеличения скорости горения (в 4 раза и в 20 раз) необходимо увеличение теплопроводности соответственно в 16 и в 400 раз. Однако данные по теплопроводности смеси металлических порошков Zr и Al (близкой по теплофизическим характеристикам исходных реагентов к исследуемой) показывают, что она возрастает всего в два раза при уменьшении пористости от 50 до 35 % [18]. Следовательно, такой значительный рост скорости горения не находит объяснения в рамках квазигомогенной теории горения. Если предположить, что передача тепла в пленках идет только по теплопроводностному механизму, а также считать, что внутренние структуры частиц, механически активированных только в аргоне и в аргоне и воде, одинаковы, то в соответствии с данными [19] скорость горения пленок из частиц, дополнительно активированных в воде, должна быть ниже, так как на единицу длины пленки приходится большее количество границ между частицами.

Анализируя данные, приведенные на рис. 4, следует обратить внимание на тот факт, что скорость горения цилиндрических

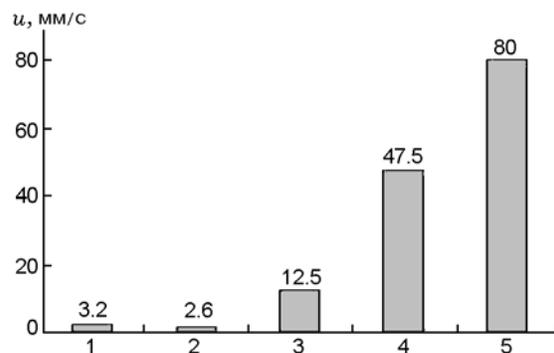


Рис. 4. Скорость горения цилиндрических образцов (среднее значение по данным рис. 3) и пленок:

по оси абсцисс: 1 — исходная смесь порошков (цилиндрический образец), 2 — смесь порошков активированная сначала в аргоне, а затем в воде (цилиндрический образец), 3 — исходная смесь порошков (пленка), 4 — активированная смесь порошков (пленка), 5 — смесь порошков, активированная сначала в аргоне, а затем в воде (пленка)

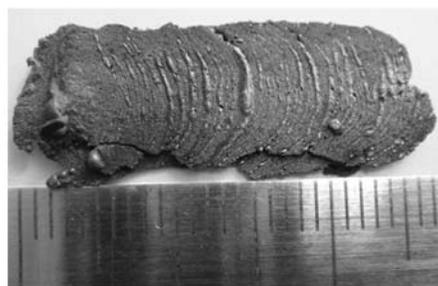


Рис. 5. Фотография сгоревшей пленки из исходной смеси

образцов из исходных порошков больше, чем из порошков, подвергнутых активации в аргоне и воде, тогда как скорость горения пленок исходных порошков была в 6.3 меньше.

Структура поверхности сгоревшей пленки исходной смеси показана на рис. 5. В более крупном масштабе структуры поверхности исходных и сгоревших пленок приведены на рис. 6. Пленки после горения сохраняют заданную форму и размеры. Первоначальные макроструктуры пленок исходной и активированной в аргоне и воде (диспергированной) смесей Ni + Al выглядят одинаково, так как они получены из частиц примерно с одинаковым распределением по размерам. Исходная макроструктура пленок из частиц, активированных только в аргоне, менее однородна, она состоит из отдельных крупных частиц, разделенных четко ви-

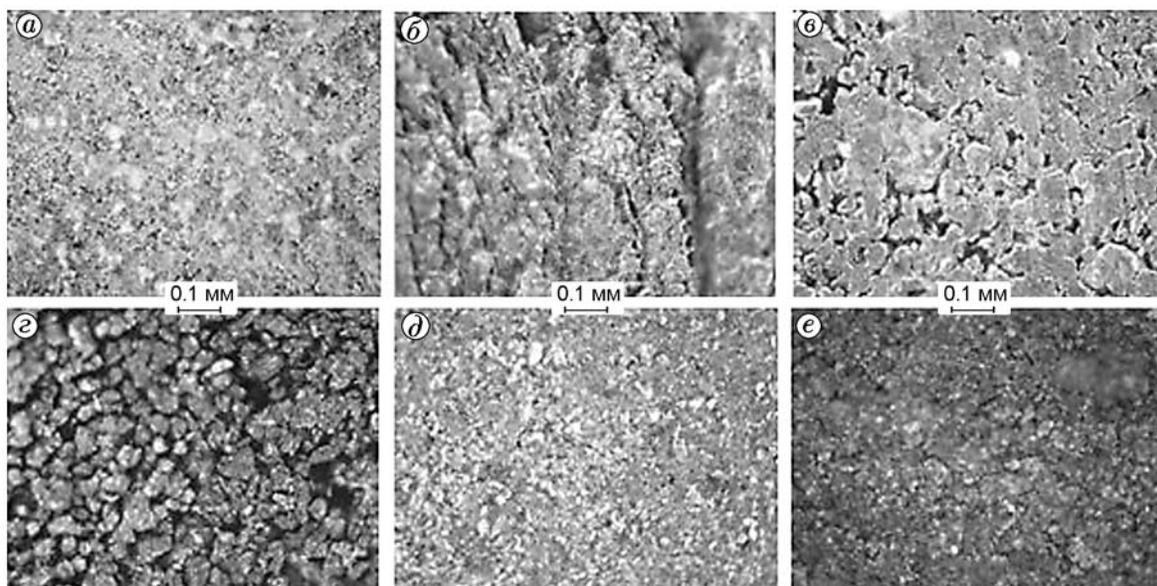


Рис. 6. Структура поверхности исходных и сгоревших пленок:

*a* — исходная пленка смеси Ni + Al, *б* — сгоревшая пленка смеси Ni + Al, *в* — исходная пленка активированной смеси Ni + Al, *г* — сгоревшая пленка активированной смеси Ni + Al, *д* — исходная пленка смеси, активированной сначала в аргоне, а затем в воде, *е* — сгоревшая пленка смеси, активированной сначала в аргоне, а затем в воде

димыми пустотами. После горения все пленки имеют различную макроструктуру. На пленках из исходного порошка видны следы плавления, и они однородны по структуре. Однако на снимках в более мелком масштабе (см. рис. 5) периодически проявляется неоднородность внешней поверхности пленки, которая может быть результатом колебательного распространения фронта горения. Макроструктура поверхности пленок из частиц, активированных в аргоне и воде, достаточно однородная, фрагменты продуктов разделены мелкими щелевидными пустотами. Следует отметить, что при данном увеличении нельзя сделать вывод об изменении размера фрагментов в результате горения. Внешний вид сгоревшей пленки очень напоминает сгоревшую пленку из Ti + 2B [17], да и скорости горения этих пленок отличались всего на 20 %. Наибольшее изменение макроструктуры произошло при горении пленок из частиц, активированных в аргоне (рис. 6, в, г). Как видно из сравнения рис. 6, в, г, объем, занятый поровым пространством, резко возрастает, да и сами частицы, из которых состояла пленка, претерпевают дробление на более мелкие фрагменты, сопоставимые с размерами частиц, активированных в аргоне и воде. Можно предположить, что частицы, подвергнутые ак-

тивации только в аргоне, образовались из более мелких фрагментов, на которые частицы распадаются как при диспергировании в воде, так и при горении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование скорости горения образцов различной формы, спрессованных из смеси порошков никеля и алюминия в виде цилиндров или прокатанных в виде пленок, показало следующее. На зависимости скорости горения от диаметра образца как для исходной смеси Ni + Al, так и для активированной сначала в аргоне, а затем в воде обнаружен максимум. Скорость горения пленок в 4 ÷ 20 раза превышает скорость горения цилиндрических образцов, спрессованных из таких же частиц. Активирование исходной смеси сначала в аргоне, а затем в воде приводит к уменьшению скорости горения цилиндрических образцов из такой смеси и к росту скорости горения в 6.3 раза для образцов в виде пленок. Совокупность полученных экспериментальных данных можно объяснить в рамках конвективно-кондуктивной модели горения, которая указывает на существенную роль расплава и примесного газовыделения в механизме распространения волны горения.

Авторы работы выражают благодарность своему коллеге С. Г. Вадченко за проведение экспериментов по определению скорости горения пленок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий** / под ред. Е. Г. Аввакумова. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19).
2. **Корчагин М. А., Ляхов Н. З.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
3. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бочонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
4. **Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Гринчук П. С., Рабинович О. С., Сачкова Н. В., Бернар Ф.** Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
5. **Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., Son S. F.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation // Physica. B. — 2010. — V. 405, N 2. — P. 778–784.
6. **Kovalev D. Yu., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Mukasyan A. S.** Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni–Al mixtures // Intern. J. of SHS. — 2010. — V. 19, N 2. — P. 120–125.
7. **Ковалев Д. Ю., Кочетов Н. А., Пономарев В. И.** Критерии критического состояния системы Ni–Al при механоактивации // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 99–106.
8. **Kochetov N. A., Vadchenko S. G.** Mechanically activated SHS of NiAl: Effect of Ni morphology and mechanoactivation conditions // Intern. J. of SHS. — 2012. — V. 21, N 1. — P. 55–58.
9. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Брауэр Г. Б., Костин С. В.** Закономерности горения смесей Ni + Al насыпной плотности в потоке инертного газа // Хим. физика и мезоскопия. — 2008. — Т. 10, № 2. — С. 135–145.
10. **Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G., Kostin S. V., Brauer G. B.** Combustion of bulk density powder mixtures in a coflow of inert gas. 1. The Ni–Al system // Intern. J. of SHS. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 112–116.
11. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
12. **Рогачев А. С.** О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 38–47.
13. **Хайкин Б. И.** К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черногоровка, 1975. — С. 227–244.
14. **Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 5. — С. 1139–1142.
15. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
16. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г.** Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti + C) // Докл. АН. — 2004. — Т. 397, № 1. — С. 72–76.
17. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение тонких пленок // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 1. — С. 211–213.
18. **Касацкий Н. Г., Филатов В. М., Найбороденко Ю. С.** СВС в слабоэкзотермичных и высокоплотных системах с алюминием // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1991. — С. 63–69.
19. **Вадченко С. Г.** Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков без зазора) // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 55–60.

*Поступила в редакцию 2/VII 2013 г.,  
в окончательном варианте — 4/XII 2013 г.*