

# 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 的制备、表征及其与推进剂组分的相容性

赵宁宁<sup>1</sup>, 贺翠翠<sup>1</sup>, 刘健冰<sup>1</sup>, 马海霞<sup>1</sup>, 安 亭<sup>2</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

2. 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 采用水热法制备了纳米 MnO<sub>2</sub>, 用超声波分散法将其与纳米 Al 颗粒复合, 制备了超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub>。用 X-射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电镜及能量散射光谱(SEM-EDS)对复合物的物相、组成、形貌和结构进行了表征, 用差示扫描量热法(DSC)研究了超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 HMX、RDX、NC、CL-20 和 NTO 的相容性。结果表明, 纳米 MnO<sub>2</sub> 呈棒状结构; Al/MnO<sub>2</sub> 中的球形纳米 Al 粒子与纳米 MnO<sub>2</sub> 相互粘附在一起。超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 NC 的相容性较好, 与 HMX、RDX 轻微敏感, 与 CL-20 和 NTO 不相容。

**关键词:** 材料科学; 纳米 MnO<sub>2</sub>; 超级铝热剂; 水热法; 超声波分散复合法; 相容性

中图分类号: TJ55; O614.3<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)06-0032-05

## Preparation and Characterization of Superthermite Al/MnO<sub>2</sub> and Its Compatibilities with the Propellant Components

ZHAO Ning-ning<sup>1</sup>, HE Cui-cui<sup>1</sup>, LIU Jian-bing<sup>1</sup>, MA Hai-xia<sup>1</sup>, AN Ting<sup>2</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The nano-MnO<sub>2</sub> was prepared by hydrothermal method, and then combined with Al nanoparticles using ultrasonic mixing, forming superthermite Al/MnO<sub>2</sub>. Its physical phase, composition, morphology and structure were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). The differential scanning calorimetry (DSC) was employed to evaluate the compatibilities of the superthermite with HMX, RDX, NC, CL-20 and NTO. The results showed that the nano-MnO<sub>2</sub> were rod-like structure. In the superthermite system, the globose nano-Al particles attached to the surface of the nano-MnO<sub>2</sub> evenly. The superthermite Al/MnO<sub>2</sub> had good compatibility with NC. The systems of Al/MnO<sub>2</sub> with RDX and HMX was slightly sensitive, CL-20 and NTO were judged to be incompatible.

**Key words:** material science; nano-MnO<sub>2</sub>; superthermite; hydrothermal method; ultrasonically dispersed composite method; compatibility

## 引 言

纳米含能材料具有能提供优异的点火和反应性能、提高能量释放速率和燃烧效率及降低材料的敏感性等优点<sup>[1-2]</sup>。超级铝热剂是一种典型的高反应活性纳米复合含能材料, 由纳米铝粉和纳米金属

氧化物经复合处理得到的纳米级金属基含能材料的反应性体系, 通常称为超级铝热剂或亚稳态分子间复合物(MIC)<sup>[3-6]</sup>。铝热反应现象由十八世纪俄罗斯科学家<sup>[7]</sup>发现, 经过 200 多年的不断发展, 铝热剂在军事上的应用已经成为当代各国武器装备竞相追逐的热点<sup>[8-10]</sup>。铝热反应通常放出大量的热

收稿日期: 2012-11-15; 修回日期: 2012-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(21073141), 国防科技重点实验室基金(9140C3501041001)。

作者简介: 赵宁宁(1987—), 女, 博士研究生, 从事纳米含能材料的制备、表征及其性能、应用的研究。

通讯作者: 马海霞(1974—), 女, 教授, 博士生导师, 从事含能材料的合成、热力学性能及其量子化学研究。

量, 形成更为稳定的氧化物和相应的金属。其中, 最常用的氧化物为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 金属氧化物还包括 CuO、MoO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup>。

本研究采用水热法合成纳米 MnO<sub>2</sub>, 用超声波分散法制备超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub>。研究了超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与推进剂主要组分 HMX、RDX、NC、CL-20 和 NTO 的相容性, 为其在火炸药、火箭推进剂等方面的应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>), 质量分数 ≥ 99.5%, 分析纯, 西安化学试剂厂; 盐酸(HCl), 质量分数 36.0% ~ 38.0%, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 正己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), 质量分数不小于 98.0%, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 纳米铝粉, 粒径 50 nm。所有试剂未经进一步纯化, 实验用水均为去离子水。

美国 FEI 公司 Quanta 400 场发射环境扫描电子显微镜, 测试时设定高压为 30 kV, 电流为 4 A, 工作距离为 7.6 mm; 英国牛津公司 INCAIE350 能谱仪; 日本日立公司 HITACHI H-7650B 型透射电子显微镜, 操作电压为 80 kV, 分辨率 0.2 nm (晶格像); 日本理学 D/MAX-3C 型粉晶衍射仪, X-射线源采用 CuKα, 波长 0.15406 nm, 测角仪精度 ± 0.02°, 重现性 ± 0.03° (2θ), 强度综合稳定度 ± 0.5%; 美国 TA 公司 Q2000-DSC 型差示扫描量热仪。

### 1.2 纳米 MnO<sub>2</sub> 的制备

称取一定量的 KMnO<sub>4</sub> 溶于去离子水, 逐滴加入一定浓度的盐酸溶液并搅拌均匀, 然后转移至 50 mL 水热釜中, 于 140°C 的烘箱中反应 12 h。反应结束后, 取出反应釜, 自然冷却至室温。将沉淀物分离, 分别用去离子水和无水乙醇清洗数次, 得到黑色产物。将其在烘箱中 60°C 下干燥待检测。

### 1.3 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 的制备

称取一定量的纳米 Al 粉和自制纳米 MnO<sub>2</sub>, 在超声波条件下, 分别分散于装有正己烷的反应容器中, 随后置于同一反应容器中, 继续超声波振动分散, 直至正己烷蒸发消失, 于室温下沉淀老化, 移至真空干燥箱中干燥待用。

### 1.4 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与推进剂组分的相容性

将超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 分别与固体推进剂主要组分 HMX、RDX、NC、CL-20、NTO 按质量比 1:1 均匀混合, 用差示扫描量热仪, 测试超级铝热剂

Al/MnO<sub>2</sub> 与推进剂主要组分的相容性。动态 N<sub>2</sub> 气氛, 流速为 50 mL/min, 温度范围 50 ~ 400°C, 升温速率 10°C/min, 参比物为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 试样量 0.2 ~ 0.50 mg, 盛放试样的样品池为铝质坩埚。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

将制备的纳米 MnO<sub>2</sub> 和超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。

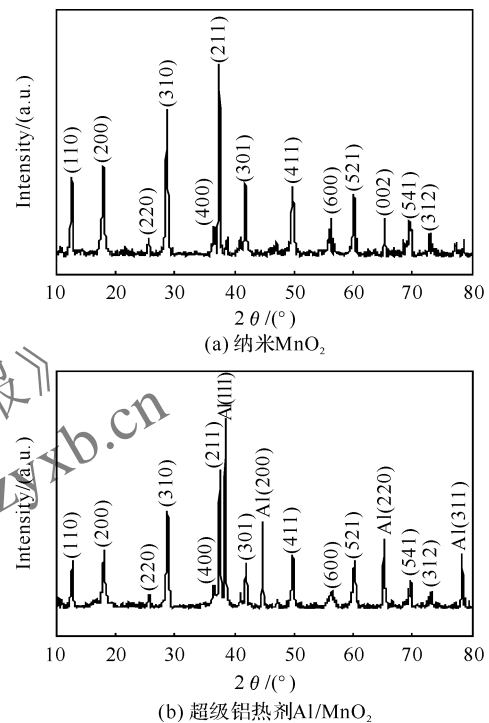


图 1 纳米 MnO<sub>2</sub> 及超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 的 XRD 图

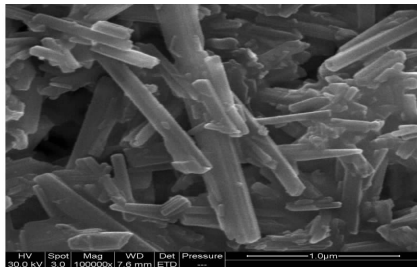
Fig. 1 XRD patterns of nano-MnO<sub>2</sub> and superthermite Al/MnO<sub>2</sub>

图 1 (a) 中, 2θ 为 12.66°, 17.96°, 25.64°, 28.66°, 36.56°, 37.48°, 41.04°, 41.86°, 49.78°, 56.24°, 60.14°, 65.28°, 69.66° 和 72.86° 处的衍射峰, 分别对应于四方晶系结构 ( $a = b = 9.785 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.863 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) MnO<sub>2</sub> 的 (110), (200), (220), (310), (400), (211), (420), (301), (411), (600), (521), (002), (541) 和 (312) 晶面 (JCPDS No. 44-0141, 空间群 I4/m (87)), 没有其他杂峰存在, 证明样品是纯 MnO<sub>2</sub>。图中纳米 MnO<sub>2</sub> 的衍射峰都很尖锐, 表明具有较好的结晶性。衍射峰出现宽化现象, 说明 MnO<sub>2</sub> 粒径较小。由图 1 (b) 可知 (其中黑色标记为 MnO<sub>2</sub> 的衍射峰, 含 Al 标记的为 Al 的衍射峰), 谱图中不仅出现 MnO<sub>2</sub> 四方结构的特征衍射峰, 还出现了对应铝面心立方结构的 (111), (200), (220) 和 (311) 面的特征衍射峰, 其中 MnO<sub>2</sub>

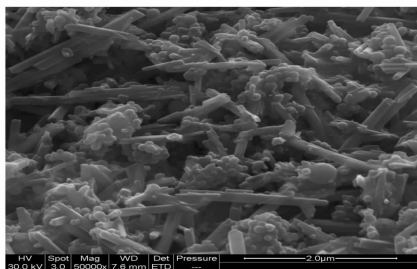
的(002)面与 Al 的(220)面对应的衍射峰重合。谱图中无其他杂峰出现,证明超级铝热剂中纯铝粉和纯金属氧化物共存,且二者未发生化学反应。

## 2.2 SEM-EDS 及 TEM 表征

采用场发射扫描电镜对纳米  $\text{MnO}_2$  和超级铝热剂进行微观形貌和 EDS 微区分析,结果如图 2 和图 3 所示。



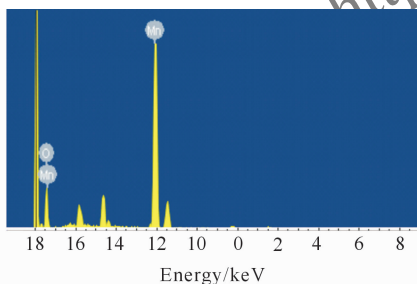
(a) 纳米 $\text{MnO}_2$



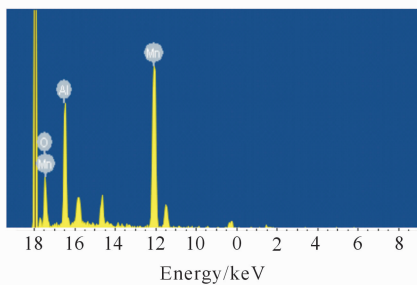
(b) 超级铝热剂 $\text{Al/MnO}_2$

图 2 纳米  $\text{MnO}_2$  及超级铝热剂  $\text{Al/MnO}_2$  的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of nano- $\text{MnO}_2$  and superthermite  $\text{Al/MnO}_2$



(a) 纳米 $\text{MnO}_2$



(b) 超级铝热剂 $\text{Al/MnO}_2$

图 3 纳米  $\text{MnO}_2$  及超级铝热剂  $\text{Al/MnO}_2$  的 EDS 照片

Fig. 3 EDS spectra of nano- $\text{MnO}_2$  and superthermite  $\text{Al/MnO}_2$

由图 2 (a)可以看出,水热法制备的纳米  $\text{MnO}_2$  为棒状,长短不均匀且有团聚现象。由图 3 (a)可

知,样品中只含有 Mn 和 O 两种元素,说明制备的样品是纯纳米  $\text{MnO}_2$ 。纳米 Al 粉和纳米  $\text{MnO}_2$  颗粒尺寸小,自身团聚现象严重。在制备超级铝热剂过程中,选用超声波分散法。与一般的机械混合方法相比,超声波分散法利用超声的空化作用以及在溶液中形成的冲击波和微射流,更大尺度地提高了颗粒的分散性。从图 2 (b)可以看出,棒状的纳米  $\text{MnO}_2$  与球状纳米铝粉相互粘附在一起。由图 3 (b)可知,样品中只含有 Al、Mn、O 3 种元素,没有其他杂质,说明制备的样品是 Al 与  $\text{MnO}_2$  的纳米复合型材料。为了进一步了解纳米铝粉与棒状纳米  $\text{MnO}_2$  之间的相互复合程度,用透射电镜将样品进行观察,结果见图 4。从图 4 可以看到,纳米 Al 粉和纳米  $\text{MnO}_2$  虽然出现不同程度的自身组分的团聚,但是两者之间仍有较大的接触面积,结合图 2 (b)说明在超声振荡条件下两种组分分散得较好。

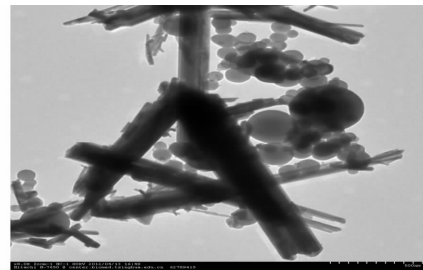


图 4 超级铝热剂  $\text{Al/MnO}_2$  的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of superthermite  $\text{Al/MnO}_2$

## 2.3 超级铝热剂 $\text{Al/MnO}_2$ 与推进剂组分的相容性

量热法(DSC)相容性研究属于化学相容性的范畴<sup>[12]</sup>。通过测定含能材料及其与接触材料混合体系或含能材料混合体系及其组分的分解 DSC 曲线,以混合体系与含能材料两者 DSC 的分解峰温  $T_p$  之差为判据标准是 DSC 法评估相容性最常用的依据。

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2}$$

式中: $T_{p1}$  为含能材料组分的分解峰温; $T_{p2}$  为含能材料混合体系或与接触材料混合体系的分解峰温。表 1 给出了用  $\Delta T_p$  评价相容性的标准或判据(以峰温降低值计)<sup>[13-14]</sup>。

表 1 用  $\Delta T_p$  评价相容性的标准或判据

Table 1 Evaluated standard of compatibility for explosive and contacted materials

$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	等级	结论
$\leq 2$	A	可混合使用;相容性好
3~5	B	轻微敏感;相容性一般
6~15	C	敏感;相容性差
$\geq 15$	D	危险;相容性不好

用差示扫描量热法(DSC)评估超级铝热剂与双基推进剂主要组分的相容性<sup>[12]</sup>, 结果如表 2 所示。NC 的分解属于硝氧和骨架产物竞争<sup>[15-16]</sup>, 即 O—NO<sub>2</sub> 键断裂生成的 NO<sub>2</sub> (或 HONO) 大量滞留在聚合物骨架中, 使二次自催化反应明显加强。在同一压力条件下, 由于超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 的加入, 会使复合材料内部产生纳米空穴, 加之纳米颗粒本身吸附性能加强, 且纳米 Al 具有还原性, 故 NC 分解

表 2 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与双基系推进剂主要组分的 DSC 特征量及相容性评估

Table 2 DSC data and compatible evaluation between superthermite Al/MnO<sub>2</sub> and main components of propellant

混合体系	T <sub>p2</sub> /°C	T <sub>p1</sub> /°C	ΔT <sub>p</sub> /°C	相容性等级
Al/MnO <sub>2</sub> -HMX	280.04	283.80	3.76	B
Al/MnO <sub>2</sub> -RDX	238.01	242.09	4.08	B
Al/MnO <sub>2</sub> -NC	209.26	208.37	-0.89	A
Al/MnO <sub>2</sub> -CL-20	242.95	250.55	7.60	C
Al/MnO <sub>2</sub> -NTO	264.64	276.69	12.05	C

对于 HMX、RDX、CL-20、NTO 来说, 加入超级铝热剂后, 混合体系的分解峰温有不同程度的降低。由于 HMX 和 RDX 分子具有相同的结构链节, 热分解遵循 N—NO<sub>2</sub> 和 C—N 键同时断裂的竞争机理<sup>[17]</sup>。加入超级铝热剂后, 由于其催化作用, HMX 和 RDX 在热分解过程中 N—NO<sub>2</sub> 均裂分解后降低了 C—N 键断裂的能垒, 使 HMX、RDX 的反应活化能降低, 表现为分解峰温降低。利用 DSC 法判定超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 HMX、RDX 的相容性评价等级为 B, 混合物体系轻微敏感。CL-20 的热分解性能与单环硝胺(如 HMX 和 RDX) 不同<sup>[18]</sup>, N—NO<sub>2</sub> 均裂后分子骨架可通过自由基重排形成多重键, 从而使 C—N 键稳定化, 因此 CL-20 热分解气体产物中 NO<sub>2</sub> 的含量比 RDX 或 HMX 热分解气体产物要高。CL-20 的热分解由 N—NO<sub>2</sub> 键均裂控制, 加入超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 后, 一方面, 纳米 MnO<sub>2</sub> 对 CL-20 的热分解有明显的催化作用; 另一方面, 纳米 Al 粉具有还原性, 与 CL-20 中 N—NO<sub>2</sub> 首先均裂分解产生的 NO<sub>2</sub> 发生反应, 减少了 NO<sub>2</sub> 的浓度并促进 N—NO<sub>2</sub> 自由基均裂, 使其起始分解温度降低, 而它们之间反应放出的大量热量又加速了 CL-20 剩余部分的分解反应, 从而使分解继续进行, 表现为整个反应向低温方向移动, 分解峰温度也相应降低。超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 CL-20 组成的混合体系的相容性评价等级为 C。NTO 在低温时, 其分解以 C—NO<sub>2</sub> 键断裂为主要途径; 高温时, C—NO<sub>2</sub> 键的均裂为主要路径<sup>[19]</sup>。加入超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 后, 大大降低了 C—NO<sub>2</sub> 键均裂的活化能,

产生的气相产物如 NO<sub>2</sub> 易于溢出聚合物骨架, NC 自催化作用稍有下降, 因而分解峰温有所升高, 由于超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 NC 质量比仅为 1 : 1, 这种延缓 NC 分解过程的程度也是有限的。由实验数据可知, 与单一组分 NC 的分解峰温相比, 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 NC 组成的混合体系的峰温上升了 0.89 °C, 其相容性评价等级为 A, 表明相容性好, 可安全使用。

与单一组分相比, 混合体系的分解峰温大幅提前, 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 NTO 的相容性较差, DSC 法相容性判定结果为混合体系敏感。

DSC 法具有快速、操作简单、试样量少且安全性高等优点, 但该方法实验温度高, 离较低温度的实际环境状况较远。因此, DSC 法判断体系不相容时, 并不能绝对肯定它们不相容, 需进一步采用其他方法(如红外光谱法、VST 量气法、药浆法)来综合评估其相容性。

### 3 结 论

(1) 采用水热法制备出棒状纳米 MnO<sub>2</sub>, 用超声分散法将其与纳米 Al 颗粒复合制备成超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub>。

(2) 超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 与 NC 的相容性较好; HMX、RDX、CL-20 和 NTO 与超级铝热剂 Al/MnO<sub>2</sub> 复合后, 由于 Al/MnO<sub>2</sub> 的催化作用, 使混合体系分解峰温比相应的单一组分分解峰温有不同程度的提前, 用 DSC 法判断认为 Al/MnO<sub>2</sub> 与 HMX、RDX 轻微敏感, 可短期使用, 与 CL-20、NTO 敏感, 最好不用。

#### 参考文献:

- [1] Granier J J, Pantoya M L. Laser ignition of nanocomposite thermites [J]. Combustion and Flame, 2004, 138(4): 373-383.
- [2] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. Synthesis and reactivity of a super-reactive metastable intermolecular composite formulation of Al/KMnO<sub>4</sub> [J].

- Adv Mater, 2005, 17(7): 900-903.
- [3] Valliappan S, Swiatkiewicz J, Puszynski J A. Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides [J]. Powder Technology, 2005, 156(2-3): 164-169.
- [4] Dreizin E L, Metal-based reactive nanomaterials[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2): 141-167.
- [5] 安亭, 赵凤起, 肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 55-62.  
AN Ting, ZHAO Feng-qi, XIAO Li-bai. Progress of study on high activity nano-energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(3): 55-62.
- [6] Siegert B, Comet M, Muller O, et al. Reduced-sensitivity nanothermites containing manganese oxide filled carbon nanofibers [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(46): 19562-19568.
- [7] Ivanov Y F, Osmonoliev M N, Sedoi V S. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(6): 319-333.
- [8] 齐晓飞, 张晓宏, 严启龙, 等. 纳米金属及其复合物在固体推进剂中的应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(1): 60-66, 78.  
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, YAN Qi-long, et al. Research progress in applications of nano metals and their composites in solid propellants[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2012, 10(1): 60-66, 78.
- [9] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. Tuning the reactivity of energetic nanoparticles by creation of a core-shell nanostructure[J]. Nano Letters, 2005, 5(7): 1357-1360.
- [10] Bhattacharya S, Gao Y, Apperson S, et al. A novel one-chip diagnostic method to measure burn rates of energetic materials[J]. Journal of Energetic Materials, 2006, 24(1): 1-15.
- [11] Kuo K K, Risha G A, Evans B J, et al. Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion [C]. Materials Research Society Symposium, Boston, MA 2003, 800: 243-254.
- [12] 安亭, 赵凤起, 高红旭, 等. 超级铝热剂的制备及其与双基系推进剂组分的相容性[J]. 材料工程, 2011(11): 23-28, 34.  
AN Ting, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Preparation of super thermites and their compatibilities with DB propellants components [J]. Journal of Materials Engineering, 2011(11): 23-28, 34.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [14] 严启龙, 李笑江, 廖林泉, 等. 四硝基并哌嗪(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 309-314.  
YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, LIAO Lin-quan, et al. Compatibility of trans-1, 4, 5, 8-tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadacalin (TNAD) with some propellant components evaluated by DSC method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(3): 309-314.
- [15] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 14. Selective product distributions evidenced in rapid, real-time thermolysis of nitrate esters at various pressures [J]. Combustion and Flame, 1986, 66(1): 9-16.
- [16] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 22. The contrasting effects of pressure on the high-rate thermolysis of 34 energetic compounds [J]. Combustion and Flame, 1987, 68(2): 209-216.
- [17] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX 和 HMX 的热分解 III. 分解机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 14-18.  
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives Part III: mechanism of thermal decomposition [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(4): 14-18.
- [18] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitro hexaazaisowur tzitane[J]. Combustion and Flame, 1991, 87(2): 145-151.
- [19] Yeong-Ming Wang, Cheng Chen, Sheng-Tsair Lin. Theoretical studies of the NTO unimolecular decomposition[J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 1999 (460): 79-102.