

大规模爆炸钛/钢复合板力学性能及界面的研究

杨学山¹, 庞立娟^{2*}, 邓刚², 李会容², 张雪峰²

(1. 武汉工程大学土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430000; 2. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 分别以 3 mm×3 m×7 m 的 TA2 板和 9 mm×3.2 m×7.2 m 的 Q235 钢板作为覆板和基板, 使用四种不同成分的炸药制备了大规模 TA2/Q235 钛/钢爆炸复合板, 并对复合板的剪切强度以及界面组织进行了研究。结果表明, 炸药的爆速、猛度和做功能力随乳化炸药含量的增多而增大。经 UT 检测, 使用 4[#]炸药爆炸制备的钛/钢复合板结合率接近 100%; 平均剪切强度最高为 278 MPa。爆炸钛/钢复合板都存在一定厚度的界面层, 炸药做功能力越强, 界面层厚度越薄。该试验所制备的钛/钢复合板界面层厚度最薄仅为 1.1 μm。爆炸钛/钢复合板界面层的形成是 Ti 和 Fe 元素互扩散的结果。扩散过程中, 在高温的作用下, 界面层中容易形成 β-Ti、TiFe 和 TiFe₂ 金属间化合物。

关键词: 钛/钢复合板; 爆炸法; 力学性能; 界面组织

中图分类号: TF823, TG456.6

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0078-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study of explosive composition to mechanical properties and interfacial structure of large-sized titanium-steel clad plates

Yang Xueshan¹, Pang Lijuan^{2*}, Deng Gang², Li Huirong², Zhang Xuefeng²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430000, Hubei, China; 2. School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper TA2 plate of 3 mm × 3 m × 7 m and Q235 steel plate of 9 mm × 3.2 m × 7.2 m are used as the clad plate and the base plate, respectively, large-sized TA1-Q235 titanium-steel clad plates were prepared with four different components of explosives and the shear strength and interface bonding microstructure were studied. The results show that the detonation velocity, brisance and power of explosive increases with the growing content of emulsion explosive. The ultrasonic testing (UT) results show the interface bonding rate of titanium-steel clad prepared with No.4 explosive can reach 100%, exhibiting a maximum average shear strength of 278 MPa. For explosive-welded titanium-steel clad plates, the interfacial bonding with derivative thickness related to the power of explosive. High power of explosive leads to thinner interface bonding and the thinnest interface bonding is 1.1 μm. The formation of titanium-steel clad plates is due to mutual diffusion of titanium element and steel element. With the function of high temperature, intermetallic compounds such as β-Ti, TiFe and TiFe₂ are easily formed.

Key words: titanium-steel clad plates, explosive, mechanical properties, interface bonding microstructure

收稿日期: 2023-09-25

基金项目: 攀西战略资源创新开发专项(项目编号: 川发改投资[2021]475号)。

作者简介: 杨学山, 1987年出生, 男, 黑龙江肇东人, 硕士研究生, 长期从事金属复合材料的研究, E-mail: a7740352@126.com;

*通讯作者: 庞立娟, 1982年出生, 女, 山东济南人, 副教授, 长期从事金属复合材料及新能源材料的研究与开发, E-mail: panglijuan@pzh.edu.cn。

0 引言

钛/钢复合板是一种性能优异的先进复合材料, 价格仅为纯钛板材的 1/3 ~ 1/2。由于其优异的耐腐蚀性和出色的力学性能, 目前已广泛应用于石油化工、海水淡化工程、电厂、制盐等多个领域, 需求量高达 18 万 t/a^[1-3]。

目前, 制备钛/钢复合板的方法主要有爆炸法^[4-5]、轧制法^[6]、爆炸-轧制法以及扩散复合法等。其中轧制法在组坯时要保证板材之间的真空度, 否则在热轧过程中界面容易氧化, 从而导致界面结合性能达不到生产标准; 同时, 热轧温度和时间需要精准控制, 否则会得到过厚的, 含有 TiC、TiFe、TiFe₂ 的界面层, 进而影响界面的结合质量^[5-6]; 另外由于轧机尺寸的限制, 目前已知使用该方法制备的复合板最大尺寸在 3.5 m 左右^[7], 且至今未见后续批量生产报道。扩散复合法是在一定的温度和压力条件下, 利用固态扩散从而使钛板和钢板之间生成冶金结合的一种方法^[8]。该方法适用范围广, 可以制备包括钛/钢复合板在内的多种复合板材。但是扩散复合过程中温度较高, 实现冶金结合的同时伴随着 TiFe 等金属间化合物的生成, 导致界面结合强度降低。因此通常采用添加中间层的办法来限制界面处生成金属间化合物^[9]。目前使用扩散复合法制备钛/钢复合板的最佳工艺参数还有待深入研究^[10]。

我国从 19 世纪 60 年代开始研究爆炸法制备金属复合板材。西北有色金属研究院、宝钛集团、大连船舶重工、南京首勤等金属复合板厂家均采用爆炸法生产铜/钢、钛/钢、镍/钢等各类板材、管材。目前爆炸法和爆炸-轧制法也是制备钛/钢复合板的主要生产方法。随着金属复合板材应用领域不断扩大, 取代传统材料的进程也在不断加快, 产能逐年攀升。爆炸复合法生产的钛/钢复合板厚度一般在 3 mm 以上, 对于复层厚度更小的板材通常采用爆炸后再轧制的生产工艺。国内目前生产的钛/钢复合板长度一般在 3 ~ 7 m, 大规格钛/钢复合板, 特别是在国防等领域亟需的、长度在 7 m 以上的大规格钛/钢复合板仍然需要进口。

综合比较上述钛/钢复合板的制备方法可知, 最有望实现制备大规格钛/钢复合板的即为爆炸法或爆炸-轧制法, 后者主要用于制备复合薄板。使用以上两种方法制备复合板时, 为爆炸焊接提供能源的爆炸复合用炸药的合理选用显得尤为重要。其性能

指标如爆速、猛度、做功能力等直接决定了爆炸焊接复合板的质量好坏。特别是制备尺寸在 4.5 m 以上的复合板对爆炸复合用炸药有着严格的要求。炸药能量不足, 爆炸过程中产生的爆轰波传播不稳定, 爆速过高或猛度过低都会使复合板界面产生不结合、冲孔等缺陷。只有保证爆轰波传播稳定, 爆速、猛度等性能指标均在爆炸窗口之内, 才能成功解决大面积复合板爆炸焊接的难题。

目前国内爆炸行业可以使用的工业炸药主要有三种, 分别是膨化炸药、改性铵油炸药和乳化炸药。国家工信部出于安全考虑, 严格控制膨化炸药和改性铵油炸药的产能和生产线建设, 以发展乳化炸药为主。因此, 笔者选用乳化炸药作为原始炸药, 以 3 mm×3 m×7 m 的 TA2 板(市售, 宝钛集团)和 9 mm×3.2 m×7.2 m 的 Q235 钢板(市售, 河南舞钢)为原料, 成功制备了大规格钛/钢复合板, 并研究了不同炸药配方对大规格钛/钢复合板力学性能和界面组织的影响。

1 试验方法

1.1 炸药的配制

以岩石粉乳化炸药(国标)、玻璃微球(0.5 g/cm³, ~0.25 mm, w_{H₂O} ≤ 3%)、硫酸镁(≥99.5%, ~0.15 mm)、木粉(≥99.5%, 2.66 g/cm³, ~0.15 mm)和二氧化硅粉(≥99.5%, ~0.15 mm)为原料配制爆炸法制备钛/钢复合板所需炸药, 四种炸药成分见表 1。

表 1 四种炸药成分
Table 1 Four different explosive compositions

炸药编号	乳化炸药/%	玻璃微球/%	硫酸镁/%	木粉/%	二氧化硅/%
1 [#]	60	13	13	7	7
2 [#]	65	11	11	6.5	6.5
3 [#]	70	10	10	5	5
4 [#]	75	8	8	4.5	4.5

将称量好的炸药组分按图 1 所示的顺序全面铺开。随后用木锨开始翻倒炸药, 为保证均匀性, 至少要保证翻倒三遍。翻倒完成后将炸药在干净的场地过筛(0.25 ~ 0.60 mm)。过筛完成后再将炸药翻倒至少 2 遍。随后取样测量炸药密度、爆速、猛度、做功能力等性能指标。取样前需要用采集板先将炸药进行翻松, 再将放置于水平台上的样品缸装满, 并沿缸刮平。每种炸药在炸药堆距缸底面 250 mm 高处的圆周上均匀布局 6 个测量点, 在炸药缸顶部布

局 2 个测量点。取样后,炸药的密度按照国家标准 GB/T 12438 中规定的方法进行测定;炸药的爆速按照国家标准 GB/T 13228 中规定的方法进行测定;炸药的猛度按照国家标准 GB/T 12440 中规定的方法进行测定;炸药的做功能力按照 GB/T 12436 中规定的方法进行测定。

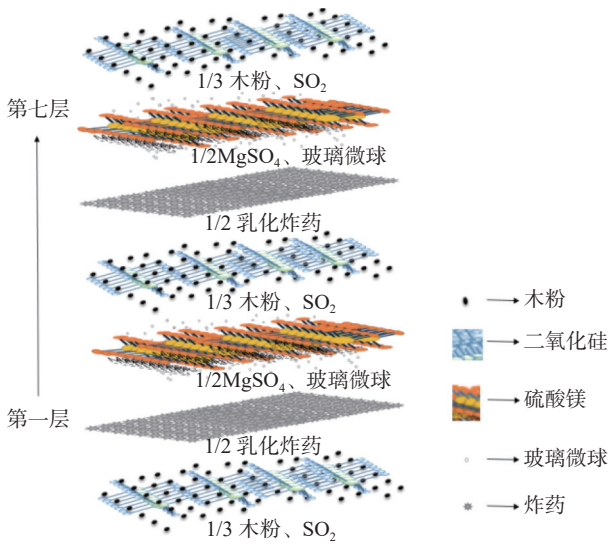


图 1 炸药铺开顺序

Fig. 1 The arrangement of explosive composition before blending

1.2 爆炸复合板的制备

采用爆炸法制备钛/钢复合板的方法如下:使用装载机修正炮场后,手工平整所需大小的炮台,相邻两炮台之间的间距为最大板幅的 1.5 倍。将基板(Q235 钢板)和覆板(TA2 钛板)放置在平整后的炮台上。将基板边缘用沙土压实后,用油耙在覆板表面均匀涂覆一层黄油。随后将覆板放置在支撑架上,将覆板表面依次用扫帚、毛巾及酒精进行擦拭,确

保覆板表面干净光亮。将尺寸为 0.2 mm×5 mm×10 mm 的中空铜间隙均匀放置在基板上,对支撑架区域清理后将覆板轻置于铜间隙上。然后将牛皮纸折成直角后粘贴在覆板的边缘,防止后续铺设的炸药流出覆板。做好以上工作后将再次过筛的炸药用铝锹或者木锹轻铲在覆板上,调节滚耙到一定高度后进行均匀布药,再用刮药板对炸药高度进行修正,修正后的炸药高度为 29 mm,并保证炸药各处高度误差<1%。随后以布药区中心位置为起爆点,加起爆药黑索金并安装雷管后将雷管线串联与主线连接。随后可以进行起爆,完成钛钢复合板的制备。

1.3 测试方法

将爆炸后的钛/钢复合板切除飞边后进行矫直、校平处理,使钛/钢复合板的平整度≤2 mm/m。在复合板距边缘 100 mm 处进行取样,分别测试钛/钢复合板的弯曲性能、拉剪强度,并对复合板界面处进行微观组织观察。其中,复合板的剪切性能和弯曲性能测试参照 GB/T 6396-2008《复合钢板力学性能及工艺性能测试方法》执行,应力速率取 5 N/(mm²·s⁻¹)。外弯和内弯时弯曲半径取 2 倍板厚,测试角度均取 180°。

2 试验结果及讨论

2.1 炸药性能

对编号为 1[#]~4[#]的炸药进行了相关测试(所制备的钛/钢复合板也用炸药的相应编号进行表示),其性能指标见表 2。由表 2 可知,随着乳化炸药含量的增多,炸药爆速、猛度和做功能力也随之增大。四种炸药配方中 4[#]配方爆速、猛度、做功能力最大,1[#]配方最小。

表 2 炸药性能

Table 2 The properties of four different explosives

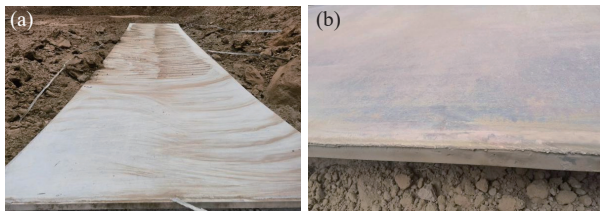
炸药编号	爆速/(m·s ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	猛度/mm	做功能力/mL	水分/%	颗粒度/mm	流散性
1 [#]	2 050	0.75	9	180	0.30	0.25 ~ 0.60	优
2 [#]	2 160	0.72	9.5	185	0.25	0.25 ~ 0.60	优
3 [#]	2 250	0.69	9.8	190	0.35	0.25 ~ 0.60	优
4 [#]	2 400	0.60	10	199	0.34	0.25 ~ 0.60	优

2.2 超声检验(UT 检验)

经爆炸制备的钛/钢复合板外观如图 2 所示。由图 2 可知,爆炸法制备的钛/钢复合板外观完整,覆板与基板之间结合效果良好,肉眼观察没有分层

现象。对钛/钢复合板经矫直和校平处理后进行超声波检验,即 UT 检验。检验发现使用 2[#]~4[#]炸药的钛/钢复合板结合率好,仅在起爆区域存在 Ø20 mm 的不贴合区,复合板结合率几乎接近 100%。

1[#]钛/钢复合板存在少量界面不贴合区, 界面结合率为 95%。



(a)整体; (b)侧面

图 2 爆炸法制备的钛/钢复合板

Fig. 2 Ti/steel clad prepared by explosive welding method

2.3 剪切性能

对四种配方成分炸药制备的钛/钢复合板进行剪切性能测试, 测得其各自的剪切强度见表 3。由表 3 可知, 4[#]钛/钢复合板剪切强度最大, 且剪切强度偏差值不大。1[#]钛/钢复合板剪切强度值相对偏小。可见钛/钢复合板的剪切强度与所用炸药的爆速、猛度和做工能力呈一致变化, 即炸药能量越大, 所制备的复合板的剪切强度越大。复合板剪切强度值的大小通常反映了界面结合的强弱, 也是衡量复合板质量好坏与否的重要指标, 而剪切强度值与爆炸过程中界面产物、界面层厚度息息相关。1[#]~4[#]钛/钢复合板的剪切强度均远大于 GB/T 8547-2006《钛-钢复合板》中钛/钢复合板剪切强度的规定值 196 MPa, 因此使用该试验炸药配方制备的钛/钢复合板能够满足制备实际工程构件的要求。

表 3 四种不同配方炸药制备的钛/钢复合板剪切强度

Table 3 The shear strength of explosive-welded Ti/steel clad plates

炸药配方	剪切强度/MPa				平均值
	1	2	3	4	
1 [#]	240	265	260	250	254
2 [#]	260	270	260	250	260
3 [#]	290	270	260	235	264
4 [#]	280	285	270	275	278

2.4 弯曲性能

复合板的弯曲性能是衡量复合板承受弯曲载荷的能力, 也可以反映基板和覆板之间结合力的大小。对四种配方成分炸药制备的钛/钢复合板进行了弯曲性能测试, 如图 3 所示。钛/钢复合板的弯曲试验结果表明, 不论是外弯还是内弯, 四种炸药配方制备的复合板界面均没有出来开裂分离的现象, 表明复合板钛层和钢层界面结合较好。



图 3 钛/钢复合板的弯曲性能

Fig. 3 Flexural properties of Ti/steel clad plates

2.5 钛/钢复合板界面显微组织分析

爆炸法制备钛/钢复合板主要是利用炸药在爆炸时瞬间释放的能量, 从而实现基板与覆板之间的界面结合。金属爆炸结合所形成的界面波形共有五大类, 分别是平直波形、微波、小波、大纹以及界面熔化^[1]。采用不同炸药配方制备的钛/钢复合板 SEM/BSD 观察得到的界面形貌如图 4 所示。由图 4 可知, 1[#]钛/钢复合板的结合界面旋涡状不明显, 界面趋向平直化。这可能是由于 1[#]炸药爆炸时能量相对较小, 爆炸波峰高不足, 向四周传播能量不足引起的。2[#]~4[#]钛/钢复合板的结合界面为典型的旋涡波状结合, 且 2[#]、3[#]钛/钢复合板结合界面上出现了由于爆炸过程中液态金属射流被基板和覆板捕获而形成的旋涡组织。旋涡组织的出现通常是由于爆炸过程能量高, 液态金属形成后快速冷却而形成。旋涡中一般会包裹由于少量未排出气体而形成的气孔, 在气孔的表面还会形成大小不等的微裂纹。但是这些缺陷的存在不会对结合界面产生较大的不利影响^[4]。1[#]钛/钢复合板虽然界面波形相较于其他样品小得多, 界面结合面积大于其他样品, 但进行局部放大后可以发现在界面结合区有少量微裂纹存在, 导致该样品的剪切性能小于其他样品。该样品中微裂纹可能源于爆炸过程中钛和钢撞击时导致钢少量区域发生了破碎, 而破碎的钢随着熔融的射流又被重新包裹起来, 但破碎的钢和包裹它的金属之间又没有形成冶金结合, 因而微裂纹就被保留下来。2[#]~4[#]钛/钢复合板的波幅比经计算分别为 0.23、0.25、0.26。一般地, 复合板的剪切强度随波幅比数值的减少而降低^[11], 本试验中 2[#]~4[#]钛钢复合板的剪切强度的变化符合该趋势。4[#]钛钢复合板的剪切强度值相对较高, 可能与其微观组织中含有的缺陷相对较少有关。

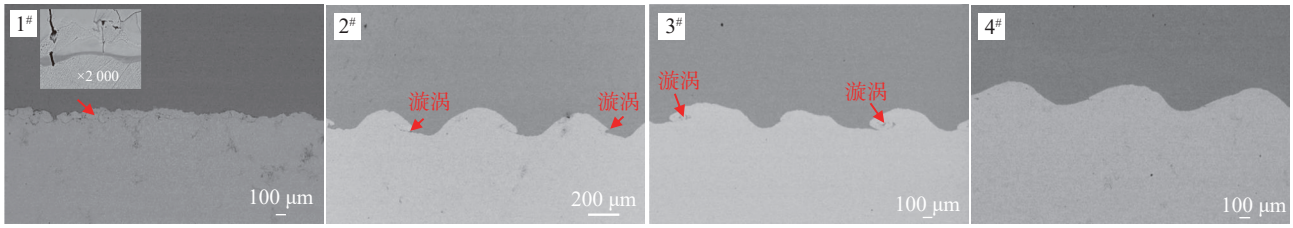


图 4 爆炸钛/钢复合板的界面形貌(上层 TA1+下层 Q235)
 Fig. 4 SEM micrographs of the interface of Ti/steel clad plates (upper layer TA1 + lower layer Q235)

对制备的爆炸钛/钢微观界面形貌放大, 研究在爆炸过程中生成的界面化合物成分变化和界面层的厚度变化, 如图 5 和表 4 所示。由图 5 可知, 爆炸法制备的钛/钢复合板都存在一定厚度的界面层。其中, 1#和 2#钛/钢复合板的界面上存在两种不同颜色的界面层, 且整体界面层厚度较厚, 深色层部分含 Ti 多, 浅色层部分含 Fe 多。1#钛/钢复合板界面层深色部分厚度为 2 μm, 次深色部分厚度为 26.5 μm。2#钛/钢复合板深色部分界面层厚度为 1.25 μm, 浅色部分为 10 μm。3#和 4#钛/钢复合板的界面层都只有很薄的一层界面层, 界面层厚度分别为 1.5 μm 和 1.1 μm。可以看出, 钛/钢复合板的界面层厚度逐渐降低。通过点扫描结果可以知道, 界面层部分既含有 Ti 元素, 又含有一定量的 Fe 元素, 且 Ti 元素沿图中箭头方向逐渐减少, Fe 元素含量逐渐增加。根据文献 [4] 报道, 钛和钢在爆炸复合过程中由于

温度高会造成界面局部熔化, 形成界面金属间化合物 TiFe 和 TiFe₂。这两相为脆性相, 它们的存在会降低界面结合强度。同时, 在高温作用下, 钛板中的 Ti 元素和钢板之间 Fe 元素会进行互扩散。钛/钢复合板从 Ti 侧到钢侧, 界面层为原子互扩散区域, 在该区域内, 出现了 Ti : Fe ≈ 1 : 2 和 Ti : Fe 约等于 1 : 1 的成分点, 见表 4 蓝框所示。可以推断界面层内存在 TiFe 和 TiFe₂ 两种金属间化合物。爆炸时由于温度高且冷却速度快, 少量的边界层附近的由 α-Ti 转变成的 β-Ti (含有少量 Fe 原子的固溶体) 得以保留下来, 该物相通常在界面侧靠 Ti 一侧, 在背散射条件下通常表现为颜色比 α-Ti 深, 见表 4 红框所示。结合剪切强度结果分析, 可以得知爆炸钛/钢复合板界面层厚度越小, 钛和钢板的界面结合力也相应越大, 剪切强度值越高。

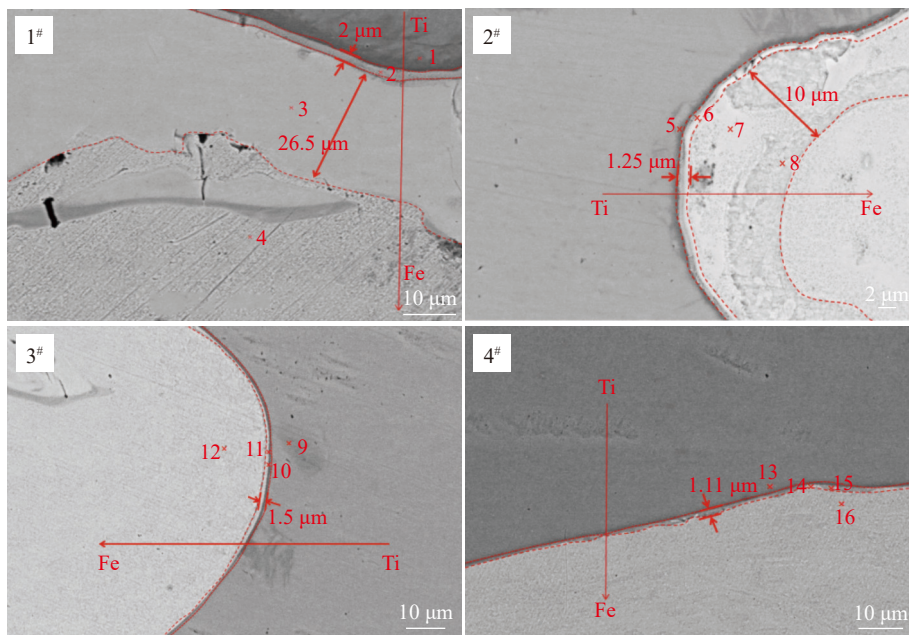


图 5 钛/钢复合板的界面形貌
 Fig. 5 The bonding interface of Ti/steel clad plates

表 4 钛/钢复合板点扫描结果 (原子分数)
Table 4 The point scanning data of Ti/steel clad plates (atom fraction)

元素	点1	点2	点3	点4	点5	点6	点7	点8	点9	点10	点11	点12	点13	点14	点15	点16
Ti	96.65	90.54	30.65		97.52	74.21	16.44	1.55	97.68	86.05	50.58		95.29	52.95	35.30	0.18
Fe	0.84	7.51	61.55	97.49	0.98	19.74	77.33	89.49	0.62	10.32	45.27	98.91	0.58	45.75	52.20	94.89

3 结论

成功制备了长度为 7 m 的大规格钛/钢复合板, 并探究了炸药配方对大规格钛/钢复合板力学性能和微观组织的影响。

1) 炸药的爆速、做功能力、猛度随乳化炸药含量增多而增大。制备大规格钛/钢复合板使用的乳化炸药含量在 65%~75% 为宜。且乳化炸药含量为 75% 时, 制备的复合板具有最大剪切强度值, 高达 278 MPa, 远超国家标准中规定的 180 MPa。

2) 爆炸过程中, 由于高温造成部分金属熔化且导致 Ti、Fe 元素互扩散, 复合板界面处均会形成界面层且厚度随乳化炸药含量增多而减小。界面层由少量的 β -Ti、TiFe 及 TiFe₂ 脆性金属间化合物构成。界面层厚度越大, 复合板的剪切强度越小。但界面层厚度与复合板剪切性能的数值关系模型有待建立。

3) 下一步可以将本试验中确定的炸药配方及工艺进行适当调整后用于长度 10 m 以上钛/钢复合板的制备。

参考文献

- [1] Bai Yuliang, Liu Xuefeng, Wang Wenjing, *et al.* Current status and research trends in processing and application of titanium/steel composite plate[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(1): 85-96.
(白于良, 刘雪峰, 王文静, 等. 钛/钢复合板及其制备应用研究现状与发展趋势 [J]. 工程科学学报, 2021, 43(1): 85-96.)
- [2] Marcin Szmul, Katarzyna Stan Glowinska, Mirta Janusz Skuza, *et al.* The interface zone of explosively welded titanium/steel after short term heat treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021, 52A: 1588-1595.
- [3] Yang Xiaoyu, Guo Kai, Gao Yunzhe, *et al.* Effect of carbon content on interfacial microstructure and mechanical properties of a vacuum hot-compressed bonding titanium steel composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 824: 141802-1-11.
- [4] Han Xiaomin. Investigation on the explosive welding technology and its microstructure and property of titanium-steel composite plate[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.
(韩小敏. 钛-钢复合板爆炸焊接工艺及组织与性能研究 [D]. 南京航空航天大学, 2016.)
- [5] Li Boxin. Interfacial structure and regulation of microstructure and properties in Ti/steel clad plate[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
(李博新. 钛/钢复合板界面结构及其组织性能调控 [D]. 重庆大学, 2019.)
- [6] Chai Xiyang, Shi Zhongran, Chai Feng, *et al.* Effect of heating temperature on microstructure and mechanical properties of titanium clad steel by hot roll bonding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(8): 2701-2710.
(柴希阳, 师仲然, 柴锋, 等. 加热温度对轧制钛/钢复合板组织与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(8): 2701-2710.)
- [7] Luo Zong'an, Yang Dehan, Xie Guangming, *et al.* Production process and performance of titanium-steel vacuum roll-cladding plates[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(2): 213-220.
(骆宗安, 杨德翰, 谢广明, 等. 真空制坯热轧钛/钢复合板工艺及性能 [J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(2): 213-220.)
- [8] Kumar R R, Gupta R K, Sarkar A, *et al.* Vacuum diffusion bonding of alpha-titanium alloy to stainless steel for aerospace applications: Interfacial microstructure and mechanical characteristics[J]. Materials Characterization, 2022, 183: 111607-111607.
- [9] Kundu S, Sam S, Mishra B, *et al.* Diffusion bonding of microduplex stainless steel and Ti alloy with and without interlayer: interface microstructure and strength properties[J]. Metall Mater Trans A, 2014, 45(1): 317.
- [10] Xu Zhefeng. Research progress of titanium steel composite plate prepared by hot pressing diffusion method[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(10): 14-17.
(许哲峰. 热压扩散法制备钛钢复合板的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 14-17.)
- [11] Wu Jiangtao, Wang Hunian, Wang Yunlong, *et al.* Research on relationship between shearing strength and interface wave amplitude ration of titanium clad plate[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(1): 12-13.
(吴江涛, 王虎年, 王云龙, 等. 钛/钢爆炸复合板界面波幅比与剪切强度关系研究 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(1): 12-13.)