ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ PHYSICAL SCIENCE OF MATERIALS

PACS: 68.43.-h





Изменение площади и состава поверхности кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом воздействии

Р. Ю. Кармокова, А. М. Кармоков, О. А. Молоканов, Р. М. Калмыков, 3. Х. Гучаева

Проведен расчет общей площади поверхности жидкого алюминия от среднего радиуса кавитационных пузырьков при различных значениях индекса кавитации. При этом установлено, что общая площадь поверхности увеличивается с уменьшением радиуса кавитационных пузырьков, и при определенных параметрах может достигать 0,4 м². Оценено суммарное количество атомов на поверхности кавитационных пузырьков от радиуса в 1 см³ жидкого алюминия. Также проведен подсчет количества примесных атомов как для каждой примеси в отдельности, так и их общего количества на поверхности кавитационных пузырьков в зависимости от их радиуса для жидкого алюминия марки A4N6 (содержание алюминия 99,996 %) объемом 1 см³. Например, при индексе кавитации равном 0,3 и радиусе кавитационных пузырьков 10 мкм количество атомов на поверхности составляет $\sim 10^{20}$ ат/см², а суммарное количество примесных атомов достигает $\sim 10^{16}$ ат/см². Проведен термодинамический расчет состава межфазного слоя и выявлено, что поверхностно-активными примесями для алюминия являются кремний, магний и цинк. Представлены временные зависимости усредненного коэффициента диффузии для водорода и магния в жидком алюминии при различных частотах акустического воздействия на расплав и индексах кавитации. Показано, что усредненный коэффициент диффузии растет с увеличением индекса кавитации.

Ключевые слова: акустическое воздействие, кавитационные пузырьки, примесные атомы, сегрегация, индекс кавитации, алюминий, расплав, поверхностный слой, межфазный слой, коэффициент диффузии, магний, водород.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-1-74-81

Введение

В результате акустического воздействия на жидкость, происходит ее интенсивное перемешивание и при определенных значениях

Кармокова Рита Юрьевна, старший преподаватель, к.ф.-м.н.

E-mail: karrit@mail.ru

Молоканов Олег Артемович, научный руководитель кафедры, к.т.н.

частоты и амплитуды колебания образуются кавитационные пузырьки [1, 2]. Размеры кавитационных пузырьков также зависят от физических свойств расплава, таких как плотность, вязкость и поверхностное натяже-

Кабардино-Балкарский государственный университет им X. М. Бербекова.

Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Статья поступила в редакцию 25.10.2023 Принята к публикации 16.11.2023 Шифр научной специальности: 1.3.5.

Кармоков Ахмед Мацевич, д.ф.-м.н., профессор.

Калмыков Рустам Мухамедович, к.ф.-м.н., доцент. E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Гучаева Зера Хамидбиевна, старший преподаватель.

[©] Кармокова Р. Ю., Кармоков А. М., Молоканов О. А., Калмыков Р. М., Гучаева З. Х., 2024

ние [3]. Для разных жидкостей эти свойства различаются и в зависимости от приложенной частоты и амплитуды колебания размеры кавитационных пузырьков могут меняться от 0,15–500 мкм.

При определенных термодинамических условиях, согласно теории физики поверхностных явлений, на поверхности жидкости и внутренней поверхности пузырьков в результате сегрегации скапливаются поверхностноактивные примеси, содержащиеся в расплаве алюминия. Увеличить количество сегрегируемой примеси возможно подбирая режимы акустической обработки, обеспечивающих максимальное образование поверхности контакта фаз [4]. В связи с этим, путем воздействия акустическими волнами мы можем изобщую менить площадь поверхности жидкости $S = S_n + S_k$, где S_n и S_k – площади поверхности жидкого алюминия без акустического воздействия и суммарная площадь поверхностей пузырьков, соответственно.

В настоящей работе проведена оценка S_n и S_k и изменения суммарного количества атомов, адсорбирующихся на поверхность жидкого алюминия при различных значениях среднего радиуса пузырьков и индекса кавитации $K = \Delta V/V$, где ΔV и V суммарный объем кавитационных пузырьков и общий объем кавитируемой области, соответственно [5].

Учитывая, что количество пузырьков *n* со средним радиусом *r* определяется соотношением $n = S_k / (4\pi r^2) = 3\Delta V / (4\pi r^3)$, суммарная внутренняя поверхность кавитационных пузырьков *S_k* со средним радиусом *r* и индексом кавитации *K* определяется соотношением

$$S_k = 3\frac{VK}{r}.$$
 (1)

Тогда суммарная площадь поверхности с учетом площади поверхности грани куба будет равна

$$S(K,r) = S_n + 3\frac{VK}{r}.$$
 (2)

На рисунке 1 представлена зависимость суммарной площади от среднего радиуса кавитационных пузырьков при значениях индекса кавитации 0,1; 0,2 и 0,3. При расчетах радиусы пузырьков брали в соответствии с экспериментально полученными значениями для различных жидкостей. Как видно из рисунка при значениях радиуса от 0,3 до 800 мкм общая площадь поверхности возрастает больше чем на 3 порядка величины.



Рис. 1. Зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от среднего радиуса кавитационных пузырьков при значениях индекса кавитации К: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3

На рисунке 2 представлена зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков S(K, r) для использованных в наших экспериментах частот. В расчетах так же использованы значения радиусов кавитационных пузырьков, получаемых в наших экспериментах при облучении расплава алюминия частотами 1–20 кГц [6]. Из рисунка видно, что чем меньше средний радиус пузырьков, тем больше общая площадь поверхности, и при объеме жидкости в 1 см³ она достигает 0,4 м².



Рис. 2. Зависимость общей площади поверхности жидкого алюминия от значения индекса кавитации и радиуса пузырьков для использованных в [6] частот

В одном кубическом сантиметре чистого алюминия содержится $N_{Al} = 6,02 \times 10^{22}$ атомов, а на поверхности одной грани куба размещается $N_n = 1,536 \times 10^{15}$ атомов. Тогда общее число атомов на суммарной поверхности пузырьков и площади поверхности одной грани куба будет составлять

$$N = N_n + N_k = 1,536 \times 10^{15} S(K,r) / 1 \text{cm}^2 / =$$

= 1,536 × 10¹⁵ × $\left(S_n + 3 \frac{VK}{r} \right) / 1 \text{ cm}^2$. (3)

На рисунке 3 представлена зависимость суммарного числа атомов на поверхности кавитационных пузырьков от радиуса в 1 см³ жидкого алюминия. Из рисунка видно, что при малых радиусах кавитационных пузырьков и больших индексах кавитации (K = 0,3) суммарное количество атомов алюминия может достигнуть ~10²⁰ частиц.



Рис. 3. Зависимость суммарного числа атомов на поверхности кавитационных пузырьков от радиуса в 1 см³ жидкого алюминия при значениях индекса кавитации К: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3

На рисунке 4 представлена зависимость количества атомов алюминия на поверхности кавитационных пузырьков от индекса кавитации и радиуса пузырька в 1 см³ жидкого алюминия, рассчитанные с учетом параметров излучателя акустического воздействия, использованного нами в экспериментах.



Рис. 4. Зависимость количества атомов алюминия на поверхности кавитационных пузырьков от индекса кавитации и радиуса пузырька в 1 см³ жидкого алюминия

В результате сегрегации поверхностноактивных примесей, содержащиеся в алюминии могут адсорбироваться на такую развитую поверхность и вывести из объема жидкости. Термодинамические расчёты составов, адсорбированных примесей на поверхность жидкого алюминия проводились по уравнению

$$x_i^{\sigma} = x_i \exp\left(\frac{\left(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}\right)\omega_{0i}}{RT}\right)$$
(4)

где x_i – количество примеси в объеме; σ_{0j} – поверхностное натяжение основного компонента; σ_{0i} – поверхностное натяжение примеси; ω_{0i} – площадь поверхности примеси на 1 моль межфазного слоя (удельная молярная поверхность). Это уравнение справедливо для предельно разбавленных растворов [7]. Результаты расчета представлены в таблице.

Как видно из таблицы, из примесей, содержащихся в расплаве алюминия, поверхностно-активными являются только Si, Mg и Zn. Эти поверхностно-активные примеси сегрегируют на поверхность жидкого алюминия, причем их содержание на поверхности превышает объемного на 45–70 ат.%.

Таблица

Алюминий и его примеси	Условия проведения экспериментов для определения σ [8]		ω_{0i} , $10^4 \cdot 2^{2/100}$	x_i	x_i^{σ}
	<i>T</i> , °C	σ, мН/м	10 м/моль		·
Al	660–1550	930			
Fe	1534	1800	1,573	2×10^{-7}	3,852×10 ⁻⁸
Si	1410-1800	735	2,105	1×10^{-6}	1,639×10 ⁻⁶
Mg	700–900	560	2,08	5×10^{-7}	1,262×10 ⁻⁶
Cu	1083-1200	1360	1,601	5×10 ⁻⁷	2,184×10 ⁻⁷
Ti	1668	1410	2,067	3×10 ⁻⁷	9,091×10 ⁻⁸
Zn	450	770	1,936	1×10^{-7}	1,452×10 ⁻⁷
Mn	1200-1500	1219	3,374	1×10^{-7}	3,093×10 ⁻⁸
Cr	1830	1540	1,585	1×10^{-7}	3,123×10 ⁻⁸

Расчетные значения состава поверхностного слоя и молярного поверхностного слоя чистого *i*-го компонента для примесей в алюминии особой чистоты

Используя данные таблицы, построены зависимости от радиуса кавитационных пузырьков при различных значениях индекса кавитации для количества атомов примеси $N_i(r)$ (рис. 5) и для их суммарного содержания $N_i(r)$ (рис. 6). В расчетах количества атомов примесей в (3) учитывалось содержание примеси в исходном алюминии

$$N_i(r) = x_i^{\sigma} \times 1,536 \times 10^{15} \times \left(S_n + 3\frac{VK}{r}\right) / 1 \text{ cm}^2.$$
(5)



Рис. 5. Зависимость количества атомов примеси на поверхности кавитационных пузырьков от их радиуса в 1 см³ алюминия: 1 – Cr и Mg; 2 – Fe; 3 – Ti; 4 – Zn; 5 – Cu; 6 – Mg; 7 – Si

Из рисунка 5 видно, что число атомов каждой примеси меняется от $\sim 10^{13}$ до $\sim 10^{16}$, т. е. с увеличением радиуса кавитационных

пузырьков количество атомов примеси снижается. Также легко заметить, что наибольшее суммарное количество атомов примеси соответствует минимальному размеру радиуса кавитационных пузырьков и наибольшему индексу кавитации K = 0,3 (рис. 6) и составляет ~10¹⁶.



Рис. 6. Зависимость суммарного количества атомов примеси от радиуса в 1 см³ алюминия при значениях индекса кавитации K: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3

Таким образом, в результате воздействия на расплав алюминия акустических волн, на свободной поверхности кавитационных пузырьков скапливаются поверхностноактивные примеси, которые могут быть удалены из расплава путем введения в расплав адсорбентов или газов, которые могут образовать химические соединения и шлаки с этими примесями.

Параметры диффузии примеси в расплаве алюминия

В работе [9] рассматривалось влияние ультразвука на жидкую гетерогенную систему. Авторы отмечают, что такое воздействие оказывает влияние на процесс переноса вещества, как в объеме жидкости, так и в диффузионном слое. При этом диффузионные процессы зависят от параметров звукового поля и самой Распространение жидкости. акустических волн в жидкости всегда сопровождается конвективным движением среды, акустическим ветром, аналогичным принудительной конвекции жидкости, создаваемой при протекании раствора. Установившееся диффузионное равновесие, следовательно, может быть изменено с помощью перемешивания раствора или его озвучивания. В результате этого толщина пограничного диффузионного слоя б уменьшается, а скорость транспортировки вещества (равная $\beta_c = D_l / \delta$, где $D_l - \kappa o \Rightarrow \phi \phi$ ициент диффузии в жидкости) через этот слой увеличивается.

Коэффициенты диффузии в жидком расплаве и в газовой среде внутри кавитационных пузырьков отличаются. В процессе воздействия звуковых колебаний на жидкость образующиеся кавитационные пузырьки периодически расширяются и сжимаются с частотой колебания излучателя. В процессе расширения происходит коагуляция пузырьков, в результате чего они увеличиваются в размере, а при сжатии они диспергируются и схлопываются. При этом диффузионные процессы в газах внутри пузырька, и в жидкости интенсифицируются [10–13].

В работе [14] группа тех же авторов отметила несколько условий, стимулирующих диффузионные процессы при ультразвуковом воздействии на жидкий металл:

 – формирование капиллярных волн на границе раздела жидкой и газовой фаз;

 наличие межфазной границы на пути примеси из жидкой фазы в газовую среду;

 установление в жидкой и газовых фазах конечного градиента концентрации примеси.

Рассмотрение частного случая феноменологической модели, описанной авторами, дает возможность определить зависимость эквивалентного коэффициента диффузии в жидкой фазе от параметров воздействия ультразвука. Для решения данной задачи авторы принимают ют некоторые допущения:

 – диффузия внутри пузырька протекает мгновенно, то есть наблюдается резкое повышение концентрации примеси (скорость диффузии в газах высокая);

 жидкая фаза является абсорбентом и принимается линейно – вязкой, то есть ньютоновской;

 процессы коалисценции и дробления пузырьков определяют их количество в жидкой фазе.

Подмодель основана на усредненных уравнениях диффузии поглощаемого газа в жидкой фазе с учетом наличия кавитационных пузырьков, представленных в работах [15, 16]. Поскольку объемное содержание пузырьков зависит от времени t (из-за расширения и схлопывания пузырьков), эквивалентный коэффициент диффузии усредняется не только по объему, но и за период колебаний T и определяется следующим образом [17]:

$$D = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \frac{D_0}{1 - K} dt.$$
 (6)

По уравнению (6) авторами проведены расчеты временной зависимости усредненного коэффициента диффузии примеси водорода и магния в расплаве алюминия при различных частотах f и индексах кавитации K [18]. При этом расплав алюминия принимается нами приближенно линейно-вязким. Коэффициент диффузии водорода в расплаве алюминия нами принят равным 1×10^{-3} см²/с, а для магния – 7,54×10⁻⁵ см²/с [19]. Результаты расчетов представлены на рисунке 7.



Рис. 7. Зависимость усредненного (эффективного) коэффициента диффузии от индекса кавитации для примесей: 1 – водорода и 2 – магния

Коэффициент диффузии зависит от индекса кавитации, но не зависит в явном виде, от частоты колебания акустических волн, хотя сам индекс кавитации зависит от частоты. Расчеты показывают, что с возрастанием индекса кавитации возрастают усредненные (эффективные) коэффициенты диффузии примесей водорода и магния в алюминии. Для примеси водорода при K = 0,35 коэффициент диффузии возрастает в 1,538 раза, а для примеси магния – в 1,333 раза. Эти результаты показывают, что влияние акустических волн на коэффициент диффузии примеси в растворе без воздействия акустических волн.

Заключение

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что в результате воздействия акустических волн происходит интенсификация диффузионных процессов примесей в растворе жидкого алюминия, что может быть применено совместно с сегрегацией примесей на внутренней поверхности кавитационных пузырьков для рафинирования жидких металлов, в частности алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кундас С. П., Ланин В. Л., Тявловский М. Д. и др. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. В 2 т. Т. 1. – Минск: Бестпринт, 2002.

2. Кармокова Р. Ю., Молоканов О. А., Кармоков М. М., Кармоков А. М., Жекамухов З. А. Материалы XII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2021. С. 242–248.

3. Хмелев В. Н., Голых Р. Н., Хмелев С. С. и др. / Вести высших учебных заведений Черноземья. 2010. № 4 (22). С. 58.

4. Голых Р. Н., Шакура В. А., Ильченко Е. В. / Материалы IX всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – Бийск, 2016. С. 19–22.

5. Физика и техника мощного ультразвука. Мощные ультразвуковые поля / под ред. проф. Розенберга Л. Д. – М.: Наука, 1968. С. 224.

6. Кармокова Р. Ю., Рехвиашвили С. Ш., Кармоков А. М. / Физика и химия обработки материалов. 2012. № 5. С. 20.

7. *Бжихатлов К. Ч.* Поверхностная сегрегация и ее влияние на некоторые свойства нанослоев на поверхности твердых растворов меди с марганцем, германием и алюминием, дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Нальчик: КБГУ, 2017.

8. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двух-компонентные системы): Справочник. – М.: Металлургия, 1981.

9. Хмелев В. Н., Голых Р. Н., Боброва Г. А., Шалунов А. В., Шакура В. А., Педдер В. В. / 20 Международная конференция-семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2019. – Новосибирск, 2019. С. 231–234.

10. *Архангельский М. Е.* / Успехи физических наук. 1967. Т. 2. Вып. 2. С. 181.

11. Богуславский Ю. А. / Акустический журнал. 1967. Т. 13. Вып. 1. С. 23.

12. Левковский Ю. Л. / Акустический журнал. 1968. Т. 14. Вып. 4. С. 561.

13. Ilkovich D. / J. Chem. Phys. 1938. Vol. 35. P. 129.

14. Хмелев В. Н., Голых Р. Н., Боброва Г. А., Шалунов А. В, Хмелев М. В. / Материалы XII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях 2017». – Бийск, 2017. С. 178–183.

15. Wang C. Y., Beckermann C. / Metallurgical transaction. 1993. № 24 (12). P. 2787.

16. *Ляшенко Ю. А.* / Успехи физических методов. 2003. Т. 4. С. 81.

17. Голых Р. Н. Повышение эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на химикотехнологические процессы в гетерогенных системах с несущей высоковязкой или неньютоновской жидкой фазой, дисс. ... канд. техн. наук. – Бийск: АлтГТУ, 2014.

18. Кармокова Р. Ю. Кармоков А. М., Молоканов О. А., Кармоков М. М. / Материалы XII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2021. С. 358–363.

19. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братовский А. М. и др. Физические величины: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991.

PACS: 68.43.-h

Changes in the area and composition of the surface of cavitation bubbles in liquid aluminum under acoustic influence

R. Yu. Karmokova, A. M. Karmokov, O. A. Molokanov, R. M. Kalmykov and Z. Kh. Guchayeva

> Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University 173 Chernyshevsky st., Nalchik, 360004, Russia

> > Received 25.10.2023; accepted 16.11.2023

Total surface area of liquid aluminium is calculated from average radius of cavitation bubbles at different cavitation index values. At the same time, it was found that the total surface area increases with a decrease in the radius of cavitation bubbles, and at certain parameters it can reach 0.4 m². The total number of atoms on the surface of cavitation bubbles from the radius of 1 cm³ of liquid aluminum was estimated. The number of impurity atoms was also calculated for each impurity separately and their total amount on the surface of cavitation bubbles depending on their radius for liquid aluminum of grade A4N6 (aluminum content 99.996 %) with a volume of 1 cm³. For example, with a cavitation index of 0.3 and a radius of cavitation bubbles of 10 µm, the number of atoms on the surface is ~ 10²⁰ at/cm², and the total number of impurity atoms reaches ~ 10¹⁶ at/cm². Thermodynamic calculation of interfacial layer composition was carried out and it was revealed that surface-active impurities for aluminium are silicon, magnesium and zinc. Time dependencies of average diffusion coefficient for hydrogen and magnesium in liquid aluminium at different frequencies of acoustic impact on melt and indices of cavitation are presented. The average diffusion coefficient is shown to increase with increasing cavitation index.

Keywords: acoustic influence, cavitation bubbles, impurity atoms, segregation, cavitation index, aluminium, melt, surface layer, interfacial layer, diffusion coefficient, magnesium, hydrogen.

REFERENCES

1. Kundas S. P., Lanin V. L., Tyavlovskij M. D. et al., Ultrasonic processes in the production of electronic products, vol. 1, Minsk, Bestprint, 2002.

2. Karmokova R. Yu., Molokanov O. A., Karmokov M. M., Karmokov A. M. and Zhekamukhov Z. A. Proceedings of the XII International Scientific and Technical Conference "Micro- and Nanotechnologies in Electronics". Nalchik, 2021, pp. 242–248.

3. Khmelev V. N., Golykh R. N., Khmelev S. S. et al., News of higher educational institutions of the Chernozem region **4** (22), 58 (2010) [in Russian].

4. Golykh R. N., Shakura V. A. and Ilchenko E. V. Materials of the IX All-Russian scientific and practical conference of students, graduate students and young scientists with international participation. Technologies and equipment for the chemical, biotechnological and food industries. Biysk, 2016, pp. 19–22.

5. Physics and technology of powerful ultrasound. Powerful ultrasonic fields, ed. prof. L. D. Rosenberg. Moscow, Nauka, 1968.

6. Karmokova R. Yu., Rekhviashvili S. Sh. and Karmokov A. M., Fizika i khimiya obrabotki materialov. Physics and Chemistry of Materials Treatment. **5**, 20 (2012) [in Russian].

7. Bzhikhatlov K. Ch. Surface segregation and its influence on some properties of nanolayers on the surface of solid solutions of copper with manganese, germanium and aluminum. Diss. Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Nalchik, KBSU, 2017.

8. Nizhenko V. I. and Floka L. I., Surface tension of liquid metals and alloys (one- and two-component systems). Directory. Moscow, Metallurgy, 1981.

9. Khmelev V. N., Golykh R. N., Bobrova G. A., Shalunov A. V., Shakura V. A. and Pedder V. V. 20 Inter-

national conference – seminar of young specialists in microand nanotechnologies and electronic devices EDM' 2019. Novosibirsk, 2019, pp. 231–234.

10. Arkhangelsky M. E., Uspekhi fizicheskikh nauk **2** (2), 181 (1967) [in Russian].

11. Boguslavsky Yu. A., Akusticheskiy zhurnal **13** (1), 23 (1967) [in Russian].

12. Levkovsky Yu. L., Akusticheskiy zhurnal **14** (4) 561 (1968) [in Russian].

13. Ilkovich D., J. Chem. Phys. 35, 129 (1938).

14. Khmelev V. N., Golykh R. N., Bobrova G. A., Shalunov A. V. and Khmelev M. V. Materials of the XII All-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists with international participation "Measurements, automation and modeling in industry and scientific research 2017". Biysk, 2017, pp. 178–183. 15. Wang C. Y. and Beckermann C., Metallurgical transaction. **24** (12), 2787 (1993).

16. Lyashenko Yu. A., Uspekhi fizicheskikh metodov 4, 81 (2003) [in Russian].

17. Golykh R. N. Increasing the efficiency of ultrasonic cavitation effects on chemical technological processes in heterogeneous systems with a carrier high-viscosity or non-Newtonian liquid phase, Diss. Candidate of Technical Sciences, Biysk, AltSTU, 2014.

18. Karmokova R. Yu., Karmokov A. M., Molokanov O. A. and Karmokov M. M. Materials of the XII international scientific and technical conference "Microand nanotechnologies in electronics". Nalchik, 2021, pp. 358–363.

19. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratovsky A. M. et al. Physical quantities: Handbook, Moscow, Energoatomizdat, 1991.