

# 物理蒸鍍 Ni-Al 鍍膜與高速火焰融射 MCrAlY 塗層之 抗熱循環氧化性比較

張景棠、葉建弦、何主亮\*、陳克昌

## Comparison of Thermal Cyclic Oxidation of the PVD Ni-Al and HVOF-MCrAlY Coatings

J. T. Chang, C. H. Yeh, J. L. He\*, and K. C. Chen

### 摘 要

在高溫渦輪引擎與發電機組的葉片及燃燒室中，熱融射 MCrAlY 介層與 YSZ 絕熱面層是目前最常採用的保護及維修方式。在新一代的面層研究開發中，採用 EB-PVD 技術所製作 YSZ 絕熱面層，已被證實可提供較熱融射 YSZ 絕熱面層更長的使用壽命。另一方面，在新一代介層的研究開發中，以 CVD 鋁化製程製備出的 PtAl 或 NiAl 介層亦有較熱融射 MCrAlY 介層為強的抗高溫氧化性與附著性。因此，若能開發出以 PVD 製程所製備的介層材料，就能與 PVD 絕熱面層製程相整合，既避免 CVD 製程的環保問題，同時又有較融射製程為佳的複雜尺寸工件的處理能力與鍍層厚度及表面粗度控制。

本研究乃以陰極電弧放電離子被覆技術在 Inconel 600 基材上被覆 Ni-Al 鍍層，與目前常用的高速火焰融射 CoCrAlY 塗層同時進行 1100°C 高溫循環氧化試驗，比較二者的抗高溫循環氧化性。研究結果顯示：使用  $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$  及  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  三種靶材分別得到富鋁成份的  $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$ 、 $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$  以及  $\text{Ni}_{53}\text{Al}_{47}$  的鍍膜。在 1100°C 熱循環氧化測試下，由於富鋁的 Ni-Al 鍍膜表面能快速生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層以阻止內部持續氧化，因而有較 CoCrAlY 塗層為低的氧化重量增加率。

關鍵詞：鎳鋁介金屬鍍膜；高溫循環氧化；介層。

### ABSTRACT

Thermal Sprayed-YSZ/MCrAlY TBC systems are the currently used technology to the high-temperature enhancement of turbine blades and combustion chambers in nowadays turbine engines and power generation industries. Since the long service life of EB-PVD TBCs have been proved, and on the other hand, the CVD (Pt, Ni)Al bondcoat also have shown their higher high-temperature oxidation resistance and more adherent on substrate, the development of whole PVD-YSZ/bondcoat in a single cycle coating run is attractive.

A PVD process - Cathodic arc plasma ion plating was used to deposited Ni-Al films on Inconel 600 substrate. The oxidation behavior of PVD Ni-Al coating and the thermal sprayed CoCrAlY coatings were revealed and compared in 1100°C cyclic thermal oxidation test. Experimental results show that films with different composition  $Ni_{62}Al_{38}$ ,  $Ni_{63}Al_{37}$  and  $Ni_{69}Al_{31}$  could be obtained when using  $Ni_{52}Al_{48}$ ,  $Ni_{60}Al_{40}$  and  $Ni_{70}Al_{30}$  target, respectively. During the 1100°C cyclic thermal oxidation test, the aluminum-rich Ni-Al films were beneficial to form an  $Al_2O_3$  layer on the surface and stop oxidation rapidly and caused the lower oxidation mass change than CoCrAlY coating.

Keywords: Ni-Al intermetallic coatings; Thermal cycle oxidation; Bondcoat.

## 一、前言

由於 Ni-Al 介金屬含有高量鋁元素能在表面生成緻密的氧化鋁表層，使其具有抗高溫氧化特性，因此被視為未來取代超合金的材料，是因其機械性質與高溫氧化特性被廣泛的研究與改良<sup>[1-12]</sup>。然而 Ni-Al 合金塊材的製造與加工十分困難且昂貴，限制了其應用發展。

若能將藉由表面工程將 Ni-Al 介金屬材料被覆或化合在適當的基材上，就能使基材在保有原機械性能的情況下，同時具備抗高溫氧化性。目前嘗試 Ni-Al 鍍膜製備方式有化學氣相沉積方式 (Chemical vapor deposition, CVD) 的擴散鋁化法 (Aluminizing)<sup>[13-16]</sup>，與物理氣相沉積方式 (Physical vapor deposition, PVD) 的熱融射製程 (Thermal Spraying)<sup>[17-20]</sup>、濺鍍法 (Sputtering)<sup>[21-24]</sup>，以及本研究室之前所嘗試的陰極電弧放電離子被覆法 (Cathodic arc plasma ion plating)<sup>[25,26]</sup>。

自電子束物理氣相沉積 (Electron beam vapor deposition, EB-PVD) 絕熱 YSZ 層技術被開發，並證實能大幅提高發動機葉片使用壽命後<sup>[27-29]</sup>，各界競相研究改良 PVD-YSZ 絕熱層製程，同時不斷研發適合與 PVD-YSZ 絕熱層相配合的介層材料與製程，以進一步提昇整體絕熱層壽命<sup>[17-24, 30]</sup>，並建立 PVD-MCrAlY 介層技術，以簡化整體絕熱層製程於單一爐次中<sup>[31-35]</sup>。然 Ni-Al 介金屬的抗高溫氧化溫度上限高於 MCrAlY，因此以介金屬介層取代 MCrAlY 更能提昇絕熱層的壽命，因此，本研究以陰極電弧放電離子被覆技術在 Inconel 600 基材上被

覆 Ni-Al 鍍層，與商業化的高速火焰融射 CoCrAlY 塗層同時進行 1100°C 高溫循環氧化試驗，比較二者的高溫循環氧化行為。

## 二、實驗方法

研究中所使用的基材為 Inconel 600 鎳基超合金，試片尺寸為 2 × 2 × 0.3 cm。每一基材都在角落鑽孔以便熱循環測試懸掛用。並分別在其表面以 PVD 製程被覆 Ni-Al 鍍層，與使用高速火焰融射技術 (High velocity oxy-fuel spraying, HVOF) 融射 CoCrAlY 塗層。

PVD 沉積 Ni-Al 鍍膜所使用的陰極電弧放電離子被覆技術，是倚靠電弧放電原理，將靶材表面蒸發並離子化，藉著對基材施以負偏壓，吸引靶材離子沉積在基材表面形成鍍膜。設備如圖1所示。試片頂面以 0.3 μm  $Al_2O_3$  粉末拋光後洗淨。Ni-Al 鍍層則被覆在試片頂面。被覆過程先進行 20 min 的氬離子轟擊，以清潔與預熱基材，接著引發電弧進行 Ni-Al 離子轟擊 5 min，此一階段之作用在於藉助較高的基材偏壓 -750 V，使初期成長的鍍膜與基材之間有效結合，增加鍍膜附著性。跟著降低基材偏壓至 -100 V，進行 Ni-Al 鍍膜被覆 60 min。研究中採用三種不同原子百分比的  $Ni_{52}Al_{48}$ 、 $Ni_{60}Al_{40}$ 、 $Ni_{70}Al_{30}$  合金靶材，來製備不同成份的 Ni-Al 鍍膜，可與之前採用的  $Ni_{30}Al_{70}$  靶材所得鍍膜<sup>[26]</sup> 做一比較。Ni-Al 鍍膜各項被覆參數列於表 1。研究中採用電流脈衝式電弧電源供應器，以使陰極靶面的弧點運動更穩定<sup>[36]</sup>。

HVOF CoCrAlY 塗層則是委託工業技術研究院工業材料研究所製作，試片表面經過噴砂粗化，以增加塗層附著性，塗層厚度約為120~130  $\mu\text{m}$ 。

熱循環氧化測試則在 1100 $^{\circ}\text{C}$  下開放的大氣中進行。選用 1100 $^{\circ}\text{C}$  的主要目的則是因應實際操作溫度範圍。熱循環氧化測試設備的示意圖及試驗條件分別如圖 2 (a) 及 (b) 所示。在每 50 次循環之後測量其單位面積的重量變化。利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 觀察試片熱循環前後的表面形態，X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) 鑑定熱循環前後鍍膜結構的變化及試片的氧化層晶體結構，輝光放電激發光譜分析儀 (Glow-discharge optical emission spectrometer, GDOES) 分析熱循環前後試片表面元素組成及其縱深分佈狀況。

### 三、結果與討論

#### 1. Ni-Al 鍍膜成份組織隨靶材成份的變化

從圖 3 使用 CAP 以三種靶材所獲致的不同 Ni-Al 鍍膜之 GDOES 組成縱深分析，使用  $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$  及  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  三種靶材分別得到成份  $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$ 、 $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$  及  $\text{Ni}_{53}\text{Al}_{47}$  的鍍膜，在以下的敘述中分別編號為試片 A、B、C，所得鍍膜厚度分別為 1.8  $\mu\text{m}$ 、2.0  $\mu\text{m}$  及 2.2  $\mu\text{m}$ ，雖然所採用的靶材成份為富鎳組成，但是得出的鍍膜鋁含量均高於靶材，鍍膜的鎳含量與厚度均隨靶材鎳含量增加而增加。這種現象的成因相當複雜，推測可能是靶材中的鎳元素有較鋁元素高的離化效率，因此空間中能被基材偏壓吸引的離子以鎳離子為主，所以靶材鎳含量越高，釋放出的離子量越多，因此可得到較厚的鍍膜。然而鎳原子在基材上的吸著性較低，導致沉積成鍍膜以鋁為主，同時因為超合金受離子轟擊昇溫效率較低，造成鍍膜成長速率低於預期<sup>[26]</sup>。

從圖 4 三種不同靶組成所得鍍膜之 XRD 繞射分析結果得知，使用  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  靶材所得鍍膜具有 NiAl 相，低鎳含量的  $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$  及  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$  靶材則額外

多出  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相與成份分析結果相符。

#### 2. 熱循環氧化行為

圖 5 為施鍍 Ni-Al 鍍膜與 CoCrAlY 塗層試片經 1100 $^{\circ}\text{C}$  熱循環氧化測試的重量損失變化。從圖上可以看出，未經被覆的 Inconel 600 基材在最初幾個熱循環時快速氧化，經過 50 次熱循環後，重量開始減少，表示表面氧化層有剝落的情況。被覆 CoCrAlY 試片，由於塗層表面粗糙，表面積大，因此初期氧化重量增加大，同時重量持續隨著熱循環次數增加而增加，但增加速率逐漸減緩，一是因為表面氧化層增厚阻止塗層持續氧化，另一方面則是因為塗層是由顆粒堆疊而成的，當氧原子擴散進入顆粒界面造成界面氧化後，如同圖 6 中圓球狀顆粒與米粒狀氧化物，這些顆粒與氧化物就會脫落，當表面顆粒與氧化物粉末脫落所造成的重量損失與氧化增加逐漸達到平衡後，重量變化率自然趨於減緩。表面氧化層厚度維持在 16  $\mu\text{m}$  左右。而被覆 Ni-Al 的試片具有最低的重量增加量，並且在初期氧化層形成後，重量就不再增加，達到氧化保護的效果。但是大約在 80 次循環前，使用  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  與  $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$  靶材所鍍試片已經有重量減小的情況，這表示可能發生部份鍍膜氧化層脫落與穿孔的情形。使用  $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$  靶材所鍍試片則在 100 次熱循環後開始出現重量減少的情形。

從圖 7 三種鎳鋁鍍膜與 CoCrAlY 塗層經不同次數熱循環後的 XRD 繞射圖形中可以比較出，含鋁量較高的  $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$  靶材所得鍍膜，在熱循環後有較強的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰值， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰值隨著鍍膜鋁含量的減少而降低， $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  靶材所得鍍膜開始出現部份  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石相。而 CoCrAl Y 塗層的氧化物相主要為鈷、鉻與鋁之氧化物共存相，其峰值隨氧化時間的變化並不明顯。

為進一步了解 Ni-Al 鍍膜失效的原因與探討氧化層成份與氧化深度的變化，因此對不同 Ni-Al 鍍膜經過不同次數熱循環後的縱深成份變化作分析比較，其結果如圖 8 所示。由於 Ni-Al 鍍膜相對於

CoCrAlY 較薄，在 50 次熱循環時鍍膜中的鋁原子已經擴散進入基材，因此鍍膜已經失去持續生成緻密  $Al_2O_3$  層以提供保護基材的功能，氧原子已經擴散進入基材造成區域性的氧化。例如使用  $Ni_{70}Al_{30}$  所鍍試片 C，在經過 100 次熱循環後，表層出現含有部份鎳元素的情況，這表示鍍膜太薄，鋁元素流失擴散進入基材，以致生成的  $Al_2O_3$  層厚度太薄，包覆的不夠完全，而覆蓋不全的富鎳表面開始氧化，形成 NiO 及  $NiAl_2O_4$ ，是以在圖 7 的 XRD 繞射圖形會出現  $NiAl_2O_4$  相的繞射峰。而使用  $Ni_{52}Al_{48}$  靶材所得鍍膜試片 A 由於鋁含量高，生成的  $Al_2O_3$  層較緻密完整，因此比其他兩種 Ni-Al 鍍膜有較佳的保護效果。從三種 Ni-Al 鍍膜試片來比較，氧化重量增加量隨著鍍膜鋁含量增加而增加，顯見 Ni-Al 鍍膜中的鋁含量越高，則氧化層生成速率越快，有較佳的保護效果。

從圖 9 熱循環後的試片表面觀察亦可證實 XRD 繞射圖形結果，使用  $Ni_{52}Al_{48}$  與  $Ni_{60}Al_{40}$  靶材所得鍍膜在經過 100 次的熱循環氧化後，表面完全被針狀的氧化鋁覆蓋，使用  $Ni_{70}Al_{30}$  靶材所得鍍膜的氧化物則呈現點狀與塊狀分布的  $NiAl_2O_4$  相。根據以上結果可以論定，富鋁成份的 Ni-Al 鍍膜有利於  $Al_2O_3$  層的生成，具有較佳的抗氧化效果。

高速火焰融射 CoCrAlY 塗層亦有與基材相互擴散的情況，然而塗層與基材成份比例相近，擴散的情形並不明顯，僅限於鈷與鎳的相互擴散，並不影響氧化層生長，同時因為塗層十分地厚，即使在內層發生擴散，而表面又不斷的持續氧化脫落的情況下，也能維持相當長的保護效果。因此若能改善 Ni-Al 鍍膜的製程，藉由多弧源或延長沉積時間等方式來提高鍍膜速率或增加鍍膜厚度，相信 PVD Ni-Al 鍍膜能提供較熱融射 MCrAlY 塗層更良好的抗高溫氧化保護。

#### 四、結論

本研究以陰極電弧放電離子被覆技術在 Inconel

600 基材上被覆 Ni-Al 鍍層，與高速火焰融射 CoCrAlY 塗層同時進行 1100°C 高溫循環氧化試驗的觀察與比較後發現：

1. 使用  $Ni_{52}Al_{48}$ 、 $Ni_{60}Al_{40}$  及  $Ni_{70}Al_{30}$  三種靶材分別得到富鋁成份的  $Ni_{35}Al_{65}$ 、 $Ni_{40}Al_{60}$  鍍膜以及  $Ni_{53}Al_{47}$  的鍍膜。在 1100°C 熱循環氧化測試下，由於富鋁的 Ni-Al 鍍膜表面能快速生成  $Al_2O_3$  層以阻止內部持續氧化，有較佳的保護效果。
2. Ni-Al 鍍膜雖然有較 CoCrAlY 塗層為低的重量增加率，具有較佳的氧化阻止效果，在未來應用上極具潛力，但是由於本研究中沉積的 Ni-Al 鍍膜過薄，鍍膜的鋁元素在熱循環過程中快速流失擴散進入 Inconel 600 基材，導致鍍膜失效。相對地，由於 CoCrAlY 塗層十分地厚，雖然表層不斷地氧化脫落，仍能維持較 Ni-Al 鍍膜為長的抗氧化壽命。所以改善 Ni-Al 鍍膜的製程參數加強沉積速率是未來主要研究目標。

#### 致謝

本文作者感謝工業技術研究院工業材料研究所協助製作 HVOF 絕熱塗層。

#### 參考文獻

1. R. D. Noebe, R. R. Bowman, and M.V. Nathal, Int. Mater. Rev., 38 (1993) 193-232.
2. D. B. Miracle, Acta Metal. Mater., 41 (1993) 649-684.
3. G.W. Goward and D. H. Boone, Oxid. Met., (1971)475-495.
4. J. L. Smialek, Met. Trans. A 9 (1978) 309-320.
5. H. M. Hindam and W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1630-1635.
6. M. W. Brumm and H. J. Grabke, Corr. Sci., 33 (1992) 1677-1690.

7. M. W. Brumm and H. J. Grabke, *Corr. Sci.*, 34 (1993) 657.
8. Y. Terada, K. Ohkubo, K. Nakagawa, T. Mohri, and T. Suzuki, *Intermetallics*, 3 (1995) 347-355.
9. C. T. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 42 (1995) 77-86.
10. H. J. Grabke, *Intermetallics*, 7 (1999) 1153-1158.
11. T. Czeppe and S. Wierzbinski, *Int. J. Mech. Sci.*, 42 (2000) 1499-1518.
12. W. H. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 76 (2002) 26-37.
13. A. Chien, D. Gan, and P. Shen, *Mater. Sci. Eng. A* 206 (1996) 215-224.
14. T. Araki and S. Motojima, *Mater. Sci. Eng. B* 39 (1996) L1-L4.
15. T. Araki and S. Motojima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (1996) 1141-1144.
16. A. Katsman, A. Ginzburg, T. Werber, I. Cohen, and L. Levin, *Surf. Coat. Technol.*, 127 (2000) 220-223.
17. T.S. Hussey, M.J. Koczak, R.W. Smith, and S.R. Kalidindi, *Mater. Sci. Eng. A* 229 (1997) 137-146.
18. S. E. Hsu and I. C. Hsu, *Corr. Sci.* 41 (1999) 1431-1445.
19. J. A. Hearley, J. A. Little, and A. J. Sturgeon, *Wear*, 233-235 (1999) 328-333.
20. J. A. Hearley, J. A. Little, and A. J. Sturgeon, *Surf. Coat. Technol.*, 123 (2000) 210-218.
21. Y. Ding, Y. Zhang, D.O. Northwood, and A.T. Alpas, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 483-489.
22. D. Zhang, J. J. Moore, J. Disam, S. Thiel, and I. Dahan, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 22-27.
23. P. de Almeida, R. Schaublin, A. Almazouzi, M. Victoria, and F. Levy, *Thin Solid Films*, 368 (2000) 26-34.
24. S. L. Yang, F. H. Wang, Z. M. Sun, and S. L. Zhu, *Intermetallics*, 10 (2002) 467-471.
25. J. L. He, K. C. Chen, C. C. Chen, A. Leyland, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 158-165.
26. J. L. He, C. H. Yu, A. Leyland, A.D. Wilson, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002) 67-79.
27. F. C. Toriz, A. B. Thakker, and S. K. Gupta, *Surf. Coat. Technol.* 39-40 (1989) 161-172.
28. W. Beele, G. Marijnissen, and A. van Lieshout, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 61-67.
29. J.R. Nicholls, M.J. Deakin, and D.S. Rickerby, *Wear*, 233-235 (1999) 352-361.
30. M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan, K. McCarron, B. Barber, Y. H. Sohn, and V. K. Tolpygo, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 53-60.
31. J. Vetter, O. Knotek, and J. Brand, W. Beele, *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (1994) 27-31.
32. O. Knotek, E. Lugscheider, F. Löffler, W. Beele, and C. Barimani, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 118-122.
33. S. A. Leontiev, V. G. Kuznetsov, A. I. Rybnikov, and I.V. Burov, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 41-46.
34. A. F. Jankowski, and J. P. Hayes, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 126-131.
35. A. Matthews, S. J. Young, M. Joseph, C. Rebholz, J. M. Schneider, and S. J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 123-130.
36. M. Ellrodt and H. Mecke, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 241-245.

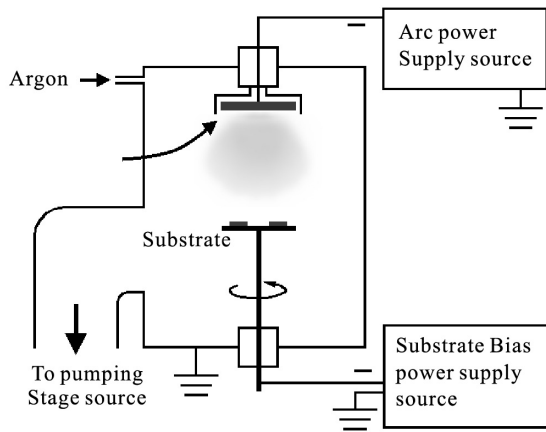
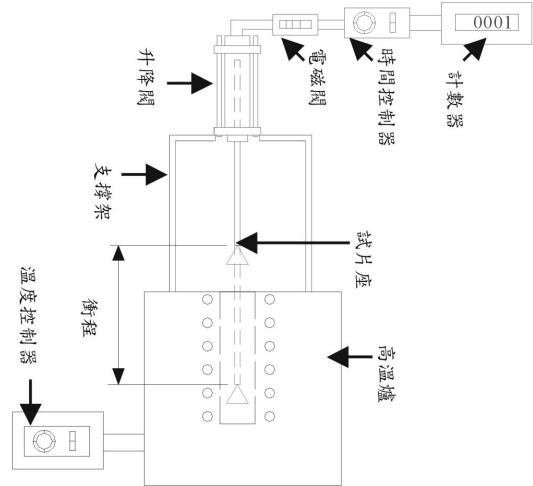
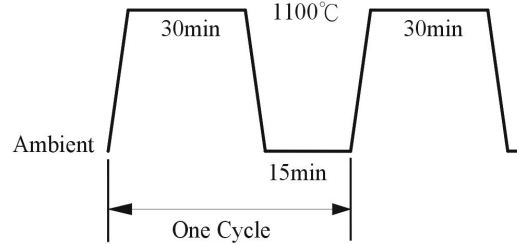


圖1. 研究中所使用之陰極電弧放電被覆設備示意圖。

Fig.1 Schematic diagram of a cathodic arc plasma ion plating system.



(a)



(b)

表1. 被覆NiAl鍍膜的各项參數

Table 1. NiAl deposition parameters used in this study

沉積參數	數值
基材	Inconel 600
陰極電壓(V)	22
脈衝陰極電流(A)	Max. 200A (20%)· Min. 50A (80%)· Average 80A
脈衝頻率(Hz)	500
沉積時間(min)	60
壓力(Pa)	1
基材偏壓(V)	-100
靶組成(at%)	Ni <sub>52</sub> Al <sub>48</sub> 、Ni <sub>60</sub> Al <sub>40</sub> 、Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>

圖2. (a) 熱循環氧化設備示意圖，(b) 熱循環氧化條件

Fig.2 (a) Cyclic thermal oxidation test rig, (b) cyclic thermal oxidation test conditions

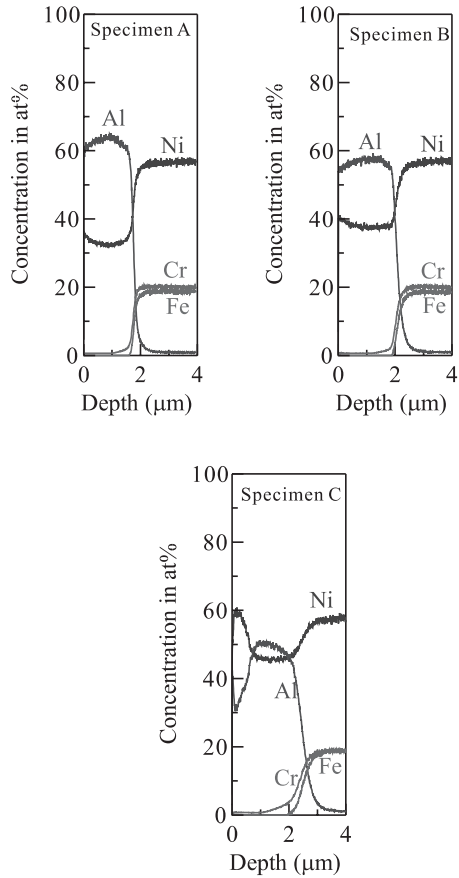


圖3. 初沉積 Ni-Al 鍍膜的元素縱深成份分析  
Fig.3 GDOES Compositional depth profile of the Ni-Al coating on Inconel 600.

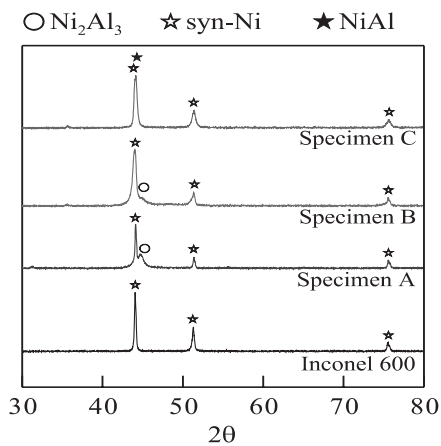


圖4. 三種靶材所得鍍膜之XRD繞射圖形  
Fig. 4 XRD patterns of the films deposited by using different target composition.

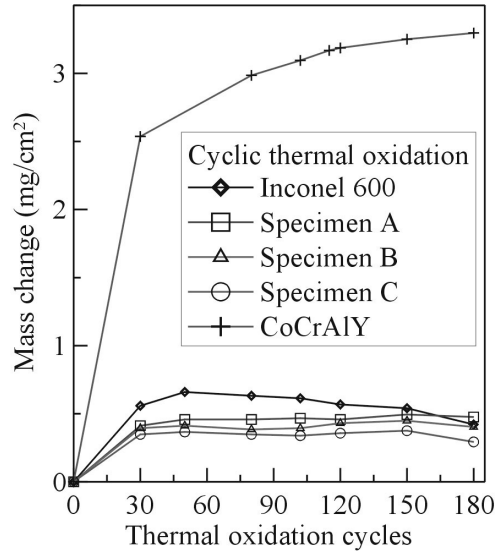


圖5. 被覆不同鍍膜的試片與未鍍 Inconel 600 基材在 1100°C 下熱循環氧化的重量變化  
Fig. 5 Mass change of coated and uncoated specimen as a function of oxidation cycles tested at 1100 °C

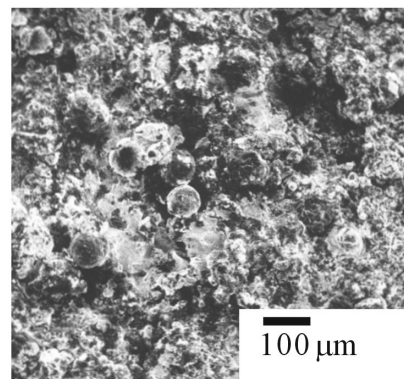


圖6. CoCrAlY 塗層經過 100 次熱循環後的表面形態  
Fig.6 Surface morphologies of HVOF-CoCrAlY coated specimens after 100 cycles thermal oxidation test.

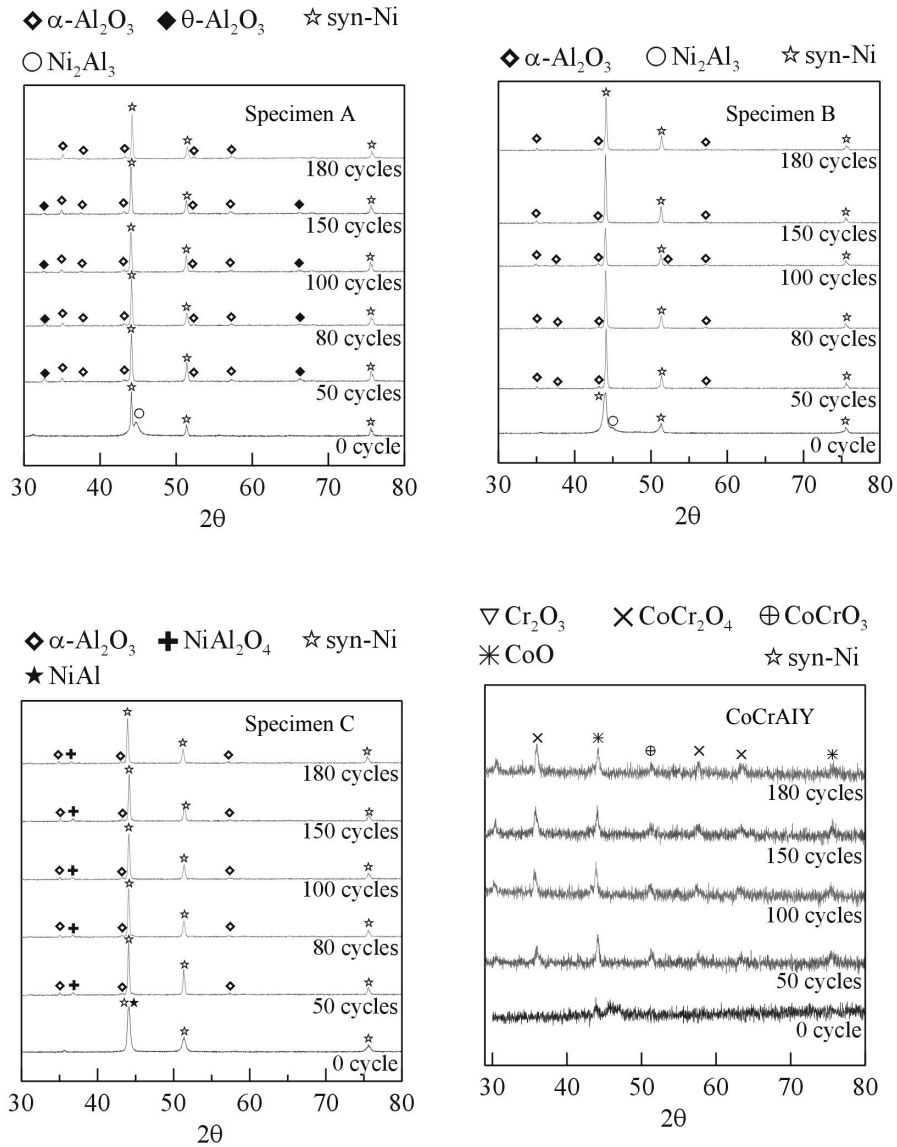


圖7. 三種 Ni-Al 鍍膜試片及 CoCrAlY 試片經過不同次數循環氧化後的 XRD 繞射圖形  
 Fig. 7 XRD patterns of Ni-Al coated specimens after different cycles thermal oxidation test.



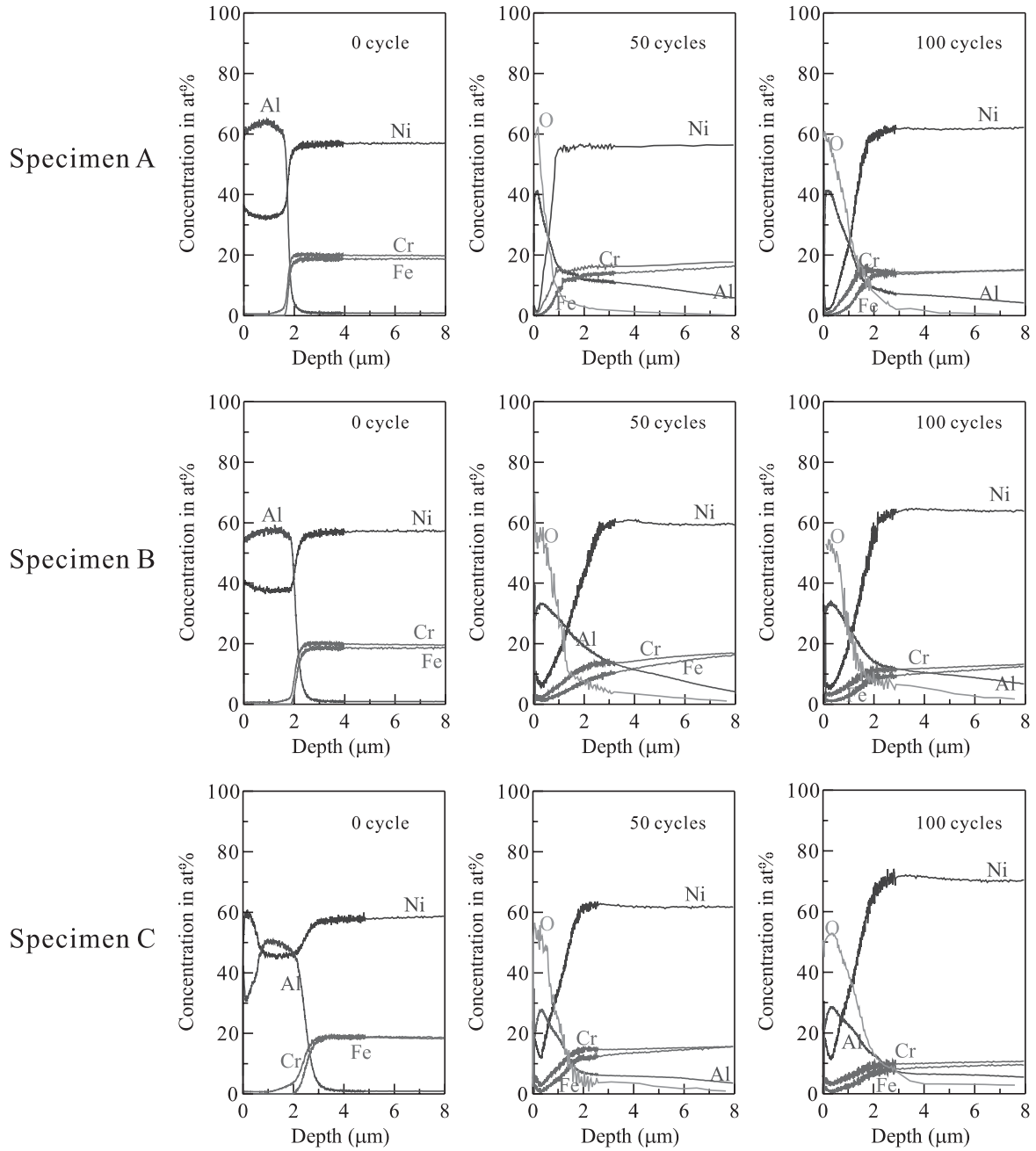


圖8. 使用三種靶材所得鍍膜經過不同次數循環氧化後的 GDOES 縱深成份分析  
Fig. 8 GDOES compositional depth profiles of specimens A, B and C after different cycles thermal oxidation test.

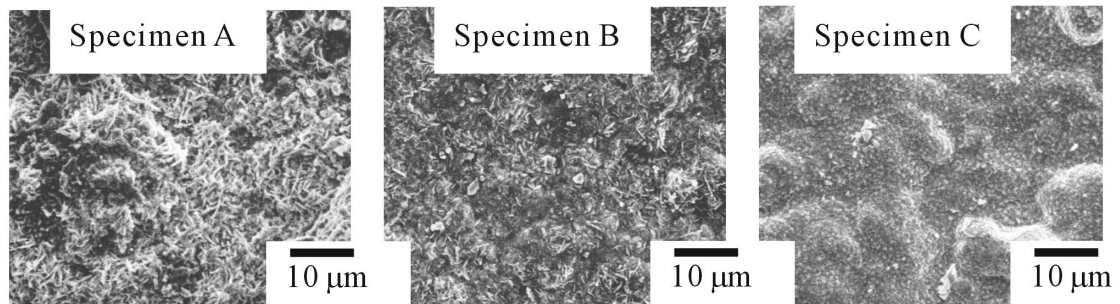


圖9. 三種 Ni-Al 鍍膜試片經過 100 次熱循環後的表面形態  
Fig.9 Surface morphologies of Ni-Al coated specimens after 100 cycles thermal oxidation test.