

316L 不锈钢在高 pH 碱性硫化物环境中 的应力腐蚀行为

贾静焕^{1,2}, 刘智勇^{1,2}, 杜翠薇^{1,2}, 李晓刚^{1,2}

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;
2. 教育部腐蚀与防护重点实验室, 北京 100083)

摘要: 目的 研究 316L 不锈钢在碱性硫化物溶液中的应力腐蚀行为, 为其在碱性环境中的适用性提供参考依据。方法 采用动电位极化曲线、电化学阻抗(EIS)测量技术、慢应变速率拉伸试验(SSRT)、U形弯试样浸泡试验以及 SEM 腐蚀形貌分析方法。结果 316L 不锈钢试样在碱性硫化物溶液中具有较低的应力腐蚀(SCC)敏感性, 腐蚀机理主要为阳极溶解型, 且 SCC 敏感性随着 pH 升高而降低。结论 316L 不锈钢试样在碱性 NaCl/Na₂S 溶液中虽然表现出应力腐蚀特征, 但敏感性较低, 适用于该实验模拟的碱性溶液中。

关键词: 316L 不锈钢; 碱性溶液; 硫化物; 应力腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)03-0036-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.006

Stress Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in High-pH Alkaline Sulphide Solution

JIA Jing-huan^{1,2}, LIU Zhi-yong^{1,2}, DU Cui-wei^{1,2}, LI Xiao-gang^{1,2}

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ministry of Education, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the stress corrosion cracking (SCC) behavior of 316L stainless steel in alkaline sulphide solution, and to provide reference for its applicability in alkaline environment. **Methods** Potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectrums (EIS), slow strain rate test (SSRT), U type bending immersion test and superficial analysis technique using scanning electron microscope (SEM) were applied. **Results** 316L stainless steel had relatively low SCC susceptibility in alkaline sulphide solution, and the main corrosion mechanism was anodic dissolution (AD). The SCC susceptibility decreased with the increase of pH value. **Conclusion** Although 316L stainless steel showed features of stress corrosion in alkaline NaCl/Na₂S solution, the SCC sensitivity was low, so it was suitable for the simulated alkaline solution in the experiment.

KEY WORDS: 316L stainless steel; alkaline solution; sulphide; stress corrosion

收稿日期: 2014-11-14; 修订日期: 2015-01-04

Received : 2014-11-14; Revised: 2015-01-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2012AA040105); 国家自然科学基金(51471034); 北京市青年英才计划资助

Fund: Supported by the National High Tech R & D Program of China (2012AA040105), the National Nature Science Foundation of China (51471034) and Beijing Higher Education Young Elite Teacher Project

作者简介: 贾静焕(1989—), 女, 天津人, 硕士, 主要从事腐蚀与防护研究。

Biography: JIA Jing-huan(1989—), Female, from Tianjin, Master, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 刘智勇(1978—), 男, 吉林人, 博士, 副教授, 主要从事应力腐蚀方面的研究。

Corresponding author: LIU Zhi-yong(1978—), Male, from Jilin, Ph. D., Associate professor, Research focus: SCC of materials.

尽管人类在不断开发新的能源,但是石油及天然气仍然占能源需求总量的60%以上^[1]。近年来,由于原油产出量的不断增加以及一些老油田趋于中后期阶段,使得原油的质量日趋变劣,并向高硫、高酸、高盐的趋势发展^[2-3]。原油中所含的氯化物、硫化物在蒸馏受热后会分解或水解,生成氯化氢、硫化氢等物质,它们会对炼油厂设备及管线造成严重的腐蚀,同时也给安全生产留下了重大隐患。为了应对炼化设备严重的腐蚀问题,石油炼化厂一方面对腐蚀严重的部位选用不锈钢耐蚀材料;另一方面则注入足量的碱液中和设备中的高酸性介质。注入碱液虽然有效抑制了酸性物质对设备的腐蚀^[4],但pH调节不当极易使设备处于碱性环境中。近年来,不锈钢在碱性环境中的应力腐蚀开裂现象时有发生。例如,中国石化集团某炼油厂常减压装置蒸馏塔顶的油气管线在改炼高硫原油后,频繁发生开裂泄漏事故^[5]。

目前,对不锈钢在氯化物/硫化物环境中的应力腐蚀行为研究很多。例如,Marcus等人^[6]在研究Cl⁻对316L不锈钢点蚀萌生的影响时指出,Cl⁻对钝化膜具有局部破坏作用;董超芳等人^[7]在研究pH值对高温高压水中304L不锈钢应力腐蚀开裂的影响时指出,304L不锈钢在弱酸性和弱碱性溶液中的应力腐蚀开裂敏感性较大,并且酸性越强,敏感性越大。不过,这些研究大都集中于酸性溶液或氯化物中性溶液,对于不锈钢在碱性溶液中的应力腐蚀行为研究很少。

文中采用动电位极化及电化学阻抗测量技术、慢应变速率拉伸实验(SSRT)和U形弯浸泡实验,研究316L不锈钢在碱性NaCl/Na₂S溶液中的应力腐蚀行为,为其在碱性环境中的适用性提供参考依据。

1 实验

材料采用316L不锈钢,金相组织见图1,成分(以质量分数计)为:C 0.021%, Si 0.49%, Mn 1.14%, P 0.036%, S 0.002%, Cr 16.64%, Ni 10.02%, Mo 2.03%, Fe余量。由图1可以看出,316L不锈钢金相组织为均匀的奥氏体晶粒。

电化学试样为1 cm²正方形试样,背面点焊引出Cu导线后,用环氧树脂将其密封,工作面用砂纸逐级打磨至2000#,清洗、吹干后待用。SSRT应力腐蚀试样按照GB/T 15970制作,长度方向平行于材料轧向,表面用砂纸沿长度方向逐级打磨至2000#,除油、清洗、吹干后备用。

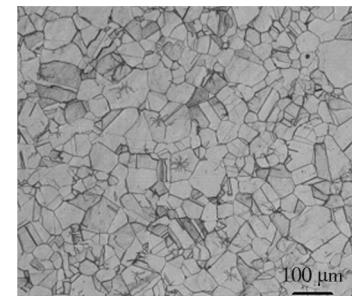


图1 316L不锈钢金相组织

Fig. 1 Metallographic microstructure of 316L stainless steel

介质溶液为500 mg/L NaCl+500 mg/L Na₂S。用盐酸和5%(质量分数)的NaOH溶液调节介质溶液pH值分别为10,11和12,然后向密封好的溶液中持续充入氮气10 h除氧,备用。

电化学实验采用三电极体系,在VMP3型电化学工作站上进行。其中,铂片为辅助电极,316L不锈钢试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试前,体系在溶液中静置15 min。由于快、慢扫动电位极化曲线能够分别反映裂纹尖端和非裂纹区表面的电化学腐蚀特性,故分别采用0.333和33.3 mV/s的扫描速率进行测量,扫描电位范围为-0.5~1 V(vs. OCP)。电化学阻抗的测试在E_{corr}电位下进行,频率范围为100 kHz~10 mHz,交流激励电压幅值为10 mV。

拉伸试验在WDML-30KN微机控制慢应变速率拉伸试验机上进行,应变速率为1.0×10⁻⁶ s⁻¹,实验温度为室温。试样拉断后切取断口,依次用丙酮、除锈液(500 mL HCl+500 mL H₂O+3~10 g六次甲基四胺)、去离子水超声波清洗,以去除腐蚀产物。利用QUANTA250扫描电子显微镜(SEM)对试样表面及断口的形貌进行观察。

2 实验结果

2.1 电化学阻抗(EIS)

腐蚀产物膜的性质对SCC敏感性影响很大^[8-9],EIS能够反映出产物膜的阻抗模值和性质。316L不锈钢在不同pH值硫化物溶液中的阻抗测试结果见图2。由图2可知,阻抗值随着pH的增加而增大,说明pH值越大,生成的产物膜越致密稳定,对材料的保护作用越大,从而降低了SCC敏感性。

电化学阻抗图谱的等效拟合电路如图3所示。

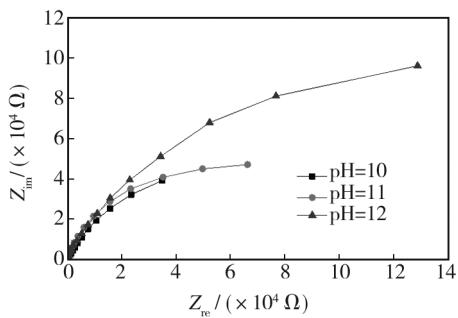


图 2 316L 不锈钢在不同 pH 值硫化物溶液中的阻抗

Fig. 2 Nyquist plots of 316L stainless steel in simulated sulphide solutions with different pH values

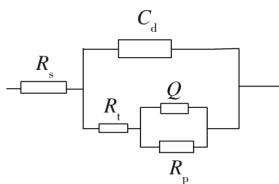


图 3 等效拟合电路

Fig. 3 Equivalent circuit used for modeling

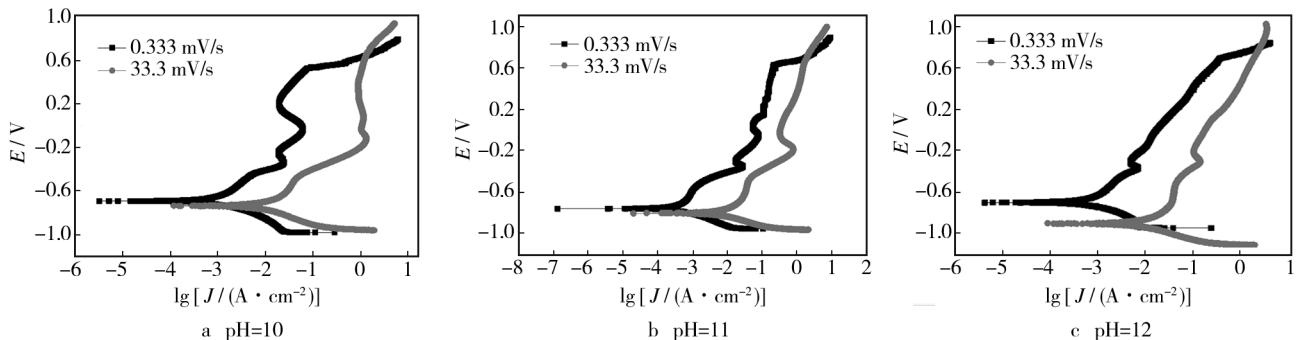


图 4 316L 不锈钢在不同 pH 溶液中的快、慢扫动电位极化曲线

Fig. 4 Fast and slow scanning potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel in sulphide solutions with different pH values

2.3 慢应变速率拉伸

图 5 为 316L 不锈钢在不同 pH 值溶液中的 SSRT 曲线。由曲线可知, pH 值分别为 10, 11, 12 时的抗拉强度和延伸率均相差不大。为了表征材料的 SCC 敏感性, 采用断面收缩率损失 I_ψ 进行评价, I_ψ 由下式计算:

$$I_\psi = \left(1 - \frac{\psi_s}{\psi_0} \right) \times 100\%$$

式中: ψ_s , ψ_0 分别为溶液和空气中的断面收缩率。 I_ψ 随 pH 值的变化情况如图 6 所示。由图 6 可知, 随着 pH 值的升高, 断面收缩率有所下降, 但其值均相对较低, 说明 SCC 敏感性相对较低。

图 7 为 316L 不锈钢在不同条件下的 SSRT 断口形貌。可以看出, 316L 不锈钢在空气与碱性溶液中拉伸时, 宏观断口均出现颈缩变形, 并且变形程度差

其中, R_s 为溶液电阻, C_d 为电化学反应电容, R_t 为电荷转移电阻, Q 为电极表面腐蚀产物的非理想电容 (由于生成的腐蚀产物发生着变化, 因此使用常相位角元件 Q 来代替纯电容 C_p), R_p 为电极表面腐蚀产物的电阻。

2.2 动电位极化曲线

快扫曲线能够反映 SCC 裂纹尖端的电化学特性, 慢扫曲线用来表征被充分极化的金属表面的电化学特性^[10]。由图 4 可知, 不同 pH 下, 快速扫描与慢速扫描的腐蚀电位 E_{corr} 相差不大, 阳极过程中 $i_f > i_s$ (i_f 表示快速扫描电流, i_s 表示慢速扫描电流)。这说明裂纹尖端与非裂纹尖端区域都在发生阳极溶解, 而且裂纹尖端新鲜金属表面的腐蚀速率比非裂纹尖端区域的腐蚀速率大, 阳极溶解作用会促进应力腐蚀裂纹的扩展, 因此裂纹尖端倾向于发生阳极溶解型 SCC。

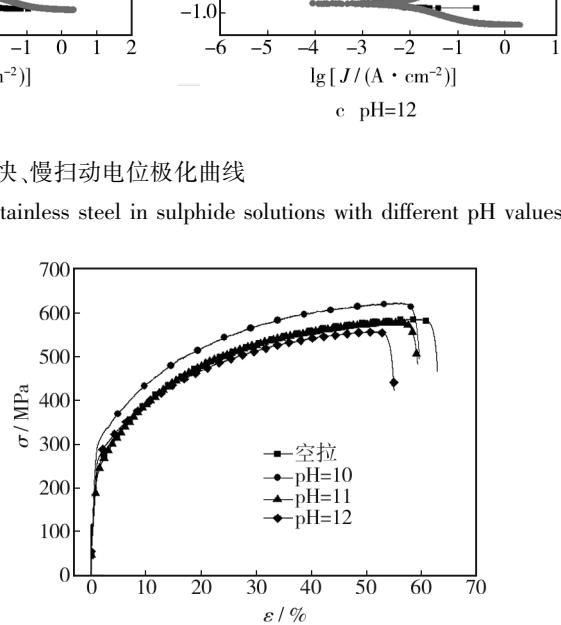


图 5 316L 不锈钢在不同 pH 值溶液中的 SSRT 曲线

Fig. 5 SSRT curves of 316L stainless steel in simulated sulphide solutions with different pH values

别不大。从微观形貌上来看, 空拉时的断口呈密集的韧窝形貌, 但在 pH=10 的溶液中拉伸时, 断口为准解

理特征,说明此时316L不锈钢具有一定的应力腐蚀敏感性。随着pH值的升高,解理面减少,韧窝数量增多,说明不锈钢的SCC敏感性降低,这与断面收缩率损失的分析结果一致。

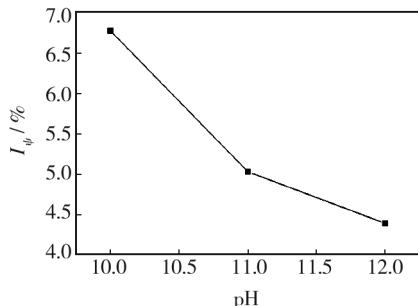


图6 316L不锈钢在不同pH值硫化物溶液中的断面收缩率损失

Fig. 6 Reduction-in-area loss of 316L stainless steel in simulated sulphide solutions with different pH values

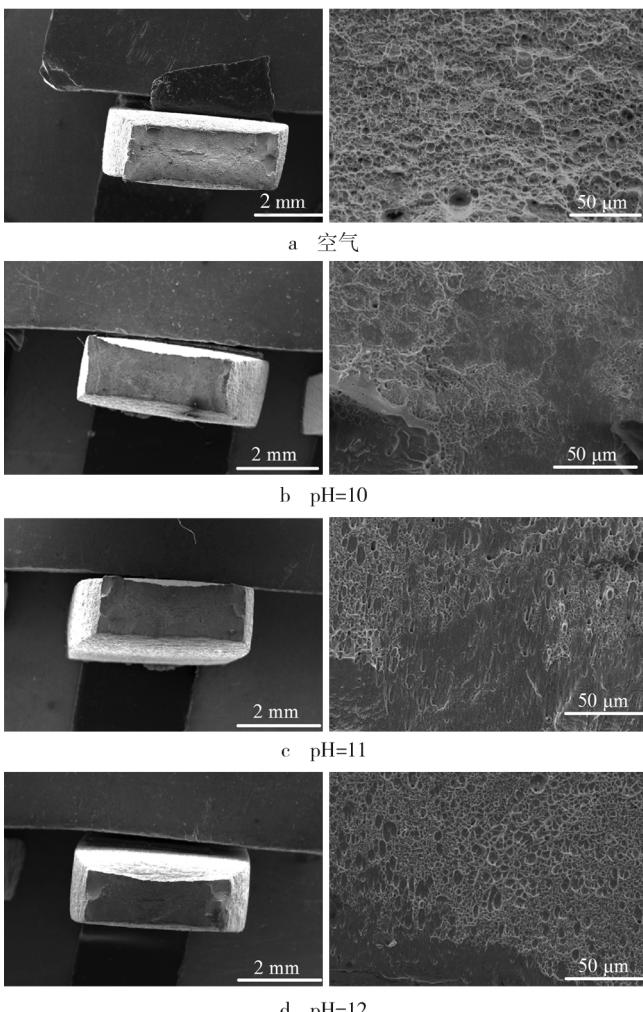


图7 316L不锈钢在不同pH值硫化物溶液中的断口形貌

Fig. 7 SEM images 316L stainless steel in simulated sulphide solutions with different pH values

2.4 U形弯浸泡实验

采用U形弯浸泡试验研究不同pH值硫化物溶液中316L不锈钢SCC裂纹扩展行为规律。图8为316L不锈钢试样在pH值分别为10,11,12溶液中浸泡80天后的腐蚀形貌。从图中可以看出,试样在三种pH值溶液中均发生了点蚀,并伴有宏观裂纹。在碱性溶液中,试样点蚀内部会产生应力集中,随着阳极过程的不断进行,点蚀逐渐发展扩大,形成裂纹源。另外,由U形弯浸泡试验结果可以看出,溶液pH=12时,裂纹长度及裂纹扩展速率相对较小,说明SCC腐蚀敏感性较小,这与慢应变拉伸试验结果相一致。

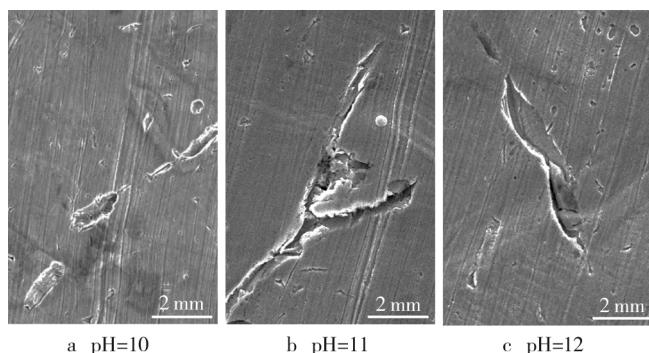
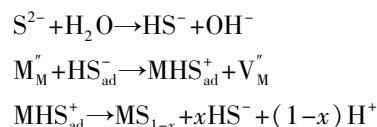


图8 316L不锈钢U形弯试样顶部在不同pH值硫化物溶液中的裂纹形貌

Fig. 8 Crack morphology of 316L stainless steel U-bend samples in sulfide solutions with different pH values

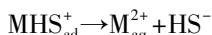
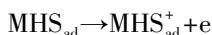
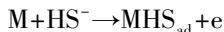
3 分析与讨论

316L不锈钢在碱性NaCl/Na₂S溶液中发生了由Cl⁻和S²⁻共同导致的应力腐蚀破裂,开裂机理主要是阳极溶解。首先,Cl⁻能够在不锈钢表面发生富集和吸附,破坏表面起保护作用的钝化膜,使其极易发生局部溶解而形成许多蚀坑^[11];同时,S²⁻水解生成的HS⁻吸附在电极表面,与表面膜反应生成Fe的硫化物膜^[12],使原有的氧化物膜不断减薄,随着S²⁻浓度的增加,氧化物膜最终完全转化为硫化物膜。主要电极反应如下^[13-14]:



上述反应过程导致不锈钢表面钝化膜点缺陷增多,为离子进入钝化膜提供了便利。另外,此电极过程导致局部酸化,加速了钝化膜的阳极溶解过程。当不锈钢原来的钝化膜完全溶解后,新鲜金属开始溶

解,此时的电极过程为^[15]:



一般情况下,溶液pH值越低,裂纹扩展速率越大,SCC敏感性越高,破裂时间越短。高pH值NaCl/Na₂S溶液中的拉伸及浸泡试验表明,316L不锈钢在不同pH溶液中的SCC敏感性差别不大,但随着pH值的升高,SCC敏感性稍有降低。由不同pH溶液中的快、慢扫动电位极化曲线(图4)可以看出,pH=10的溶液中,裂纹尖端与裂纹壁的电流差相对较大,说明SCC敏感性较大,这也进一步验证了上述结论。

由极化曲线还可以看出,电流密度随着电位的升高而增大,这是金属不断溶解,生成腐蚀产物的过程。此过程并没有出现明显的钝化区,这是因为钝化膜溶解的速率小于微点蚀坑生成的速率,且腐蚀坑的深度随时间的变化并不稳定。另外,点蚀坑在拉应力的作用下,会产生应力集中,同时由于点蚀坑内部高酸、高氯的环境,阳极溶解过程持续、显著进行,因此点蚀坑很容易成为应力腐蚀破裂源。

4 结论

1) 316L不锈钢在碱性NaCl/Na₂S溶液中具有一定的应力腐蚀(SCC)敏感性,且随着pH升高而降低,但文中涉及的316L不锈钢在碱性NaCl/Na₂S溶液中的SCC敏感性较低。

2) 316L不锈钢在碱性NaCl/Na₂S溶液中的腐蚀开裂机理主要为阳极溶解,点蚀或裂纹尖端的快速阳极溶解过程对裂纹的萌生和扩展有促进作用。

参考文献

- [1] FINSGAR M, JACKSON J. Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A Review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17—41.
- [2] JAMES G S. Oil and Gas Corrosion Prevention: From Surface Facilities to Refineries[M]. [s. l.]: Elsevier Science, 2014: 39—66.
- [3] 廖芝文. 原油注碱防腐技术在常减压装置中的应用[J]. 石油技术与应用, 2007, 25(5): 437—440.
- LIAO Zhi-wen. Application of Alkali Injection Anticorrosion Technology for Crude Oil in Atmospheric and Vacuum Dis-

tillation Unit [J]. Petroleum Technology and Application, 2007, 25(5): 437—440.

- [4] 卫四凤. 加工高酸原油的常减压装置的防腐研究[J]. 石油化工技术与经济, 2011(3): 58—61.
- WEI Si-feng. Study on Corrosion of Atmospheric and Vacuum Distillation Unit Processing High Acid Crude Oil [J]. Petroleum Chemical Industry Technology and Economy, 2011(3): 58—61.
- [5] 邱宏斌. 奥氏体不锈钢输油管道焊缝的应力腐蚀失效分析[J]. 化工设备与管道, 2011, 48(4): 68—72.
- QIU Hong-bin. Stress Corrosion Failure Analysis of Austenitic Stainless Steel Oil Pipe Welding [J]. Chemical Equipment and Pipeline, 2011, 48(4): 68—72.
- [6] MARCUS P, MAURICE V, STREHBLOW H H. Localized Corrosion (Pitting): A Model of Passivity Breakdown Including the Role of the Oxide Layer Nanostructure [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 2698—2704.
- [7] 董超芳, 关橘心, 程学群, 等. pH值对高温高压水中304L不锈钢应力腐蚀开裂的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 32(12): 1569—1573.
- DONG Chao-fang, GUAN Ju-xin, CHENG Xue-qun, et al. Effects of pH Values on the Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel in High-temperature and High-pressure Water [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 32(12): 1569—1573.
- [8] MOTTU N, VAYER M, DUDOGNON J, et al. Structure and Composition Effects on Pitting Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel after Molybdenum Ion Implantation [J]. Surf Coat Technol, 2005, 200: 2131—2136.
- [9] SUN H, WU X Q. Effects of Temperature on the Oxide Film Properties of 304 Stainless Steel in High Temperature Lithium Borate Buffer Solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2840—2847.
- [10] DING J H, ZHANG L, LU M X, et al. The Electrochemical Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel in Cl⁻ Containing Environment under Different H₂S Partial Pressures [J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 33—41.
- [11] MENG G Z, LI Y, SHAO Y W, et al. Effect of Cl⁻ on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution [J]. Material Science Technology, 2014(3): 1—6.
- [12] BANAS J, LELEK-BORKOWSKA U, MAZURKIEWICZ B, et al. Effect of CO₂ and H₂S on the Composition and Stability of Passive Film on Iron Alloys in Geothermal Water [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 5704—5714.
- [13] 张成玉, 戴晟, 余海洲, 等. 热处理对316L不锈钢组织和性能的影响[J]. 南方金属, 2007(1): 31—34.

(下转第56页)

参考文献

- [1] 靳大纯. 某厂含硫污水罐的腐蚀原因分析及防护措施 [J]. 腐蚀与防护, 2001(6):263—264.
JIN Da-chun. Cause Analysis of the Corrosion Cracks of the Raw Material Water Tanks and Their Solutions [J]. Corrosion Protection, 2001(6):263—264.
- [2] 丁毅, 赵骏, 师红旗, 等. 高压加氢换热器 Ω 环开裂失效分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(10):413—415.
DING Yi, ZHAO Jun, SHI Hong-qi, et al. A Failure Analysis on Cracking of Ω Loop of High Pressure Hydrogenation Heat Exchanger [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2010(10):413—415.
- [3] TANG Jian-qun, GONG Jian-ming, ZHANG Xian-chen, et al. Comparison on the Cracking Susceptibility of Different Low Alloy Steel Weldments Exposed to the Environment Containing Wet H_2S [J]. Engineering Failure Analysis, 2006(13):1057—1064.
- [4] 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 等. 断裂与环境断裂 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
CHU Wu-yang, QIAO Li-jie, CHEN Qi-zhi, et al. Fault Fracture with the Environment [M]. Beijing: Sciences Press, 2000.
- [5] WANG J, ATRENS A. Analysis of Service Stress Corrosion Cracking in a Natural Gas Transmission Pipeline, Active or Dormant [J]. Engineering Failure Analysis, 2004(11):3—18.
- [6] 张述林, 李敏娇, 王晓波, 等. 18-8 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007(2):124—128.
ZHANG Shu-lin, LI Min-jiao, WANG Xiao-bo, et al. Inter Granular Corrosion of 18-8 Austenitic Stainless Steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2007(2):124—128.
- [7] 刘智勇, 王福明, 程学群, 等. 20 钢热水管焊缝爆裂的失效分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013(1):30—34.
LIU Zhi-yong, WANG Fu-ming, CHENG Xue-qun, et al. Stress Corrosion Cracking Failure of 20 Steel Used for Hot Water Pipe [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013(1):30—34.
- [8] 张耀丰, 丁毅, 陆晓峰, 等. 304 不锈钢在硫化氢条件下的应力腐蚀 [J]. 表面技术, 2007(2):101—108.
ZHANG Yao-feng, DING Yi, LU Xiao-feng, et al. Stress Corrosion of 304 Stainless Steel in H_2S Solution [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2007, 27(2):101—108.
- [9] SADEGHI E. Failure Analysis of Stress Corrosion Cracking Occurred in a Gastrinmission Steel Pipeline [J]. Engineering Failure Analysis, 2011(18):963—970.
- [10] 李明, 李晓刚, 陈钢, 等. 硫化氢环境下氢扩散的影响因素 [J]. 北京科技大学学报, 2007(1):39—44.
LI Ming, LI Xiao-gang, CHEN Gang, et al. Influencing Factors of Hydrogen Diffusion in Hydrogen Sulfide Environment [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007(1):39—44.
- [11] 陈茂军, 罗兴. 高含 H_2S 和 CO_2 天然气井中的钻采设备防腐措施 [J]. 表面技术, 2006(2):80—90.
CHEN Mao-jun, LUO Xing. Anticorrosion Measures of Drilling Equipments in the Natural Gas Well Containing Thickness Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide [J]. Surface Technology, 2006(2):80—90.
- [12] 钟书明. 原料水罐开裂原因分析 [J]. 油气田地面工程, 2009(5):89.
ZHONG Shu-ming. Cause Analysis of the Corrosion Cracks of the Raw Material Water Tanks [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2009(5):89.
- [13] 刘涛. 大型原油储罐的应力腐蚀开裂及安全性研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2009.
LIU Tao. Study on Stress Corrosion Cracking and Safety of Large scale Crude Oil Storage Tank [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2009.
- [14] 刘智勇, 李明, 李晓刚. 16Mn(HIC) 钢在硫化氢环境中的应力腐蚀开裂行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006(6):363.
LIU Zhi-yong, LI Ming, LI Xiao-gang. Stress Corrosion Crack of 16Mn Steel in Wet H_2S Environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2006(6):363.
- [15] TREBUNA F. Failure Analysis of Storage Tank [J]. Engineering Failure Analysis, 2009(16):26—38.

(上接第 40 页)

- ZHANG Cheng-yu, DAI Sheng, YU Hai-zhou, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of 316L Stainless Steel [J]. Southern Metal, 2007(1):31—34.
[14] IOFA Z A, BATRAKOV V V, CHO N B. Influence of Anion Absorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion

- of Iron and Cobalt [J]. Electrochim Acta, 1964(6):1645.
[15] DAVOODI A, PAKSHIR M, BABAIEE M, et al. A Comparative H_2S Corrosion Study of 304L and 316L Stainless Steels in Acidic Media [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1):399—408.