

ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С БЕСЩЕЛОЧНЫМИ УСКОРИТЕЛЯМИ В УСЛОВИЯХ ИСПЫТАНИЙ НА ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ РЕАКЦИИ

© А. С. Брыков, М. Е. Воронков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: brykov@yahoo.com

Поступила в Редакцию 20 апреля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 11 августа 2020 г.

Результаты долгосрочных и ускоренных испытаний цементно-песчаных растворов с реакционноспособным заполнителем и добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, выполненных в условиях соответствующих стандартизованных методик, свидетельствуют о том, что эти добавки подавляют развитие деструктивных деформаций расширения растворов и бетонов, обусловленных щелочно-кремнеземной реакцией. Во всех образцах цементно-песчаных растворов после ускоренных и долгосрочных испытаний отмечены деструктивные изменения, происходящие с частицами реакционноспособного заполнителя. В образцах после долгосрочных испытаний обнаружен этtringит (его содержание выше в образцах с добавками сульфатов алюминия и железа), тогда как в образцах, подвергнутых ускоренным испытаниям в растворе NaOH, этtringит быстро распадается с образованием гидрогранатовой фазы. Результаты энергодисперсионного микроанализа щелочно-силикатного гидрогеля, образуемого в результате щелочно-кремнеземной реакции, не позволяют объяснить способность сульфатов алюминия и железа подавлять деформации расширения их влиянием на химический состав гидрогеля и соответственно на его деструктивные свойства. Можно предположить, что наличие в образцах других фаз (этtringита и гидрогранатовой фазы), образование которых стимулируется добавками, может сдерживающим образом влиять на динамику развития деструктивных деформаций расширения.

Ключевые слова: портландцемент; бесщелочные ускорители; щелочно-кремнеземная реакция

DOI: 10.31857/S0044461820110183

Соединения алюминия и железа находят применение в составе строительных материалов в качестве функциональных добавок — бесщелочных ускорителей схватывания, кольматирующих компонентов, восстановителей хрома(VI) [1, 2]. Усовершенствование некоторых приемов бетонирования, появление и развитие новых быстрых и гибких способов строительства, а также ужесточение требований безопасности при использовании строительных материалов повышает значение этих добавок [1, 3]. На этом фоне заметным образом отстают исследования, определяющие влияние этих добавок на долговечность цементных бетонов и растворов.

В работе [4] с применением стандартизованного ускоренного метода испытаний было показано, что сульфаты алюминия и железа способны эффективно подавлять деструктивное расширение цементных

материалов, обусловленное щелочно-кремнеземным взаимодействием при участии заполнителей. Необходимо принимать во внимание, что температурный режим и среда, создаваемые в ускоренных методах диагностики, влияют на фазово-химические превращения в испытываемых образцах; эти превращения могут протекать совершенно иначе, чем в обычных условиях эксплуатации растворов и бетонов. Вследствие этого результаты ускоренных испытаний не всегда имеют высокую предсказательную точность. В связи с этим возникает необходимость в проверке полученных результатов долгосрочными испытаниями, условия которых более приближены к обычным условиям эксплуатации бетона.

Цель работы — исследование влияния добавок $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ на устойчивость цементно-песчаных растворов, содержащих реакционноспособ-

ный наполнитель, к воздействию щелочной среды и установление особенностей фазовых превращений в растворах в процессе испытаний.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовались следующие материалы: рядовой портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н (ЗАО «Осколцемент»); гранулированный кристаллогидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, содержание Al_2O_3 17.1 мас% (марка ALG, Kemira Oyj) [далее по тексту $Al_2(SO_4)_3$]; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, ч., ГОСТ 9485–74 «Реактивы. Железо (III) сернокислое 9-водное. Технические условия».

В качестве реакционноспособного наполнителя использовали смесь кварцево-полевошпатного песка 98% (фракционный состав, мас%: 1.25–2.5 мм — 27.5, 0.63–1.25 мм — 27.5, 0.315–0.63 мм — 27.5, 0.16–0.315 мм — 17.5) и 2% измельченного кварцевого стекла с таким же фракционным составом. Наполнитель вводили в растворы с целью инициирования щелочно-кремнеземной реакции.

Цементно-песчаные растворы были приготовлены при массовом соотношении наполнителя и цемента 2.25:1, отношении в/т 0.125 (в/ц 0.4).

При подготовке образцов цементно-песчаных растворов с алюмо- и железосодержащими добавками, предназначенных для испытаний в условиях долговременной методики ГОСТ 8269.0–97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы испытаний», в качестве источника Na_2O вместо NaOH использовали эквивалентное количество Na_2SO_4 . Это обусловлено тем, что сульфат натрия в отличие от NaOH не вступает в обменные реакции с сульфатами алюминия и железа; при этом взаимодействие сульфата натрия с $Ca(OH)_2$ непосредственно в цементном тесте приводит к постепенному возрастанию pH до значений, соответствующих эквивалентному количеству NaOH.

Безводный сульфат натрия растворяли в воде затворения в количестве, обеспечивающем содержание Na_2O_e 1.5% от массы цемента. При этом учитывали содержание щелочей в составе цемента (0.7% Na_2O_e) и вводили таким образом 0.8 мас% Na_2O_e . Дозировка кристаллогидратов $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ составляла 6 и 5.4% от массы цемента (0.01 моль/100 г цемента). Сульфаты алюминия и железа растворяли в воде затворения, воду, вносимую добавками, учитывали. В случае контрольных образцов, не содержащих солей алюминия и железа, были приготовлены две серии — одна с Na_2SO_4 , другая — с целью сравне-

ния — с эквивалентным количеством NaOH (как и в образцах с добавками, количество дополнительно вводимого щелочного компонента Na_2O_e составляло 0.8% от массы цемента).

Приготовленные растворные смеси заложили в формы размерами $20 \times 20 \times 100$ мм с предварительно установленными в них реперами для измерения линейных деформаций. Первые 2 сут образцы в формах хранили в условиях влажности $>90\%$ при $20 \pm 2^\circ C$. Затем образцы извлекли из форм и далее хранили при $38 \pm 2^\circ C$ в условиях влажности $>90\%$ 1 сут; после этого произвели начальное измерение длины образцов с помощью прибора для измерения малых деформаций (промышленный индикатор часового типа с ценой деления 0.01 мм). Далее образцы хранили в тех же условиях, производя измерение длины образцов 1 раз в месяц после предварительного охлаждения до $20^\circ C$. За результат принимали среднее арифметическое значение, рассчитанное по данным измерений для трех образцов каждого состава. Общая продолжительность испытаний составила один год.

После завершения испытаний от образцов отбирали пробы путем откалывания небольших фрагментов из центральной части образцов. Пробы выдерживали в избытке этанола (или ацетона) 2–3 сут и высушивали при $40^\circ C$ в течение 6–8 ч. Сканирующей электронной микроскопией (электронный микроскоп TESCAN VEGA3 с возможностью энергодисперсионного микроанализа) исследовали поверхность скола цементно-песчаных растворов с предварительным напылением углерода. Для проведения рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku SmartLab 3, $Cu_{K\alpha}$, 40 кВ, $1^\circ 2\theta/\text{мин}$) пробы растирали в порошок вручную в агатовой ступке в течение 2 мин.

Образцы для ускоренных испытаний отличались от предыдущих отсутствием в их составе щелочного компонента (Na_2SO_4 или NaOH). Для каждого состава были приготовлены две серии образцов — одна для исследования фазового состава (по одному образцу на один состав), другая — для определения линейных деформаций растворов (по три образца на один состав). В последнем случае в торцы форм перед укладкой растворных смесей предварительно устанавливали реперы для обеспечения возможности измерения длины образцов.

Формы с образцами выдерживали 1 сут при $20^\circ C$ во влажных условиях (над водой в ванне с гидрозатвором), затем образцы извлекли из форм и хранили 1 сут в дистиллированной воде при $80^\circ C$ (образцы разного состава хранили в отдельных контейнерах).

Образцы, предназначенные для измерения деформаций, охладили до $20^\circ C$, завернув в полиэтиле-

новую пленку, и после этого выполнили измерение их первоначальной длины. Далее образцы хранили в растворе 1 М NaOH при 80°C. Измерение длины образцов осуществляли каждые двое или трое суток после предварительного охлаждения до 20°C. Общая продолжительность испытаний составила 14 сут. Испытывали по три образца каждого состава, за результат брали среднее арифметическое значение линейного расширения образцов. На основании полученных данных строили зависимости удлинения образцов (в процентах по отношению к первоначальной длине) от времени.

Образцы, предназначенные для анализа фазового состава, после извлечения из форм выдерживали 1 сут в воде при 80°C. Затем образцы сломали пополам, от одной из половин каждого образца откололи по одному небольшому фрагменту для проведения электронно-микроскопических исследований; подготовку фрагментов для электронной микроскопии осуществляли так же, как было описано выше. Далее одну половину каждого из образцов хранили в 1 М NaOH, другую — в 0.5 М Na₂SO₄. От образцов снова отбирали пробы после завершения испытаний (14 сут) и подготавливали их по описанной выше методике для выполнения рентгенофазового анализа и проведения исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

Обсуждение результатов

Вне зависимости от вида щелочного компонента (NaOH или Na₂SO₄), вводимого в растворные смеси, в процессе долгосрочных испытаний динамика удлин-

ения контрольных образцов [не содержащих Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃] практически одинакова; в конце испытаний (12 мес) расширение в обоих случаях составляет порядка 0.35% (рис. 1, а). В то же время расширение образцов с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ в конце испытаний составляет порядка 0.08–0.1%, что в 4 раза меньше по сравнению с контрольными образцами. Это позволяет сделать вывод, что сульфаты алюминия и железа практически с одинаковой эффективностью подавляют деструктивное расширение, обусловленное протеканием щелочно-кремнеземной реакции в условиях долгосрочных испытаний. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами ускоренных испытаний, полученными как в данной работе (рис. 1, б), так и ранее [4].

Согласно результатам рентгенофазового анализа, во всех образцах после долгосрочных испытаний присутствует этtringит (рис. 2, а); в образцах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ содержание этtringита выше, чем в контрольных образцах, содержащих только NaOH или Na₂SO₄. Наиболее слабые рефлексы этtringита наблюдаются на дифрактограмме контрольного образца с NaOH в качестве щелочного компонента, при этом Ca(OH)₂ присутствует в нем в наибольшем количестве. Образцы с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ характеризуются меньшим содержанием Ca(OH)₂, который частично связывается в этtringит; меньше всего Ca(OH)₂ в образце с Al₂(SO₄)₃.

Моносulfоалюминат кальция (продукт взаимодействия этtringита с алюмосодержащими фазами на поздних этапах гидратации) присутствует только в контрольных образцах. Его отсутствие в образцах с добавками сульфатов алюминия и желе-

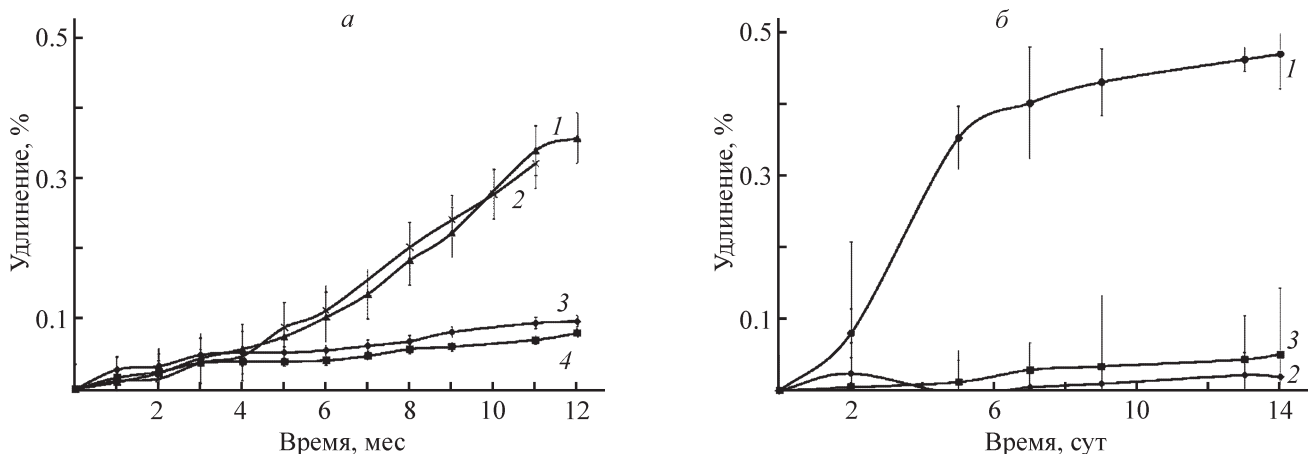


Рис. 1. Зависимость линейного расширения цементно-песчаных растворов от времени в условиях долгосрочного (а) и ускоренного (б) методов испытаний.

а) 1, 2 — контрольные образцы соответственно с NaOH и Na₂SO₄; 3, 4 — образцы с добавками сульфатов алюминия и железа (щелочной компонент — Na₂SO₄); б) 1 — контрольный образец, 2 — Al₂(SO₄)₃, 3 — Fe₂(SO₄)₃.

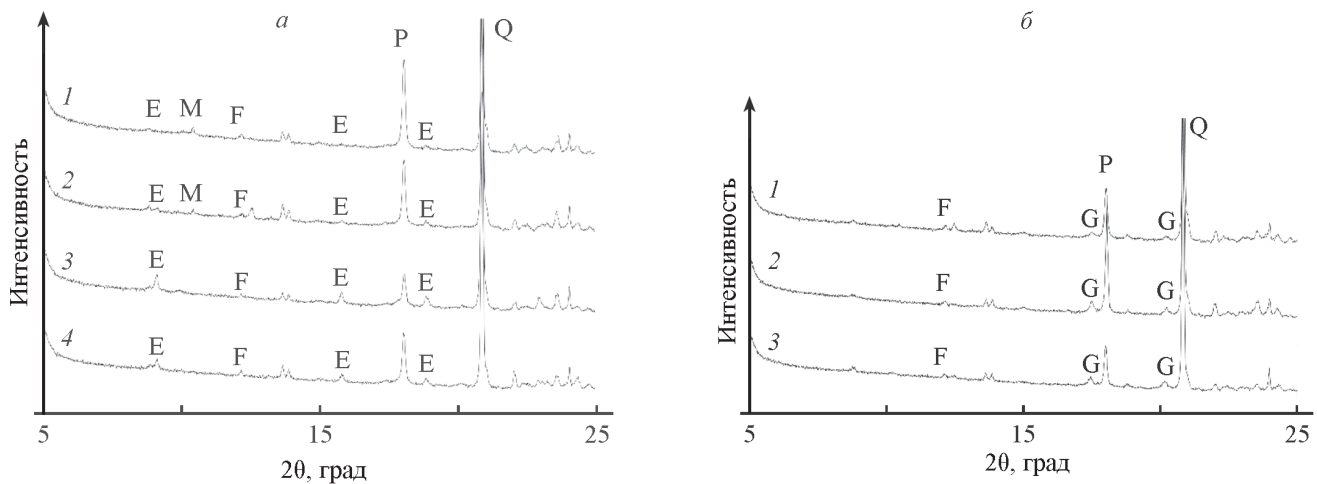


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после завершения долгосрочных (а) и ускоренных (б) испытаний. а) 1, 2 — контрольные образцы (соответственно с NaOH и Na₂SO₄); 3, 4 — образцы с добавками сульфатов алюминия и железа (щелочной компонент — Na₂SO₄); б) 1 — контрольный образец; 2, 3 — образцы с Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃. G — гидрогранатовая фаза, Q — кварц, М — моносulфоалюминат кальция, Р — портландит [Ca(OH)₂], F — C₄AF, E — эттрингит. Неотмеченные рефлексy относятся к минералам заполнителя.

за(III) объясняется высоким содержанием сульфат-ионов, оказывающих стабилизирующее действие на эттрингит.

Данные электронно-микроскопического исследования подтверждают присутствие эттрингита в образцах после долгосрочных испытаний (рис. 3); в образцах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ эттрингит встречается в виде крупных скоплений кристаллов, зачастую в тесном контакте с кристаллами Ca(OH)₂ (рис. 3, в, з). В данном случае эттрингит, очевидно, является продуктом взаимодействия компонентов добавки и портландита. В бездобавочном образце эттрингит присутствует в меньшем количестве и обнаруживается в виде отдельных «щеток» на стенках пустот и трещин (рис. 3, а, б).

На порошковых дифрактограммах образцов цементно-песчаных растворов, выдерживаемых в 1 М NaOH (рис. 2, б), после завершения ускоренных испытаний рефлексы эттрингита отсутствуют, но появляются рефлексы гидрогранатовой фазы {общего состава C₃(A,F)S_yH_{6-2y} [5, 6]}, интенсивность которых выше в случае образцов с сульфатными добавками. Таким образом, в условиях повышенной температуры и высокощелочной среды, применяемых в ускоренных испытаниях, образуемый в процессе приготовления образцов эттрингит распадается с образованием более стабильного продукта.

Частицы реакционноспособного заполнителя, подвергнувшиеся в большей или меньшей степени деструктивному воздействию щелочно-кремнеземной реакции, присутствуют и в контрольных образцах, и в

образцах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ как после долгосрочных (рис. 3, д-з), так и после ускоренных (рис. 4, в-е) испытаний.

На рис. 3, д показана частица реакционноспособного заполнителя (кварцевого стекла) в бездобавочном образце после долгосрочных испытаний, вокруг которой присутствует растрескавшийся материал, по химическому составу представляющий собой продукт щелочно-кремнеземной реакции — щелочно-силикатный гидрогель (мол%: Na₂O — 5.7, K₂O — 3.1, CaO — 27.4, SiO₂ — 63.7, здесь и далее вода не учитывается). Частица стекла является достаточно крупной, вследствие чего в процессе испытаний не прореагировала полностью, и ее центральная часть представляет собой неизмененное стекло. На рис. 3, е-з частицы реакционноспособного заполнителя соответственно в бездобавочном образце и в образцах с добавкой сульфата алюминия и сульфата железа практически целиком превратились в продукты следующего вещественного состава (мол%): Na₂O — 11.7, K₂O — 4.9, CaO — 27.0, SiO₂ — 56.4; Na₂O — 13.4, K₂O — 5.0, CaO — 13.9, SiO₂ — 67.8 и Na₂O — 9.2, K₂O — 4.4, CaO — 21.2, SiO₂ — 65.2. Следует отметить, что в составе щелочно-силикатного гидрогеля образцов, выдержавших долгосрочные испытания, накапливается значительное количество калия, источником которого является портландцемент. В целом, согласно результатам энергодисперсионного микроанализа гидрогеля, выполненного для нескольких участков каждого из образцов, в состав гидрогеля в образцах после долгосрочных испытаний

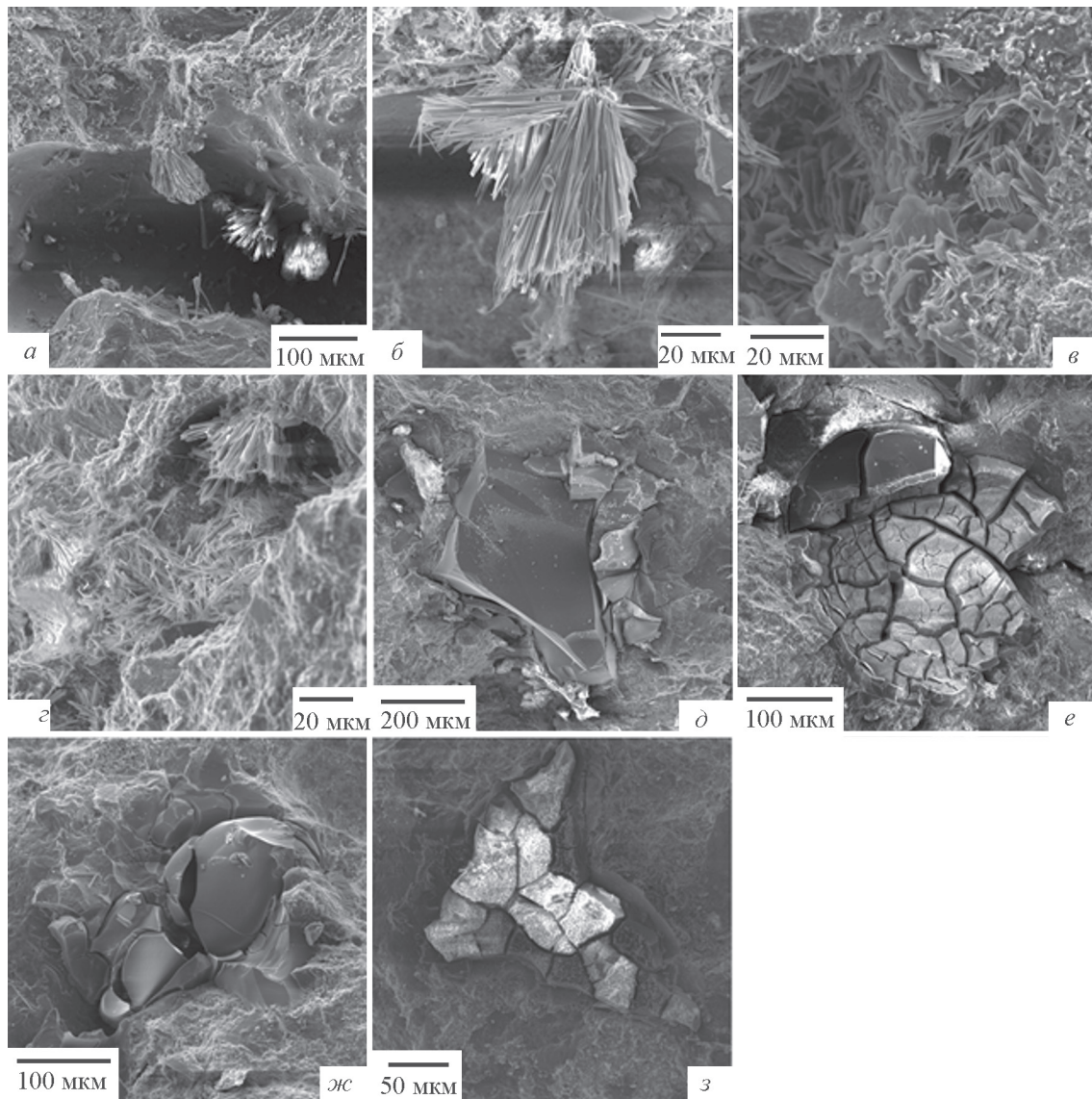


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки сколов образцов после долгосрочных испытаний.

a, б — «щеточки» из кристаллов этtringита в контрольном образце (щелочной компонент — Na_2SO_4); *в* — скопления кристаллов этtringита (в центре) и портландита (кристаллы пластинчатой морфологии внизу справа) в образце с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; *г* — кристаллы этtringита в образце с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; *д* — частица реакционноспособного заполнителя, разрушенная по периферии (бездобавочный образец, щелочной компонент — Na_2SO_4); *е, ж, з* — частицы заполнителя, полностью превращенные в щелочно-силикатный гидрогель, соответственно в бездобавочном образце (щелочной компонент — NaOH), в образцах с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (щелочной компонент — Na_2SO_4).

(без добавок и с добавками сульфатов алюминия и железа) входят (мол%): Na_2O — 5–13, K_2O — 3–5, CaO — 14–30, SiO_2 — 56–68. По всей видимости, нет достаточных оснований полагать, что исследуемые добавки оказывают влияние на состав щелочно-силикатного гидрогеля.

Наиболее глубокие деструктивные изменения в виде образования массивных отложений щелочно-силикатного гидрогеля происходят в бездобавочных образцах в ходе ускоренных испытаний в 1 М NaOH

(рис. 4, *в*), хотя и в других образцах в процессе ускоренных испытаний частицы заполнителя преобразуются в щелочно-силикатный гидрогель (рис. 4, *г–е*; на рис. 4, *а* показана частица реакционноспособного заполнителя в образце до инициирования щелочно-кремнеземной реакции). Согласно данным энергодисперсионного анализа, минеральная часть щелочно-силикатного гидрогеля образцов, подвергнутых ускоренным испытаниям, по сравнению с образцами долгосрочных испытаний содержит незначитель-

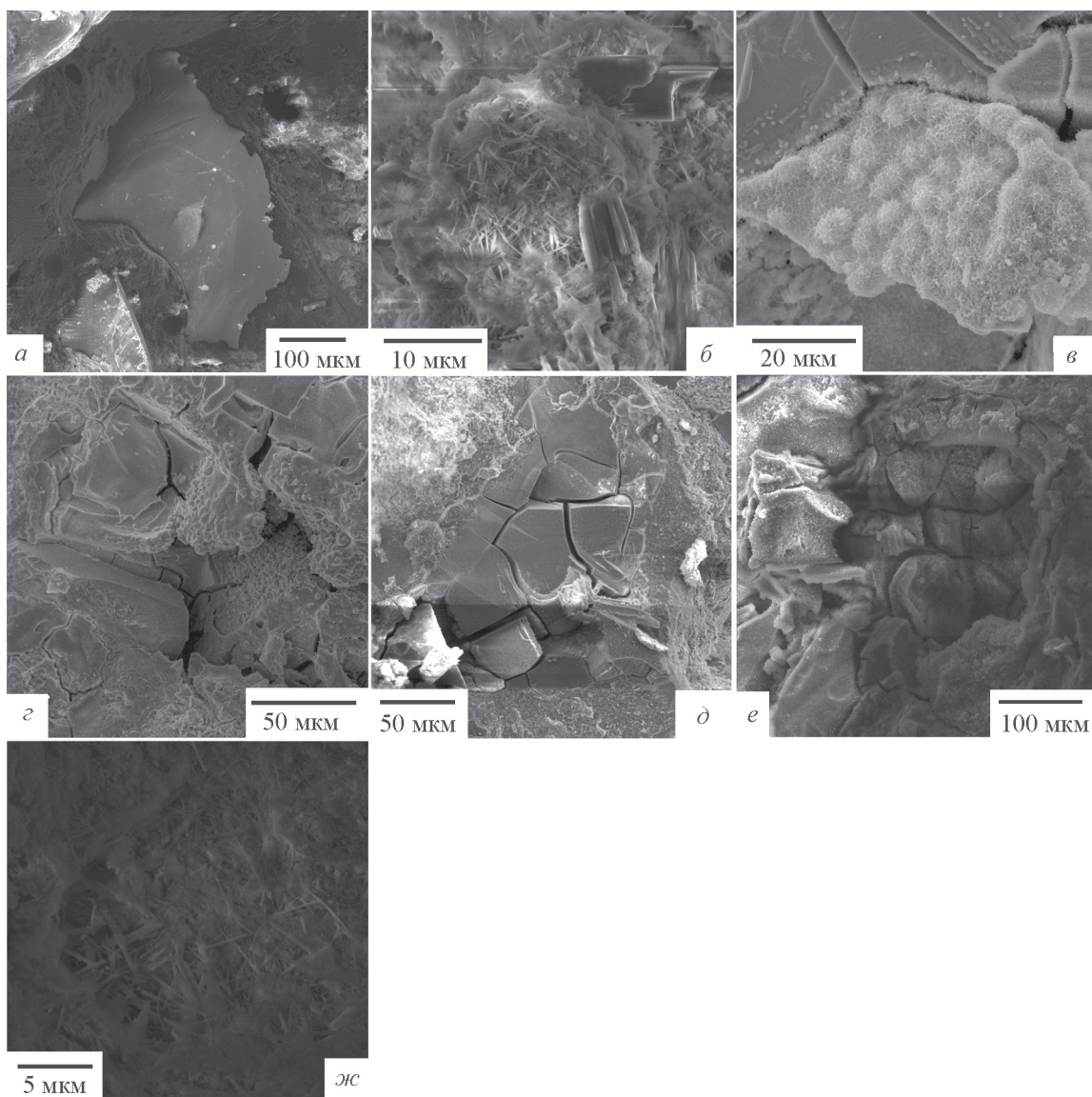


Рис. 4. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии образцов, испытанных по ускоренной методике.

а, б — образцы в возрасте 2 сут до погружения в раствор NaOH (Na₂SO₄); *в–ж* — в возрасте 14 сут после завершения испытаний.

а — частица кварцевого стекла (реакционноспособный компонент заполнителя) в контрольном образце; *б* — кристаллы этtringита в образце с добавкой сульфата железа(III); *в, з* — щелочно-силикатный гидрогель в бездобавочных образцах, выдержанных соответственно в 1 М NaOH и в 0.5 М Na₂SO₄; *д, е* — щелочно-силикатный гидрогель в образцах с добавкой соответственно Al₂(SO₄)₃ (1 М NaOH) и Fe₂(SO₄)₃ (0.5 М Na₂SO₄); *ж* — этtringит в образце с добавкой Fe₂(SO₄)₃ (0.5 М Na₂SO₄).

ные количества калия и преимущественно состоит из компонентов Na₂O, CaO и SiO₂. На основании результатов анализа щелочно-силикатного гидрогеля в нескольких (4–5) точках каждого из образцов, выдержанных в 1 М NaOH, в состав гидрогеля входят (мол%): Na₂O — 14–27, CaO — 11–27, SiO₂ — 55–64 (бездобавочный образец) и Na₂O — 14–26, CaO — 25–50, SiO₂ — 35–60 (образец с сульфатом алюми-

ния). Вполне возможно, что указанные пределы на самом деле шире и, как и в предыдущем случае, полученных данных недостаточно, чтобы сделать вывод о существовании зависимости между наличием добавки в образце и составом щелочно-силикатного гидрогеля. Обнаружение в составе щелочно-силикатного гидрогеля в некоторых случаях небольших количеств алюминия и серы носит бессистемный

характер и может являться следствием примесей других фаз.

Состав щелочно-силикатного гидрогеля, образующегося в условиях испытаний растворных образцов в 0.5 М Na₂SO₄, характеризуется более низким (по сравнению с 1 М NaOH) содержанием CaO (мол%): Na₂O — 15–34, CaO — 1–10, SiO₂ — 65–83. Следует отметить, что сульфатная среда оказывает определенное стабилизирующее воздействие на этtringит, который (наряду с гидрогранатовой фазой) был обнаружен в образцах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ методом электронной микроскопии после завершения ускоренных испытаний в растворе сульфата натрия (рис. 4, ж). В работе [7] было показано, что при прочих одинаковых условиях развитие деформаций растворных образцов с реакционноспособным наполнителем в среде раствора сульфата натрия происходит интенсивнее по сравнению с раствором NaOH. В связи с этим можно предположить, что свой вклад в расширение здесь дает образование этtringита в микропорах цементного геля в процессе сульфатного хранения.

В целом полученные результаты не позволяют объяснить способность сульфатов алюминия и железа подавлять деформации расширения их влиянием на химический состав щелочно-силикатного гидрогеля и соответственно на его деструктивные свойства. Можно предположить, что наличие в образцах других фаз (этtringита и гидрогранатовой фазы), образование которых стимулируется добавками, может сдерживающим образом влиять на динамику развития деструктивных деформаций расширения.

Выводы

Способность Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ эффективно подавлять деструктивное расширение цементных составов, обусловленное щелочно-кремнеземной реакцией при участии реакционноспособных наполнителей, подтверждена результатами долгосрочных испытаний.

Установлены основные различия в составе цементно-песчаных растворов после долгосрочных и ускоренных испытаний: в первом случае в растворах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ присутствует фаза этtringита; в растворах, подвергнутых ускоренным испытаниям в 1 М NaOH, — гидрогранатовая фаза. Наличие в образцах этих фаз, образование которых стимулируется добавками, может сдерживающим образом влиять на динамику развития деформаций расширения.

Деструктивные изменения, происходящие с частицами реакционноспособного заполнителя, имеют место во всех составах; в бездобавочных растворах в условиях ускоренных испытаний они происходят наиболее глубоко, с образованием массивных отложений щелочно-силикатного гидрогеля. Однако нет достаточных оснований полагать, что исследуемые добавки оказывают влияние на состав гидрогеля.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Алексей Сергеевич Брыков, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2919-5326>
Воронков Михаил Евгеньевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6051-0227>

Список литературы

- [1] Rixom R., Mailvaganam N. Chemical admixtures for concrete. London: E.&FN Spon, 1999. P. 268–281.
- [2] Mončeková M., Novotný R., Koplík J., Kalina L., Bílek V., Šoukal F. Hexavalent chromium reduction by ferrous sulphate heptahydrate addition into the Portland clinker // *Procedia Eng.* 2016. V. 151. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.382>
- [3] Marchon D., Kawashima S., Bessaies-Bey H., Mantellato S. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 112. P. 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>
- [4] Brykov A. S., Anisimova A. V., Rozenkova N. S. The mitigation of alkali-silica reactions by aluminum-bearing substances // *Mater. Sci. Appl.* V. 5. P. 363–367. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2014.56041>
- [5] Dilnesa B. Z., Lothenbach B., Renaudin G. Synthesis and characterization of hydrogarnet Ca₃(Al_xFe_{1-x})₂(SiO₄)_y(OH)_{4(3-y)} // *Cem. Concr. Res.* 2014. V. 59. P. 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.001>
- [6] Dilnesa B. Z., Scrivener K. L. Fe-containing phases in hydrated cements // *Cem. Concr. Res.* 2014. V. 58. P. 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.012>
- [7] Брыков А. С., Парицкая Н. С. Влияние сульфата алюминия на щелочно-кремнеземное расширение цементных композиций в растворах солей натрия // *Цемент и его применение.* 2017. № 5. С. 72–76.