

С. Н. Якупов, Н. М. Якупов

## СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ SMART ПОКРЫТИЙ

### И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЖЕСТКОСТНЫХ СВОЙСТВ

**Ключевые слова:** защитные покрытия, smart покрытия, пористая мембрана, способ формирования и срабатывания «smart» покрытия, подход оценки жесткостных свойств покрытий.

Защитные пленочные и мембранные покрытия находят широкое применение во всех отраслях. Создаются smart (функциональные) покрытия различного назначения, позволяющие эффективно решать многие проблемы, в частности проблему защиты от коррозии. Благодаря распространению 3D-печати необходимые свойства покрытий обеспечиваются путем разработки сложных композиционных структур, которые формируются непосредственно на поверхностях сложной формы. Целью статьи является разработка способа формирования композиционного покрытия аналога «smart» покрытия, а также метод определения их жесткостных свойств. Для защиты от коррозии разрабатываются покрытия со встроенным капсулами, содержащие различные ингибиторы. Однако при этом возникают трудности с формированием и заполнением капсул различными ингибиторными веществами. Предлагается способ создания smart покрытия для защиты от коррозии, используя пористые мембранные, которые насыщаются соответствующим составом, и покрываются тонкой пленкой для сохранения ингибитора. При создании smart - покрытия возникает необходимость оценки механических свойств покрытий, а также исследования закономерностей изменения свойств покрытий под воздействием различных факторов, в частности, изменение механических свойств пористой мембранны при насыщении жидкостью. При исследовании покрытий, имеющих сложную структуру, малоэффективны инденторные методы и стандартный одноосный способ испытаний. Эффективным методом является экспериментально - теоретический метод, основанный на синтезе экспериментальных данных и теоретических соотношений, полученных из нелинейной теории тонких оболочек. На базе этого метода выполнен широкий спектр исследований по оценки жесткостных свойств различных покрытий. На базе экспериментально-теоретического метода исследовались, в частности, пористые мембранны; для иллюстрации в качестве жидкости использовалась вода. Отмечено, что мембранны, насыщенные водой в течение короткого времени, теряют тангенциальную жесткость на порядок; при этом жесткости мембранны, насыщенных водой, падают с увеличением давления.

S. N. Yakupov, N. M. Yakupov

## METHOD FOR FORMING POROUS SMART COATINGS AND EXPERIMENTAL-THEORETICAL METHOD FOR DETERMINING THEIR STIFFNESS PROPERTIES

**Keywords:** protective coatings, smart coatings, porous membrane, method of forming and operating a "smart" coating, approach to assessing the rigidity properties of coatings.

Protective film and membrane coatings are widely used in all industries. Smart (functional) coatings for various purposes are created, which allow to effectively solve many problems, in particular, the problem of corrosion protection. Due to the spread of 3D printing, the necessary properties of coatings are provided by developing complex composite structures that are formed directly on surfaces of complex shapes. The purpose of the article is to develop a method for forming a composite coating analogous to a "smart" coating, as well as a method for determining their rigidity properties. Coatings with built-in capsules containing various inhibitors are developed for corrosion protection. However, this poses difficulties in forming and filling capsules with various inhibitor substances. A method is proposed for creating a smart coating for corrosion protection using porous membranes that are saturated with an appropriate composition and covered with a thin film to preserve the inhibitor. When creating a smart coating, it is necessary to evaluate the mechanical properties of the coatings, as well as to study the patterns of change in the properties of the coatings under the influence of various factors, in particular, a change in the mechanical properties of a porous membrane when saturated with liquid. In the study of coatings with a complex structure, indentation methods and the standard uniaxial testing method are ineffective. An effective method is the experimental-theoretical method based on the synthesis of experimental data and theoretical relationships obtained from the nonlinear theory of thin shells. Based on this method, a wide range of studies have been carried out to assess the rigidity properties of various coatings. Based on the experimental-theoretical method, porous membranes were studied, in particular; water was used as a liquid for illustration. It was noted that membranes saturated with water for a short time lose tangential rigidity by an order of magnitude; at the same time, the rigidity of membranes saturated with water decreases with increasing pressure.

### Введение

Среди тонкостенных элементов конструкций, сочетающих легкость с высокой прочностью, особо выделяются защитные пленочные и мембранные покрытия. Они находят широкое применение во всех отраслях [1-4].

Защитные покрытия (рис. 1) позволяют эффективно решать многие технические и

экономические проблемы. Они используются для решения проблем трения, для защиты от агрессивных сред и физических полей и т.д.

Помимо решения технических задач, защитные покрытия позволяют существенно снизить финансовые расходы при эксплуатации конструкций и сооружений [1-6]. В дальнейшем роль защитных покрытий будет возрастать.

Многие из защитных покрытий формируются непосредственно на поверхностях конструкций, которые нередко имеют сложную форму.



Рис. 1 – Защитные покрытия элементов конструкций

Fig. 1 – Protective coatings for structural elements

В настоящее время создаются покрытия и адгезионные компоненты, в том числе smart (функциональные) покрытия различного назначения [6-8]. При этом необходимые свойства покрытий обеспечиваются путем разработки сложных композиционных структур (рис. 2) и адгезива.

При создании различных покрытий и адгезива необходимы эффективные инструменты оценки исходных свойств покрытий и адгезива, а также изменение этих свойств в процессе эксплуатации конструкций и сооружений [9-12].

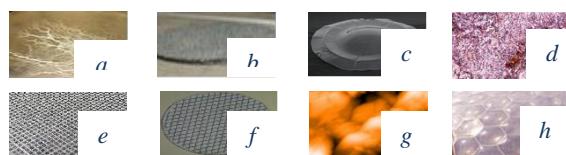


Рис. 2 – Защитные покрытия элементов конструкций: *a* – пленки с дисперсными наполнителями, *b* – композиционная кровля, *c* – полимерная пленка с нанопокрытием, *d* – ионнодегрированные стальные образцы, *e* – полимерные сетчатые материалы, *f* – композиция линолеум с сеткой, *g* – полиамидная пористая мембрана, *h* – двухслойная пленка с пузырьками

Fig. 2 – Protective coatings for structural elements: *a* – films with dispersed fillers, *b* – composite roofing, *c* – polymer film with nanocoating, *d* – ion-doped steel samples, *e* – polymer mesh materials, *f* – linoleum composition with mesh, *g* – polyamide porous membrane, *h* – two-layer film with bubbles

### Способ формирования композиционного покрытия аналога «smart» покрытия

Разрабатываются уникальные покрытия со встроенными капсулами, содержащие различные функциональные вещества: ингибиторы для защиты, в частности от коррозии – Sottos [13], биоциды для решения проблемы обрастаания поверхностей – Lejars [14]. Гидрофобное композиционное покрытие сложной структуры из сополимеров стирола, метилметакрилата и наночастиц диоксида кремния рассмотрено Huang K.-Y. и др. [15]. С развитием новых технологий начинают получать все более

широкое распространение новые smart (функциональные) покрытия [6-8].

Функциональные покрытия, как органические, неорганические или гибридные, представляют собой класс материалов, которые могут быть адаптированы для решения многих задач, в которых они должны выполнять определенный набор функций. Например, для защиты металлической подложки от коррозии используют капсулы с различными ингибиторами. При этом капсулы должны: быть совместимы с матрицей покрытия, безопасно хранить ингибитор коррозии, иметь достаточное количество ингибитора коррозии. Интенсивное развитие 3D-печати и 3D-принтеров в будущем позволят создать эффективные smart покрытия.

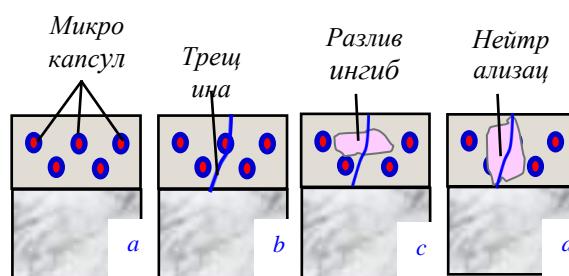


Рис. 3 – Цепочка срабатывания защиты: *a* – капсулы распределены в матрице покрытия; *b* – в процессе эксплуатации в покрытии возникает трещина; *c* – разлив ингибитора из капсулы в районе трещины; *d* – ингибитор нейтрализует коррозионный процесс

Fig. 3 – Protection activation chain: *a* – capsules distributed in the coating matrix; *b* – a crack appears in the coating during operation; *c* – inhibitor spills from the capsule in the crack area; *d* – the inhibitor neutralizes the corrosion process

Цепочка срабатывания покрытия, в матрицу которого размещены полимерные капсулы, содержащие функциональные ингибиторы коррозии, приведена на рис. 3: исходно капсулы распределены в матрице покрытия (*a*); при возникновении в процессе эксплуатации трещины в покрытии (*b*) капсулы в области трещины разгерметизируются и ингибитор разливается из капсулы в область трещины (*c*) и нейтрализует коррозионный процесс (*d*).

При создании покрытий с капсулами возникают определенные трудности с формированием и заполнением капсул различными ингибиторными веществами.

В связи с этим возникает другой концептуальный способ создания smart - покрытия. А именно для защиты от коррозии использовать не капсулы, а пористые мембранны, сформированные из материала, совместимого с используемым ингибитором. Используемые ингибиторы, а также конкретные характеристики материала покрытий зависят от конкретных условий эксплуатации защищаемого объекта. В демонстрационном примере были

использованы полиамидные пористые мембранны толщиной 0,2 мм («Хими菲尔», Эстония).

Мембранны насыщаются соответствующим составом ингибитора и покрываются тонкой пленкой (рис.4 *a*); возможен также комбинированный вариант – использовать капсулы и пористые мембранны (рис.4 *b*). Пористые мембранны должны быть совместимы с матрицей покрытия и безопасно хранить ингибитор коррозии. При этом, варьируя толщиной, пористостью и количеством слоев мембранны, нетрудно обеспечить достаточное количество ингибитора коррозии.

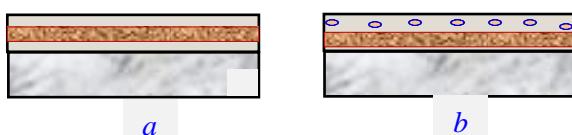


Рис. 4 – Варианты защитных покрытий: *a* – Пористые мембранны; *b* – Комбинированный вариант

Fig. 4 – Protective coating options: *a* – Porous membranes; *b* – Combined option

При создании smart - покрытия для защиты от коррозии возникает необходимость оценки механических свойств покрытий, а также исследования закономерностей изменения свойств покрытий под воздействием среды, физических полей и других факторов; в частности, изменение механических свойств пористой мембранны при насыщении жидкостью.

#### Подход оценки жесткостных свойств покрытий

Для оценки механических свойств покрытий широко используются инденторные методы [16]. Однако этот метод неэффективен при исследовании покрытий, имеющих сложную структуру.

При определении механических свойств покрытий неоднородной сложной структуры стандартным одноосным испытанием [17,18] наблюдается разброс экспериментальных данных.

Патентный поиск по данной теме позволил выявить ряд изобретений, имеющих отношение к данной теме: А.с. №№1742671, 1458766, 601599 А, 1441243 А1, 765697 А; патент США 5764068 А; патент Японии JP 8313422 А, а также патенты РФ: №№1756786, 2184361, 2296976.

Эффективным подходом определения механических свойств мембранны, имеющих исходную или приобретенную сложную структуру, является экспериментально - теоретический метод [19-25], основанный на синтезе экспериментальных данных и теоретических соотношений, полученных из нелинейной теории тонких оболочек. Из эксперимента получают зависимость «прогиб *H* - давление *p*». По полученным результатам определяют жесткостные свойства и, при необходимости, модуль упругости или условный модуль упругости, материала. Метод позволяет определять интегральные механические свойства

оболочечных покрытий и может быть использован также для исследования нанопокрытий и нанопленок [26].

На способы испытаний и устройства, используемые в экспериментально-теоретическом методе, получены патенты РФ на изобретения: №№ 2184361, 2296976, 2310184, 2387973, 2403556.

Тангенциальную жесткость *B* для мембранны можно оценить по формуле [27]:

$$B = 0,293pa \left( \frac{a}{H} \right)^3, \quad (1)$$

где *p* – распределенное давление; *a* – радиус мембранны; *H* – прогиб мембранны в центре.

Формула (1) подходит для упругой области деформирования в случае среднего изгиба по классификации профессора Х.М. Муштари [28].

На базе экспериментально-теоретического метода выполнен широкий спектр исследований по оценки жесткостных свойств различных пленок и мембранны, как основа покрытий.

#### Пример оценки тангенциальной жесткости для пористой мембранны

Для иллюстрации предложенного подхода на базе экспериментально-теоретического метода исследовалась, в частности, полимерная мембранны диаметром  $2a = 10$  см, толщиной 0,2 мм со средним диаметром микропор 0,2 мкм; в качестве жидкости – вода.

На экспериментальном этапе при исследовании каждого комплекта образцов использовалась тонкая полимерная подложка толщиной 0,08мм. Образцы выдерживались в воде в течение 25 минут.

Экспериментальные результаты средние значения прогибов *H<sub>cp</sub>* от давления приведены в таблице 1. По средним значениям прогибов *H<sub>cp</sub>* построена зависимость «давление *p* - прогиб *H*» (рис. 5).

Как видно из рис.5 и таблицы 1, прогибы образцов, насыщенных водой, более чем в два раза превышают прогибы образцов не насыщенных водой.

В таблице 2 и на рис. 6 приведены зависимость «жесткость *B* - давление *p*», вычисленные по формуле (1) по средним значениям прогибов *H<sub>cp</sub>*.

Таблица 1 - Зависимость «давление *p* - прогиб *H*»

Table 1 - Dependence of “pressure *p* - deflection *H*”

<i>p</i> , МПа	Мембранны, ненасыщенные водой	Мембранны, насыщенные водой
	<i>H<sub>cp</sub></i> , мм	<i>H<sub>cp</sub></i> , мм
0,0057	3,39	7,35
0,0067	3,66	7,96
0,0080	4,01	8,82

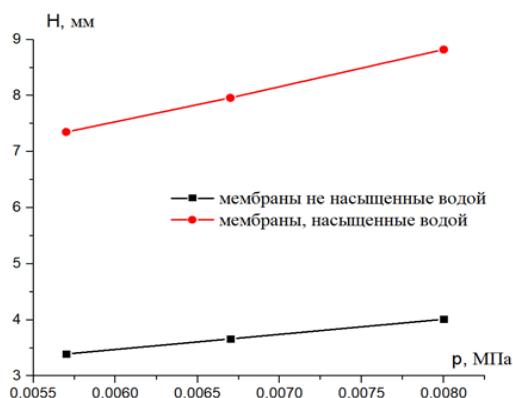


Рис. 5 – Зависимость «давление  $p$  - прогиб  $H$ »  
Fig. 5 – Dependence of “pressure  $p$  - deflection  $H$ ”

Таблица 2 – Зависимость «жесткость  $B$  – давл.  $p$ »  
Table 2 – Dependence of “stiffness  $B$  – pressure  $p$ ”

$p$ , МПа	Мембранны, ненасыщенные водой		Мембранны, насыщенные водой	
	$H_{cp}$ , мм	$B$ , кГ / см	$H_{cp}$ , мм	$B$ , кГ / см
0,0057	3,39	267,9	7,35	26,3
0,0067	3,66	250,3	7,96	24,3
0,0080	4,01	227,2	8,82	21,4
		$B_{cp} = 48,5$ кГ/см		$B_{cp} = 24,0$ кГ/см

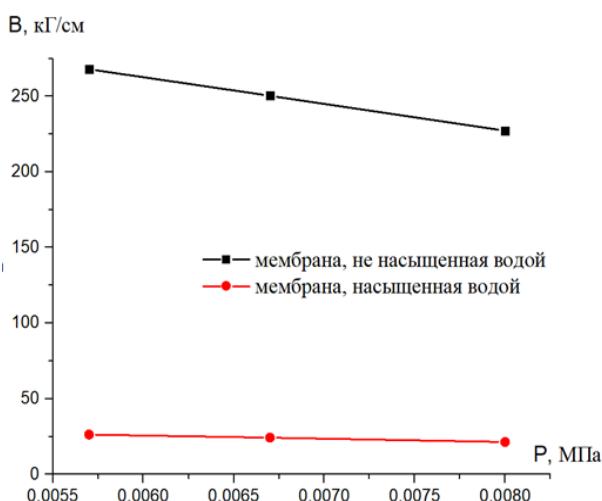


Рис. 6 – Зависимость «жесткость  $B$  - давление  $p$ »  
Fig. 6 – Dependence of “stiffness  $B$  - pressure  $p$ ”

Как видно из таблицы 2 и рис.6, мембранны, насыщенные водой в течение 25 минут, теряют тангенциальную жесткость на порядок. При этом жесткости мембранны, насыщенных водой, уменьшаются с ростом давления.

### Заключение

Защитные пленочные и мембранные покрытия, сочетающие легкость с высокой прочностью, находят широкое применение. Они позволяют эффективно решать многие технические и

экономические проблемы. В дальнейшем роль защитных покрытий будет возрастать.

Создаются smart (функциональные) покрытия различного назначения, в частности для защиты металлических элементов конструкций от коррозии. При этом необходимые свойства покрытия обеспечиваются путем разработки сложных композиционных структур.

При создании покрытий с капсулами возникают определенные трудности с формированием и заполнением капсул ингибиторными веществами. Предложен способ создания smart покрытия для защиты от коррозии на базе пористых мембран, которые предварительно насыщаются соответствующим составом и покрываются тонкой пленкой для сохранения ингибитора.

Отмечен подход оценки жесткостных свойств покрытий сложной структуры, который продемонстрирован на примере оценки тангенциальной жесткости пористой мембраны насыщенной и ненасыщенной водой.

Установлено, что тангенциальные жесткости мембран, насыщенных водой в рассмотренном случае, теряют тангенциальную жесткость на порядок; при этом жесткости мембранны, насыщенных водой, падают с увеличением давления.

*Работа выполнена на средства гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан»*

*Материалы исследования представлены на Международной научно-практической конференции «Современные подходы и практические инициативы в инженерных науках», г. Казань, 2-3 октября 2025 г.*

### Литература

1. S.N. Yakupov, N.M. Yakupov, Journal of Physics: Conference series 857 (2017) 012056.
2. Н.М. Якупов, С.Н. Якупов, Строительная механика инженерных конструкций и сооружений: №1, 2017. С.6-14.
3. S.N. Yakupov and N.M. Yakupov, Journal of Physics: Conf. Series 1328 (2019) 012103.
4. Якупов Н.М. Механика тонкостенных конструкций: история, диагностика, лечение. Казань: Изд-во КГАСУ, 2020. 159 с.
5. Boca Raton: CRC Taylor & Francis / Ed. By M. Gad-el-Hak. MEMS: Applications. 2006. 568 p.
6. M.F. Montemor, Surface & Coatings Technology, 258 (2014), 17-37.
7. J. García, H.R. Fischer, et al, Prog. Org. Coat. 72 (2011) 211-221.
8. S.R. Taylor, G.J. Shiflet et al., Nanotechnol. Appl. Coat. (2009) 126-155 (Chapter 8).
9. Н.М. Якупов, С.Н. Якупов, Строительная механика инженерных конструкций и сооружений, 2021. Т.17. №6. С.576 - 587. <https://doi.org/10.22363/1815-5235-2021-17-6-576-587>

10. N.M. Yakupov, S.N. Yakupov, M.I. Rynkovskay, 2 Inter. Congress on Technology, Engineering & Science. Malaysia. 2016. 143-145.
11. С.Н. Якупов, Р.И. Губайдуллин, Строительная механика инженерных конструкций и сооружений, 2022. Т. 18. №3, С. 204 - 214. DOI 10.22363/1815-5235-2022-18-3-204-214.
12. Н.М. Якупов, XIII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Т.3: Механика деформируемого твердого тела. С.-Петербург: 2023. Том 3, С.1247-1249.
13. C.M. Dry, N. Sottos / in: K. Varadian (Ed.), Smart Structures and Materials 1995, Smart Materials, Proc. SPIE, 1916, 1993, pp.438-444.
14. M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy, Chem. Rev. 112 (2012) 4347-4390.
15. K.-Y. Huang, C.-L. Shiu et al., Electrochim. Acta 54 (2009) 5400-5407.
16. W. Oliver, G. J. Pharr, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 473, 57 (1997).
17. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
18. ASTM D 412-41.
19. Н.М. Якупов, Н.К. Галимов, А.А. Леонтьев, Механика композиционных материалов и конструкций. 2000. Т.6, №2. С.238-243.
20. С.Н. Якупов, Механика композиционных материалов и конструкций, 2010. Т.16, №3. С.436-444.
21. Патент РФ на изобретение №2387973 (2007).
22. Н.М. Якупов, А.Р. Нургалиев, С.Н. Якупов, Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.74. №11, 2008. С.54-56.
23. Н.М. Якупов, Р.Г. Нуруллин, С.Н. Якупов, Вестник машиностроения. 2009. №6. С.44-47.
24. Н.К. Галимов, Н.М. Якупов, С.Н. Якупов, Механика твердого тела №3, 2011. С.58-66.
25. С.Н. Якупов, XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального ун-та, 2015. С.4323-4325.
26. С.Н. Якупов, Механика композиционных материалов и конструкций, 2010. Т. 16, №3. С.436-444.
27. S.N. Yakupov, Lobachevskii Journal of Mathematics. 2019. Vol.40. No.6. P. 834-839.
28. Х.М. Муштари, К.З. Галимов, Нелинейная теория упругих оболочек. Казань: Таткнигоиздат, 1957. 431 с.
5. Boca Raton: CRC Taylor & Francis / Ed. By M. Gad-el-Hak. MEMS: Applications. 2006. 568 p.
6. M.F. Montemor, Surface & Coatings Technology, 258 (2014), 17-37.
7. J. García, H.R. Fischer, et al, Prog. Org. Coat. 72 (2011) 211-221.
8. S.R. Taylor, G.J. Shiflet et al., Nanotechnol. Appl. Coat. (2009) 126-155 (Chapter 8).
9. N.M. Yakupov, S.N. Yakupov, Structural Mechanics of Engineering Structures and Facilities, 2021. Vol. 17. No. 6. pp. 576-587. <https://doi.org/10.22363/1815-5235-2021-17-6-576-587>
10. N.M. Yakupov, S.N. Yakupov, M.I. Rynkovskay, 2 Inter. Congress on Technology, Engineering & Science. Malaysia. 2016. 143-145.
11. S.N. Yakupov, R.I. Gubaidullin, Structural Mechanics of Engineering Structures and Facilities, 2022. Vol. 18. No. 3, pp. 204-214. DOI 10.22363/1815-5235-2022-18-3-204-214.
12. N.M. Yakupov, XIII All-Russian Congress on Fundamental Problems of Theoretical and Applied Mechanics. Vol. 3: Mechanics of Deformable Solids. St. Petersburg: 2023. Vol. 3, pp. 1247-1249.
13. C.M. Dry, N. Sottos / in: K. Varadian (Ed.), Smart Structures and Materials 1995, Smart Materials, Proc. SPIE, 1916, 1993, pp. 438-444.
14. M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy, Chem. Rev. 112 (2012) 4347-4390.
15. K.-Y. Huang, C.-L. Shiu et al., Electrochim. Acta 54 (2009) 5400-5407.
16. W. Oliver, G. J. Pharr, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 473, 57 (1997).
17. GOST 14236-81. Polymer films. Tensile test method.
18. ASTM D 412-41.
19. N.M. Yakupov, N.K. Galimov, A.A. Leontiev, Mechanics of Composite Materials and Structures. 2000. Vol. 6, No. 2. pp. 238-243.
20. S.N. Yakupov, Mechanics of Composite Materials and Structures, 2010. Vol. 16, No. 3. pp. 436-444.
21. Russian Federation Patent for Invention No. 2387973 (2007).
22. N.M. Yakupov, A.R. Nurgaliyev, S.N. Yakupov, Factory Laboratory. Materials Diagnostics. Vol. 74, No. 11, 2008. pp. 54-56.
23. N.M. Yakupov, R.G. Nurullin, S.N. Yakupov, Bulletin of Mechanical Engineering. 2009. No. 6. pp. 44-47.
24. N.K. Galimov, N.M. Yakupov, S.N. Yakupov, Mechanics of Solids No. 3, 2011. P. 58-66.
25. S.N. Yakupov, XI All-Russian Congress on Fundamental Problems of Theoretical and Applied Mechanics. Kazan: Kazan (Volga Region) Federal University Press, 2015. P. 4323-4325.
26. S.N. Yakupov, Mechanics of Composite Materials and Structures, 2010. Vol. 16, No. 3. pp. 436-444.
27. S.N. Yakupov, Lobachevskii Journal of Mathematics. 2019. Vol. 40. No. 6. pp. 834-839.
28. Н.М. Муштари, К.З. Галимов, Nonlinear Theory of Elastic Shells. Казань: Таткнигоиздат, 1957. 431 pp.

## References

1. S.N. Yakupov, N.M. Yakupov, Journal of Physics: Conference series 857 (2017) 012056.
2. N.M. Yakupov, S.N. Yakupov, Structural Mechanics of Engineering Structures and Facilities: No. 1, 2017. pp. 6-14.
3. S.N. Yakupov and N.M. Yakupov, Journal of Physics: Conf. Series 1328 (2019) 012103.
4. Yakupov N.M. Mechanics of Thin-Walled Structures: History, Diagnostics, Treatment. Kazan: KSUAE Publishing House, 2020. 159 p.

© С. Н. Якупов – к.т.н., с.н.с. Федеральный Исследовательский Центр (ФИЦ) Казанского Научного Центра (КНЦ) Российской Академии Наук (РАН), Казань, Россия; Н. М. Якупов – д.т.н., чл.-корр. Российской инженерной академии, в.н.с. ФИЦ КНЦ РАН, yzsrr@mail.ru.

© S. N. Yakupov – PhD (Technical Sci.), Senior Researcher of the Federal Research Center (FRC) of Kazan Scientific Center (KSC) of Russian Academy of Sciences (RAS); N. M. Yakupov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Corresponding Member of the Russian Engineering Academy, Leading Researcher of the FRC KSC RAS, yzsrr@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 15.09.25.  
Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.