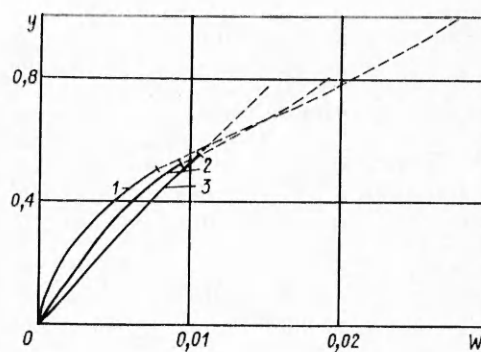


Р и с. 2



Р и с. 3

ния аппроксимационного алгоритма при фиксированном значении  $x$ ; при этом происходит существенное увеличение времени расчета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hertz C. П., Hermanrud B. A liquid compound jet // J. Fluid Mech.— 1983.— V. 131.— P. 271.
2. Radev S., Gospodinov P. Numerical treatment of the steady flow of a liquid compound jet // Intern. J. Multiphase Flow.— 1986.— V. 12, N 6.
3. Шкадов В. Я. Некоторые методы и задачи теории гидродинамической устойчивости.— М.: Изд-во МГУ, 1973.
4. Епихин В. Е., Шкадов В. Я. Течение и неустойчивость капиллярных струй, взаимодействующих с окружающей средой // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1978.— № 6.
5. Сисоев Г. М., Тальдрик А. Ф., Шкадов В. Я. Течение пленки вязкой жидкости по поверхности вращающегося диска // Инж.-физ. журн.— 1986.— Т. 51, № 4.
6. Gottlieb D., Orszag S. A. Numerical analysis of spectral methods: theory and applications.— Philadelphia, 1977.
7. Пашковеккий С. Вычислительные применения многочленов и рядов Чебышева.— М.: Наука, 1983.
8. Калиткин Н. Н. Численные методы.— М.: Наука, 1978.

Поступила 9/XI 1987 г.

УДК 532.516 : 772.96

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТИМУЛИРОВАННОЙ ЛОКАЛЬНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ И ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ТОНКОМ СЛОЕ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

*В. В. Низовцев*  
(Москва)

Капиллярная конвекция в жидкостях малой вязкости наблюдается при перепадах в поверхностном натяжении порядка 0,1 мН/м. Она проявляется при многих технологических процессах. В слое сохнущего лакокрасочного покрытия или стекловидной эмали, а также при экстракции в системах жидкость — жидкость или ректификации многокомпонентных смесей возникает конвекция, приводящая к формированию рельефа на границе раздела фаз [1—4]. Конвекцию инициируют флуктуационно возникающие градиенты поверхностного натяжения.

Высокая чувствительность жидкостей к сдвиговым напряжениям была использована в решениях таких технических задач, как разделение примесей [5], получение рельефных фотографических изображений [6, 7], осаждение вещества в заданном месте подложки [8] или поверхностное легирование металлов [9]. Перечисленные технические решения основаны на капиллярной конвекции, управляемой термическим действием излучения [10, 11]. Несмотря на широкую область возможного применения вынужденной капиллярной конвекции, в литературе практически отсутствуют количественные данные по конвекции при действии излучения и ее сопоставлению с спонтанными конвективными процессами. Ниже изложены результаты изучения капиллярно-конвективной неустойчивости слоя жидкости в режиме естественного испарения и при локальном действии лазерного излучения малой мощности.

**1. Материалы и методики.** Исследована конвекция в растворах красителя кристаллического фиолетового в полярных органических растворителях (см. таблицу). Краситель контрастировал изображение рельефа на поверхности слоя и одновременно являлся тензоактивной и поглощающей свет добавкой. Термокапиллярную конвекцию вызывали действием гауссова пучка излучения гелий-неонового лазера мощностью 1 мВт при диаметре пучка в плоскости слоя от 0,8 до 2,4 мм. Концентрация красителя около 10 г/л выбрана из расчета достижения в области 633 нм оптической плотности, равной 1 в слое толщиной не более 0,1 мм. Слои от 0,1 до 1,0 мм наносили на подложки из полиметилметакрилата (ПММА), силикатного стекла или латуни с теплопроводностями соответственно 0,2; 1,0 и 100 Вт/(м·К). Скорость движения частиц жидкости на поверхности и размер конвективной ячейки определяли с помощью кино- и фотосъемки в отраженном свете слоя суспензии ликоподия в растворе. Частицы ликоподия трассировали линии тока жидкости. Рельеф на поверхности слоя определяли путем микрофотометрирования фотоизображения слоя, полученного в проходящем свете.

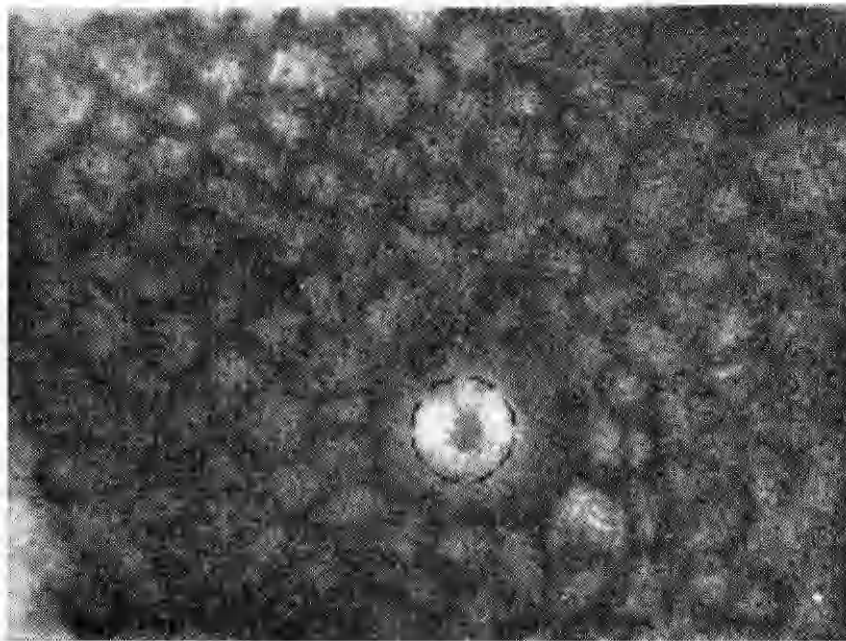
**2. Спонтанные конвективные ячейки в испаряющемся слое.** В режиме естественного испарения, как и при действии излучения, можно ожидать проявления конвекции температурной и концентрационной природы, поскольку коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  зависит как от температуры, так и от концентрации раствора. Разница  $\delta\sigma$  в поверхностном натяжении между участками поверхности слоя с различными температурой  $T$  и концентрацией  $C$  равна

$$(2.1) \quad \delta\sigma = \sigma'_T \delta T + \sigma'_C \delta C = \delta\sigma_T + \delta\sigma_C.$$

Здесь  $\sigma'_T$  и  $\sigma'_C$  — средние коэффициенты температурной и концентрационной зависимостей поверхностного натяжения. Для исследованных растворов  $\sigma'_T \approx -0,1$  мН/(м·К),  $\sigma'_C \approx 0,1$  Н·л/(м·кг) [14].

При испарении растворителя происходит снижение температуры и рост концентрации раствора на поверхности. Оценки для этилового спирта на силикатном стекле, выполненные по методике [15], дали разницу в температуре между нижней и свободной поверхностями жидкого слоя около 15 К. При расчете предполагали, что перемешивания жидкости не происходит и нижняя граница слоя имеет температуру окружающей среды, так как находится в тепловом контакте со стеклом, теплопроводность которого во много раз больше, чем у спирта. В реальных условиях температурная разница меньше из-за конвекции в слое, однако, будучи следствием непрекращающегося испарения и причиной самой конвекции, эта разница всегда положительна. Наряду с температурным в слое имеет место и концентрационный поперечный градиент, обусловленный испарением растворителя с поверхности. Таким образом, при испарении слой находится в состоянии избытка поверхностной энергии, так как вблизи открытой межфазной границы находится жидкость с большим поверхностным натяжением, чем в глубине слоя. Это состояние неустойчиво и приводит к формированию циркуляционных конвективных потоков, деформирующих поверхность.

Ячейки на испаряющемся слое удается наблюдать лишь в отсутствие растекания, что обеспечивали нанесением слоя на подложку в виде круглого стекла диаметром около 2 см. Острый край подложки удерживал жидкость в пределах стекла, препятствуя обычному в этих случаях растеканию [14] или напозданию на стенку кюветы [16]. На рис. 1 показано изображение участка слоя бутанола толщиной 0,3 мм через 2 мин после нанесения раствора на стекло. Светлым участкам изображения соответствуют углубления на поверхности слоя. Ячейки имеют полигональную и неустойчивую форму, так как из-за осесимметричных поверхностных градиентов температуры и концентрации происходят слабый, но постоянный центробежный перенос вещества по слою и накопление его на периферии подложки [17]. Наиболее выразительные и устойчивые конвективные

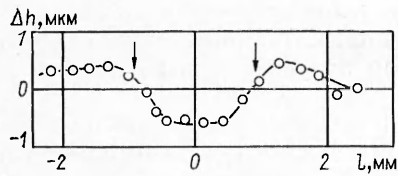


Р и с. 1

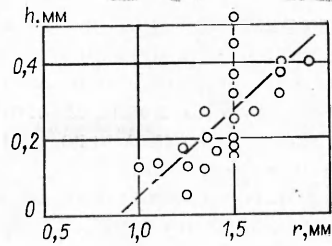
структуры формируются в слоях жидкостей из средней части таблицы. В слое бутанольного раствора толщиной  $0,3+0,03$  мм ячейки с периодом  $0,9+0,1$  мм возникали за 2—3 мин. Для более летучего этанола время оформления ячеек составляет около 1 мин, при этом в слое толщиной  $0,15+0,03$  мм они имели период  $0,4+0,1$  мм. Период ячеек всегда примерно в 3 раза больше толщины слоя, что справедливо вообще для ячеек этого типа [18]. Из микрофотометрических определений следует, что глубина рельефа над спонтанными ячейками не превышает  $0,5$  мкм. На заключительных стадиях испарения растворителя ячейки разрушались конвекцией, которая сопровождает высыхание [14].

**3. Конвекция при локальном облучении.** При облучении можно наблюдать конвекцию различных характеров в зависимости от соотношения абсолютных значений слагаемых в (2.1). При  $|\delta\sigma_T| > |\delta\sigma_C|$  имеет место отток раствора из облучаемого участка, а при обратном соотношении происходит подтекание пленки раствора в облучаемую зону слоя, обусловленное концентрационной конвекцией. Феноменология второго случая рассмотрена в [8, 19].

Первая ситуация реализуется в начале облучения и сохраняется многие минуты в случае слоев толщиной более  $0,3$  мм, где концентрация раствора в облучаемой зоне не повышается, так что  $\delta C \approx 0$ , поэтому  $\delta\sigma \approx \delta\sigma_T < 0$ . Уменьшение поверхностного натяжения приводит к возникновению центробежных приповерхностных потоков, которые вследствие конечной вязкости жидкости формируют рельеф в виде углубления, окруженного валиком. Разность капиллярных давлений между тороидальной зоной валика и центром облучаемого участка поверхности обуславливает обратные потоки в нижней части слоя. В стационарном состоянии массопереносы противоположными потоками уравниваются и формируется конвективная ячейка со стационарными распределениями скоростей, температур и профилем поверхности. На рис. 2 показано осевое сечение углубления для слоя раствора в бутаноле толщиной  $0,3$  мм на стекле. Стрелками обозначены границы пучка,  $l$  — расстояние от его оси. Асимметричный характер профиля обусловлен приповерхностной конвекцией в слое, которую полностью подавить не удается. В связи с этим, а также из-за соседних спонтанно возникших ячеек испарительной природы, дополнитель-



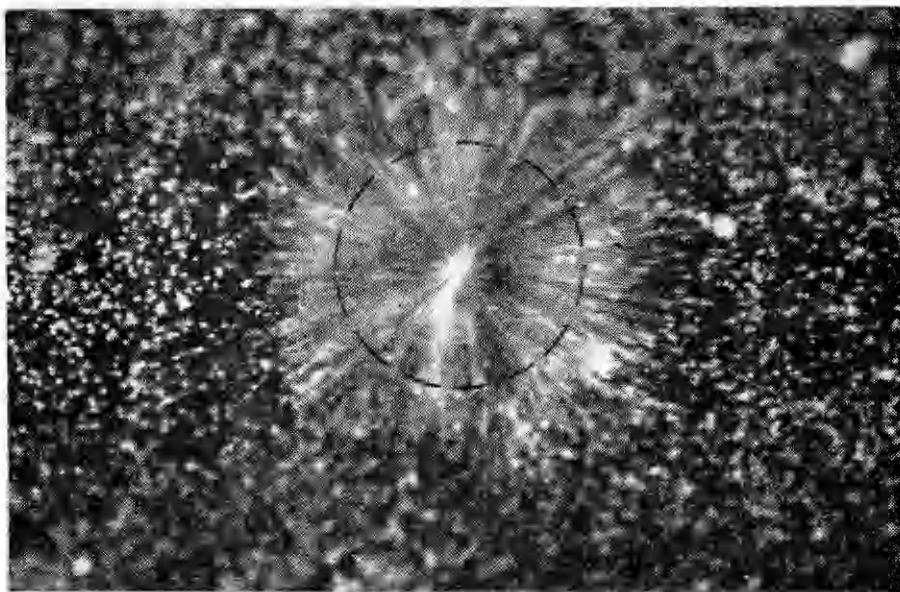
Р и с. 2



Р и с. 3

но деформирующей поверхность, положение невозмущенной поверхности жидкости (нулевая линия) показано на рис. 2 в некоторой степени условно.

Радиус  $r$  ячейки слабо зависит от вязкости и определяется в основном толщиной слоя  $h$  и диаметром пучка излучения. На рис. 3 прямая соответствует пучку с радиусом 0,9 мм. Граница пучка определена по интенсивности излучения, равной 0,1 от максимальной. При выборе критерия руководствовались, в частности, тем, что в этом случае при устремлении толщины слоя к нулю радиус ячейки приближается к радиусу пучка. Важно отметить, что при малой мощности излучения диаметр ячейки слабо зависит от теплопроводности подложки и подводимой мощности. Так, при радиусе пучка 0,4 мм уменьшение мощности в 5 раз приводит к сокращению размера ячейки лишь на 20 %. С точностью 20 % для всех материалов подложки размеры ячеек совпадают. Разброс экспериментальных точек на рис. 3 обусловлен низкой точностью измерения как толщины неустойчивого слоя, так и размера участка слоя, охваченного конвекцией. На фотографических изображениях границу ячейки не всегда удается определить достаточно точно (рис. 4). Интересно сравнить соотношение между толщиной слоя и радиусом ячейки (рис. 3) с такой же характеристикой для спонтанных ячеек. Выше отмечено, что при испарительной конвекции в слоях малой толщины радиус ячейки составляет около  $1,5 h$ . В случае вынужденной конвекции для толщин от 0,1 до 0,5 мм линейная аппроксимация диаграмм рассеяния  $r = r_{\text{п}} + 1,5 h$ , где  $r_{\text{п}}$  — радиус пучка, а коэффициент при  $h$  имеет среднее квадратическое отклонение 0,3.



Р и с. 4

Создаваемая локальным облучением ячейка влияет на расположение соседствующих с нею ячеек, оставляя неизменным их период (см. рис. 1). Штрихами на фото обозначена зона облучения диаметром 1,8 мм. Изображение получено после многократного контратипирования исходного негатива, в результате чего при некотором огрублении изображения повысился его контраст.

**4. Массоперенос при конвекции.** В таблице приведены экспериментальные значения скорости  $v_n$  движения жидкости на поверхности ячейки в точке, соответствующей перегибу на боковой стенке углубления при слое толщиной 0,35 мм на стекле. Уменьшение мощности в 5 раз сопровождается примерно пятикратным уменьшением скорости. Для бутанола при толщине 0,15 мм  $v_n = 0,9 \pm 0,2$  мм/с. Рост вязкости и уменьшение толщины слоя отрицательно сказываются на скорости конвекции.

Непосредственные наблюдения показали, что в центре ячейки вертикальное движение происходит в очень узком канале. При диаметре пучка около 2 мм канал имеет диаметр около 0,2 мм. В связи с этим можно положить полную длину горизонтального участка конвективного пути равной  $r$ . Для оценки скорости на поверхности слоя предположим, что в поперечном сечении конвективного цикла под точкой перегиба на расстоянии от оси пучка, примерно равном  $r/2$ , наблюдается линейное распределение скорости по вертикали в центробежном и параболическое в обратном потоках [20]. Последний обусловлен разностью давлений  $p_2 - p_1$  в периферийной и центральной областях ячейки. При этом на подложке и на высоте  $2a$  над подложкой скорости равны нулю. Расположим начало вертикальной оси  $z$  на высоте  $a$  над подложкой. Тогда

$$(4.1) \quad v_1 = B(z - a), \quad a \leq z \leq h - a;$$

$$(4.2) \quad v_2 = -\frac{a^2 [1 - (z/a)^2]}{2\mu} \frac{(p_2 - p_1)}{b}, \quad |z| \leq a.$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  — скорости центробежного и обратного потоков;  $b$  — расстояние между центральным мениском (собственно углублением) и мениском валика, или радиус тороида, примерно равный  $r$ ;  $B$  — константа. Обратный поток под точкой перегиба на поверхности слоя обусловлен средним градиентом лапласова давления:  $(p_2 - p_1)/b \approx (\sigma/r)(1/R_2 + 2/R_1)$  ( $R_2$  и  $R_1$  — средние радиусы кривизны тороидального валика и углубления в центре).

При исследованных толщинах слоя гравитационной конвекцией можно пренебречь, так как статическое число Бонда, определяемое как отношение гидростатических сил к капиллярным, составляет не более 0,1. К такому же выводу о преобладающей роли капиллярных сил при лазерной обработке поверхности металла пришли авторы [21].

Из условия сшивки производных функций (4.1) и (4.2) в точке  $a$  следует  $B = (a\sigma/r\mu)(2/R_1 + 1/R_2)$ . Исходя из равенства объемных расходов в центробежном и обратном потоках, получаем аналогично [22]  $a = h/3$ . Скорость  $v_n$  частиц на поверхности слоя находим из выражения

$$(4.3) \quad v_n = (h^2\sigma/(9r\mu))(2/R_1 + 1/R_2).$$

Радиусы  $R$  определяли по графикам, аналогичным рис. 2. Из-за причин, указанных в п. 3, относительная ошибка при этом составила около 30%. Для бутанола при толщинах 0,25 и 0,35 мм средние значения радиусов кривизны равны и составляют около 0,5 м. Выражение (4.3) дает значения скоростей соответственно 0,25 и 0,5 мм/с. Расчетные значения близки экспериментальным, равным соответственно  $0,3 \pm 0,1$  и  $2,0 \pm 0,5$  мм/с.

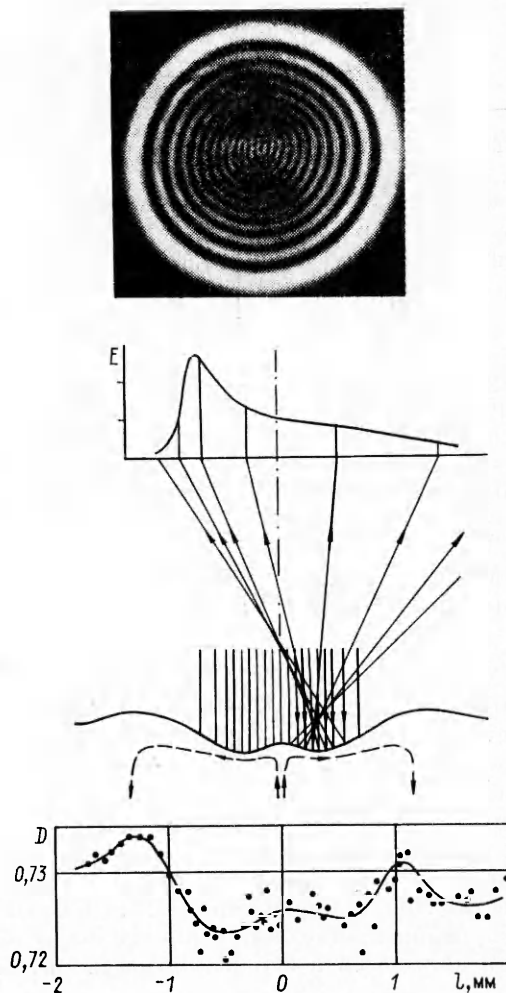
Непосредственные наблюдения и оценки свидетельствуют, что на прямолинейных участках конвективного пути поток имеет ламинарный характер. Даже для жидкостей малой вязкости, у которых можно ожидать скорость на поверхности порядка 10 мм/с, число Рейнольдса  $Re$  не превышает 2 для центробежного потока и 25 для вертикальной трубки в центре ячейки; для центробежного потока  $Re = av_n/\mu$ . При оценке значения

Ре для вертикального потока скорость подсчитывали, исходя из предположения равенства объемных расходов в центральном цилиндрическом канале диаметром 0,2 мм и в обратном потоке на расстоянии  $r/2$  от центра. С учетом того что  $a = h/3$ , среднюю скорость обратного потока принимали равной  $v_{\text{п}}/4$ , тогда в вертикальном канале она составляет около 60 мм/с.

**5. Рельеф на дне углубления.** В верхней части рис. 5 показано распределение излучения в сечении пучка, отраженного углублением. Распределение получено на высоте 1 м над слоем, диаметр внешнего кольца 15 мм. Картина имеет явно интерференционное происхождение. Теоретически этот вопрос рассмотрен в [23], однако в экспериментальном отношении исследован лишь качественно. Авторами [23, 24] было предположено, что получаемая картина есть результат интерференции пучков, отраженных собственно углублением и выпуклым тороидальным зеркалом валика вокруг него. Рис. 2, однако, свидетельствует, что тороидальный валик не может проявиться в интерференционной картине, так как находится за пределами пучка излучения.

Микрофотометрические измерения на изображениях деформированного участка поверхности, полученных после контрастирования и повышения контраста, обнаружили в центре углубления слабо выраженную выпуклость. На рис. 5 представлена микрофотограмма дубль-позитива изображения ячейки, профиль которой приведен на рис. 2. Как видно, в целом рельеф на поверхности слоя имеет форму чаши. В центре деформированного участка поверхности частицы жидкости резко изменяют направление движения с вертикального вверх на горизонтальное (показано стрелками). При этом гидродинамическое давление остановленной струи уравновешивается лапласовым давлением выпуклого мениска. В центральной части рис. 5 приведены реконструкция профиля поверхности, сделанная по микрофотограмме, и ожидаемое распределение освещенности  $E$  в сечении пучка, отраженного одной стороной профиля. Интерференция таких распределений дает картину, показанную в верхней части рис. 5. Расходимость отраженных пучков и, следовательно, диаметр интерференционной картины определяются кривизной тороидальной ложбинки на дне углубления. По этой причине он растет с уменьшением толщины слоя (сближением стенок углубления) и ростом мощности излучения или снижением теплопроводности подложки (увеличением скорости конвекции).

**6. Формирование конвективной ячейки.** Развитие конвекции изучено путем анализа изменений в геометрии пучка, отраженного углублением.



Р и с. 5



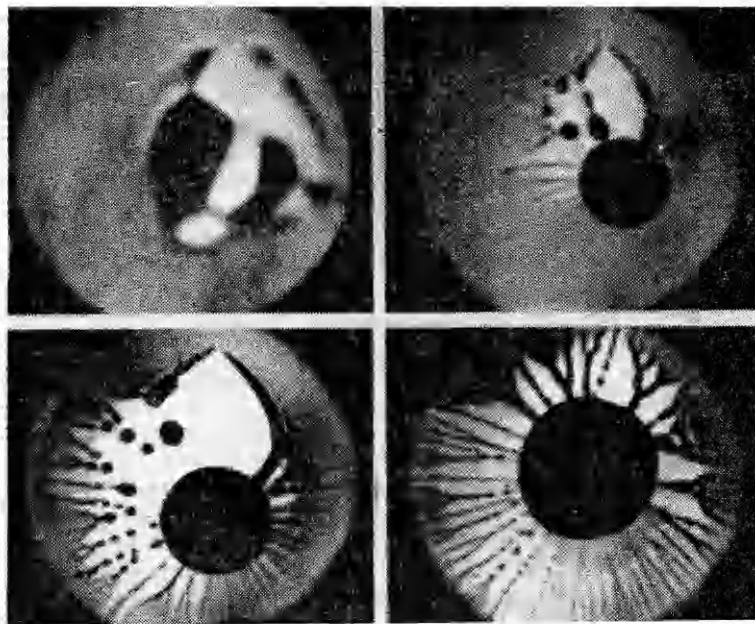
Растворитель	$\mu, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (температура, °C) [12]	$\sigma, \text{ мН/м}$	$\sigma_T', \text{ мН/}$ $/(м\cdot\text{К})$ [13]	$v_{\text{п}}, \text{ мм/с}$	$k, \text{ с}^{-1}$
Ацетон	0,32 (20)	23,7	-0,11	—	—
1, 2-Дихлорэтан	0,80 (25)	32,5	-0,14	—	—
Этанол	1,08 (25)	22,8	-0,08	4,8+1,6	3,1
Бутанол	2,95 (20)	24,6	-0,09	2,0+0,5	1,7; 2,5; 3,6
Октанол	7,6 (25)	27,5	-0,08	0,5+0,2	1,8
Циклогексанол	68 (20)	26,5	-0,10	0,25+0,05	2,0

Поведение диаметра интерференционной картины обусловлено изменением кривизны поверхности слоя и, значит, отражает динамику формирования ячейки. Расстояние от слоя до экрана выбирали достаточно большим ( $\sim 3 \text{ м}$ ), чтобы на нем отраженный пучок был расходящимся в течение большей части времени формирования ячейки. В таблице представлены значения константы скорости  $k$  образования ячеек в слоях толщиной  $0,3 \text{ мм}$  на стекле. В случае бутанола приведены константы для слоя на ПММА, стекле и латуни соответственно. При обработке данных предполагали, что диаметр  $\Phi$  картины изменяется со временем  $t$  по закону

$$(6.1) \quad \Phi = \Phi_c [1 - \exp(-kt)]$$

( $\Phi_c$  — стационарное значение диаметра). Обычно результаты хорошо описывались выражением (6.1) вплоть до значений  $\Phi = 0,8 \Phi_c$ , после чего процесс несколько замедлялся. Из таблицы следует, что время достижения стационарного состояния слабо зависит от вязкости жидкости и теплопроводности подложки.

При малой толщине слоя и летучем растворителе развитие термокапиллярного конвективного процесса осложняется испарением жидкости. При толщине слоя  $0,2 \text{ мм}$  на ПММА и мощности  $1 \text{ мВт}$  после  $20 \text{ с}$  облучения происходит разрыв слоя вследствие накопления тепла, усиления конвекции и испарения растворителя. При этом конвекция изменяет



Р и с. 6

свой характер, превращаясь из термокапиллярной в концентрационную, так как в выражении (2.1) по абсолютному значению второй член становится больше первого. В центре облучаемой зоны на обнаженной подложке собирается капля концентрата, которая поглощает энергию излучения и создает вокруг себя на подложке осесимметричный градиент температуры. Последний поддерживает центростремительное подтекание жидкости к капле в виде струй и мелких капель. На рис. 6 показано развитие концентрационной конвекции после разрыва слоя на облучаемом участке диаметром 0,6 мм. При небольшом объеме газовой фазы и длительном облучении в центре облучаемой зоны накапливается растворенное вещество, а на холодных участках подложки остается чистый растворитель [5, 19].

Автор выражает благодарность Г. П. Лурье за содействие в проведении исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anand J. N., Balwinsky R. Z. Surface deformation of thin coatings caused evaporative convection // *J. Colloid Interface Sci.*— 1969.— V. 31, N 2.
2. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий.— Л.: Химия, 1981.
3. Островский М. В. О возникновении крупномасштабной пульсирующей ячейистой конвекции на поверхности раздела фаз при экстракции в системах жидкость — жидкость // *Коллоид. журн.*— 1976.— Т. 38, № 5.
4. Александров И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей.— Л.: Химия, 1975.
5. Безуглый Б. А., Галашин Е. А. и др. Разделение примесей в жидкости при тепловом действии лазерного излучения // *Письма в ЖТФ.*— 1976.— Т. 2, вып. 18.
6. Безуглый Б. А., Галашин Е. А. Термотензография — новый способ получения изображений // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.*— 1982.— Т. 27, вып. 1.
7. А. с. 1113774 СССР, Репрографический светочувствительный материал/Б. А. Безуглый, Н. П. Нетесова, В. В. Низовцев // *Опубл. в БИ*, 1984, № 34.
8. Безуглый Б. А., Галашин Е. А., Федотов А. Н. Исследование явлений фотоконденсации и фотокристаллизации // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии.*— 1977.— Т. 22, вып. 1.
9. Боровский И. Б., Городецкий Д. Д. и др. О поверхностном легировании металлов с помощью непрерывного лазерного излучения // *Физика и химия обраб. материалов.*— 1984.— № 1.
10. Безуглый Б. А. Капиллярная конвекция, управляемая тепловым действием света, и ее применение в способах регистрации информации: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— М.: МГУ, 1985.
11. Суходольский А. Т. Светокапиллярные явления // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*— 1986.— Т. 50, № 6.
12. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.
13. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина.— Л.: Химия, 1984.
14. Низовцев В. В., Нетесова Н. П. О растекании капли этанольного раствора кристаллического фиолетового // *Коллоид. журн.*— 1985.— Т. 47, № 5.
15. Фуке Н. А. Испарение и рост капель в газообразной среде.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
16. Пшеничников А. Ф., Токменина Г. А. Деформация свободной поверхности жидкости термокапиллярным движением // *Изв. АН СССР. МЖГ.*— 1983.— № 3.
17. Низовцев В. В., Нетесова Н. П. Капиллярная конвекция при растекании и испарении капли раствора поверхностно-инактивного вещества // *Коллоид. журн.*— 1985.— Т. 47, № 6.
18. Джозеф Д. Устойчивость движений жидкости.— М.: Мир, 1981.
19. Безуглый Б. А., Низовцев В. В. Исследование явления образования капель при облучении светом капиллярных пленок растворов // *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия.*— 1981.— Т. 22, № 6.
20. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса.— М.: Химия, 1974.
21. Cline H. E. Surface rippling induced in thin film by a scanning laser // *J. Appl. Phys.*— 1981.— V. 52, N 1.
22. Саночкин Ю. В. Установившееся термокапиллярное движение в горизонтальном слое жидкого металла, локально нагреваемого сверху // *Изв. АН СССР. МЖГ.*— 1984.— № 6.
23. Da Costa G., Calatroni J. Transient deformation of liquid surface by laser-induced thermocapillarity // *Appl. Optics.*— 1979.— V. 18, N 2.
24. Da Costa G. Thermocapillary self-focusing of a laser beam // *Phys. Lett.*— 1980.— V. 80a, N 4.

Поступила 12/Х 1987 г.