

制备工艺对铌锑-锆钛酸铅系压电陶瓷性能的影响

张 伟, 孙清池, 马卫兵

(天津大学材料学院, 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 由 Nb^{5+} , Sb^{3+} 置换锆钛酸铅的 B 位离子, 制备了用作大功率水声换能器材料的铌锑-锆钛酸铅系压电陶瓷。采用固相法合成了 $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.44\sim 0.49$) 粉体。通过 X 射线衍射及扫描电镜分析, 研究了不同锆钛比和烧结温度对陶瓷的相组成、显微结构和介电、压电性能的影响。结果表明: 当合成温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得的粉体的主晶相为钙钛矿结构。当 Zr/Ti 摩尔比为 51/47, 烧结温度为 $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 各项性能达到最佳值, 介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 为 1945, 介电损耗 $\tan\delta$ 为 0.019, 压电常数 d_{33} 为 425 pC/N , 机电耦合系数 K_p 为 0.65, Curie 温度 θ_c 为 $352\text{ }^\circ\text{C}$ 。铌锑-锆钛酸铅系压电陶瓷的烧结温度范围宽, 具有较强的工艺操作性且 θ_c 高。

关键词: 铌锑-锆钛酸铅系压电陶瓷; 介电常数; 压电常数; Curie 温度

中图分类号: TM282 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2009)02-0238-05

INFLUENCE OF FABRICATION PROCESS ON PROPERTIES OF LEAD NIOBIUM-STIBIUM ZIRCONATE TITANATE FOR PIEZOELECTRIC CERAMICS

ZHANG Wei, SUN Qingchi, MA Weibing

(Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.44-0.49$) piezoelectric ceramics were prepared by the conventional solid solution method using Nb^{5+} , Sb^{3+} substitution of B-site ions of lead zirconate-titanate (PZT) for use in high power underwater transducers. The effects of the Zr/Ti mole ratio and sintering temperature on its phase composition, microstructure, dielectric and piezoelectric properties were investigated. The results show that powder obtained at a calcination temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$ has a pure perovskitic structure. Ceramic with a Zr/Ti ratio of 51/47 sintered at $1230\text{ }^\circ\text{C}$ has the optimum properties, with a relative dielectric constant $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ of 1945, a dielectric loss $\tan\delta$ of 0.019, a piezoelectric constant d_{33} of 425 pC/N , a planar coupling coefficient K_p of 0.65 and a Curie temperature θ_c of $352\text{ }^\circ\text{C}$. This ceramic demonstrated strong operability in the preparation and has a widespread sintering temperature range and high θ_c .

Key words: lead niobium-stibium zirconate titanate; dielectric constant; piezoelectric constant; Curie temperature

压电陶瓷是一类重要的功能陶瓷材料,^[1]以锆钛酸铅(lead zirconate-titanate, PZT)为基的陶瓷因优良的压电和介电性能广泛应用于机械、通信等方面。^[2]铌锑-锆钛酸铅系压电陶瓷的谐振频率稳定性和时间稳定性好,^[3]能应用于大功率水声换能器,^[4]也可用于高温探伤以及测厚等方面。锆钛比变化对 PZT 基陶瓷的性能影响很大,因此,为了得到良好的介电和压电性能,通常将组成选择在相界附近。^[5-8]

黄新友等^[5]对铌锑-锆钛酸铅的研究显示:当 $\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 含量为 0.02 mol 时,最大压电性能出现在 Zr/Ti 摩尔比为 54/44 处,但没有给出此时的压电常数 d_{33} 等具体性能参数。为了弥补这一不足,进一步研究了锆钛比和烧结温度对铌锑-锆钛酸铅陶瓷的相结构、显微结构和介电、压电性能的影响,确定了 Curie 温度,并对该陶瓷在高温下的老化性能进行分析。

收稿日期: 2008-06-23。 修改稿收到日期: 2008-08-13。

第一作者: 张 伟(1985—),女,硕士研究生。

通讯作者: 孙清池(1952—),男,副教授。

Received date: 2008-06-23. Approved date: 2008-08-13.

First author: ZHANG Wei (1985—), female, graduate student for master degree.

E-mail: irenelemon@163.com

Correspondent author: SUN Qingchi (1952—), male, associate professor.

E-mail: qcsun@tju.edu.cn

1 实 验

铌锆-锆钛酸铅陶瓷的基础组成为 $0.02\text{Pb} \cdot (\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3 (x=0.44 \sim 0.49)$ 。实验所用原料包括: Pb_3O_4 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , ZrO_2 和 TiO_2 , 纯度(质量分数)均大于 99%。将氧化物粉料按化学计量比混合, 湿法球磨 4 h, 混合料干燥后过筛, 密封后在 900°C 保温 2 h 高温合成。合成后的粉体球磨后添加 7% 的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA) 黏结剂, 预压造粒, 经 300 MP 加压成型, 制成 $\phi 15 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ 的圆片, 排胶后样品在 1 190, 1 210, 1 230, 1 250 $^\circ\text{C}$ 和 1 270 $^\circ\text{C}$, 密封埋烧 2 h。烧成后的样品在 750 $^\circ\text{C}$ 保温 10 min 被覆银电极。随后, 在 120 $^\circ\text{C}$ 硅油中极化 20 min, 场强为 2 500 V/mm。极化后的样品放置 24 h 后测量性能。

采用传输线路法测量谐振频率 f_r , 反谐振频率 f_a 以及相应的等效阻抗 Z_m , 通过查表求出机电耦合系数 K_p 。电容 C 和介电损耗 $\tan\delta$ 用 Automatic LCR Meter4225 测量, 测量频率为 1 kHz, 由电容算出相对介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 。压电常数 d_{33} 由 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量。用日本理学 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪进行晶相分析。采用 XL-300 型环境扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察晶粒形状、晶界状况。

2 结果和讨论

2.1 相结构和相界的确定

图 1 为 900°C 煅烧 2 h 后, 不同 Zr/Ti 摩尔比合成料 XRD 谱。研究表明: 850°C 时 XRD 谱有杂相生成, 900 , 950°C 均能合成钙钛矿结构, 但 950°C 合成料难以研磨粉碎。理论上, 如果合成温度高一些, 原料就能充分反应, 但合成温度太高, 将影响研磨, 如果预烧温度恰当的话, 能扩大陶瓷的烧结温度范围。^[9]综合考虑, 选择 900°C 作为随后实验样品的合成温度。在图 1 的 XRD 谱中, 所有的衍射峰均对应纯钙钛矿 XRD 标准谱, 说明粉体已经为钙钛矿结构。相界可以通过三方相特征峰[r(200)]和四方相 2 个特征峰[t(200)]和[t(002)]的变化来分析。^[10]从图 1 可以看出: 当 Zr/Ti 摩尔比为 49/49~52/46 时, 出现三重峰, 三方相和四方相共存, 由此可知该组成为三方和四方的相界处。^[11]

2.2 微观形貌和晶粒度

图 2 为 1230°C 烧结的不同 Zr/Ti 摩尔比陶瓷样

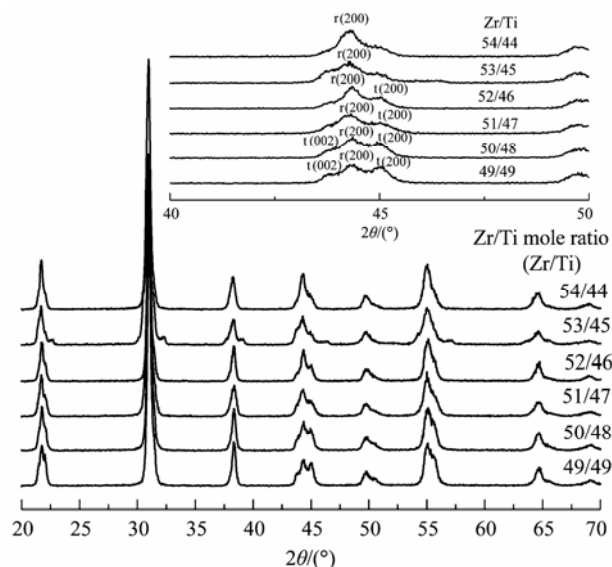


图 1 900°C 煅烧 2 h 后, $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.98\text{Pb} \cdot \text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品的 XRD 谱
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ samples calcined at 900°C for 2 h
r—Trilateral; t—Tetragonal.

品的 SEM 照片。由图 2 可以看出: 当 Zr/Ti 摩尔比为 49/49 时, 陶瓷样品的平均晶粒尺寸为 $2.5 \mu\text{m}$ 左右; 当 Zr/Ti 摩尔比为 51/47 时, 样品的平均晶粒尺寸为 $2 \mu\text{m}$ 左右; 当 Zr/Ti 摩尔比为 54/44 时, 样品的平均晶粒尺寸为 $4.5 \mu\text{m}$ 左右。随着 Zr 含量增加, 晶粒尺寸先减小后增大。在 1230°C 烧结后, 陶瓷样品的晶粒和晶界致密, 晶粒均匀。张延平^[4]指出: 晶粒尺寸相差太大时, 极化过程中尺寸小的晶粒耐电场强度低, 容易被击穿。而尺寸相近的晶粒耐电场强度相差不大, 可以共同承受更大的电场, 极化也更充分。当 Zr/Ti 摩尔比为 51/47 时, 陶瓷样品良好均匀的晶粒尺寸使样品获得高介电和压电性能。所以, 确定最佳烧成温度后, 材料才能获得最佳性能。

2.3 介电和压电性质

压电陶瓷的介电和压电性能不仅和瓷体的组成和结构有关, 还和制备和烧结工艺有很大关系。图 3 和图 4 为 Zr/Ti 摩尔比为 51/47 时, 不同烧结温度制备的铌锆-锆钛酸铅陶瓷的 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\tan\delta$, d_{33} , K_p 的变化。

由图 3 和图 4 看出: 铌锆-锆钛酸铅陶瓷的介电和压电性能都遵循先增大后降低的趋势, 但烧结温度为 $1190 \sim 1270^\circ\text{C}$ 范围内, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 和 d_{33} 变化微小, 介电损耗 $\tan\delta$ 为 $1.5\% \sim 1.9\%$, K_p 为 $0.6 \sim 0.65$ 。 1230°C 烧结的铌锆-锆钛酸铅陶瓷的综合性能较好, 此时的样品也最致密, 晶粒尺寸最均匀。以上说明烧结

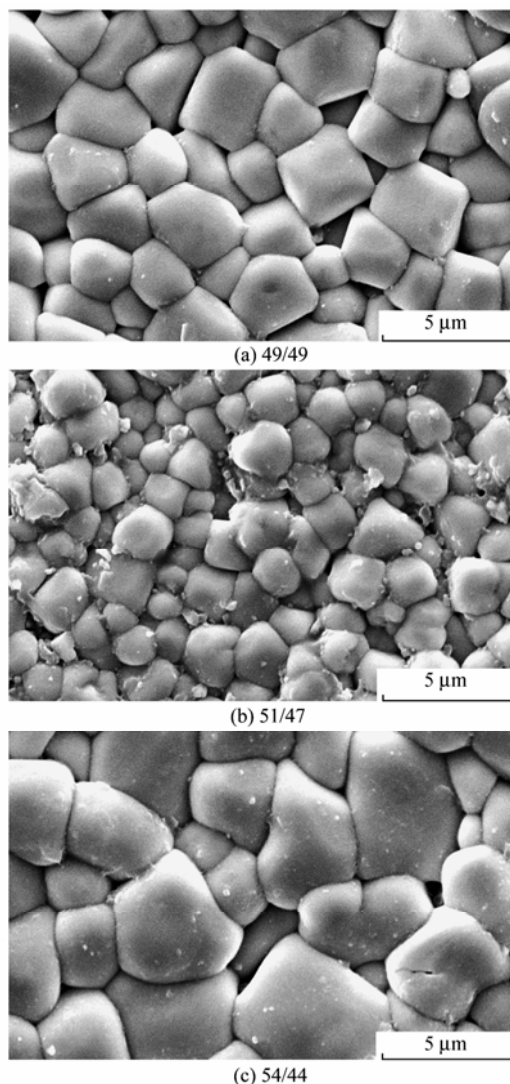


图2 1230 °C烧结的不同Zr/Ti摩尔比陶瓷样品的SEM照片
Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photographs of samples with different Zr/Ti mole ratios sintered at 1230 °C

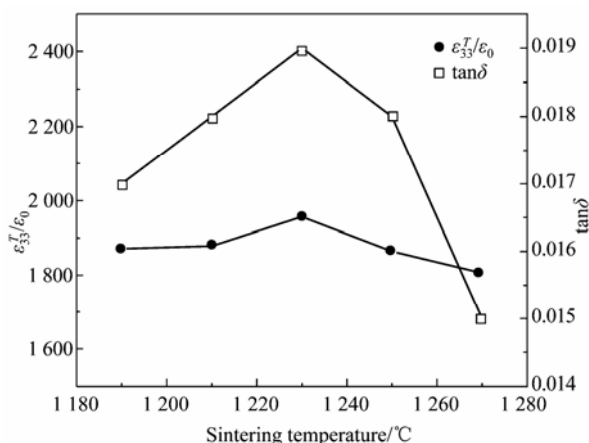


图3 不同烧结温度制备的0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{0.51}Ti_{0.47}O₃陶瓷的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$
Fig.3 Relative dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, dielectric loss $\tan\delta$ of the 0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{0.51}Ti_{0.47}O₃ ceramic as a function of sintering temperature

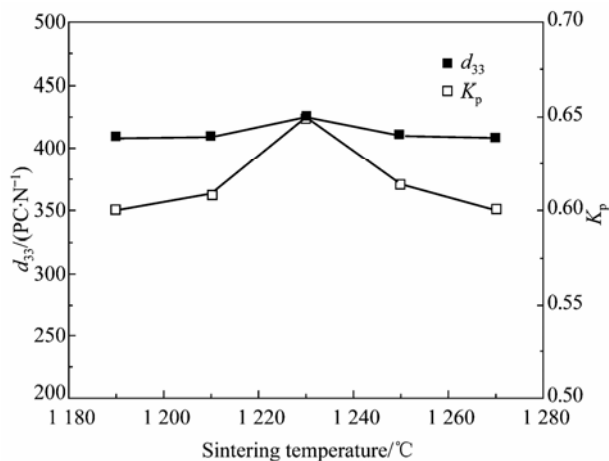


图4 不同烧结温度制备的0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{0.51}Ti_{0.47}O₃陶瓷的 K_p , d_{33}
Fig.4 Piezoelectric constant d_{33} , planar coupling coefficient K_p of the 0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{0.51}Ti_{0.47}O₃ ceramic as a function of sintering temperature

温度对介电电压性能影响不大, 铌锑-锆钛酸铅陶瓷的烧结温度范围宽, 工艺操作性强。

图5为1230 °C烧结的0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{1-x}Ti_xO₃陶瓷的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\tan\delta$, d_{33} 和 K_p 随Zr含量的变化。当Zr/Ti摩尔比为51/47时, 由物相分析和显微结构观察结果可知: 当Zr/Ti摩尔比为51/47时, 陶瓷的组成处于准同相界, 即三方相和四方相共存, 固溶体结构活动大。因为准同相界附近, 随着Zr/Ti摩尔比的变化, 四方相和三方相一种结构扩大, 另一种结构缩小, 这使得晶相结构转变的机械应力变得松弛, 在外电场作用下, 电畴易取向, 转向系数高, 导致机械损耗增大, 当Zr/Ti摩尔比为51/47时, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{33} , K_p 获得最大值。^[12] $\tan\delta$ 随着Zr/Ti摩尔比增加而升高, 因为随着Zr/Ti摩尔比的增加, 三方相增多, 晶体尺寸 c/a 的比值减小, 准同相界向四方相移动, 电畴容易转动, 同时电畴运动数目增多, 导致介电损耗增大。而当Zr/Ti摩尔比为54/44时, 性能比较低, 并不像文献[3]中所指出的在此处出现最佳性能, 从图2可见, 当Zr/Ti摩尔比为54/44时, 只存在三方相特征峰, 这说明偏离了相界, 所以性能出现降低。

2.4 Curie 温度

图6为0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.98PbZr_{1-x}Ti_xO₃陶瓷样品在1 kHz的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 随温度的变化。由图6可以看出: 随Zr/Ti摩尔比增加, Curie温度降低, 介电峰值时的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 介于14 000~27 000之间, 当Zr/Ti摩尔比为51/47时, 出现最大的介电峰值时的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 为26780, 此时Curie温度为352 °C。

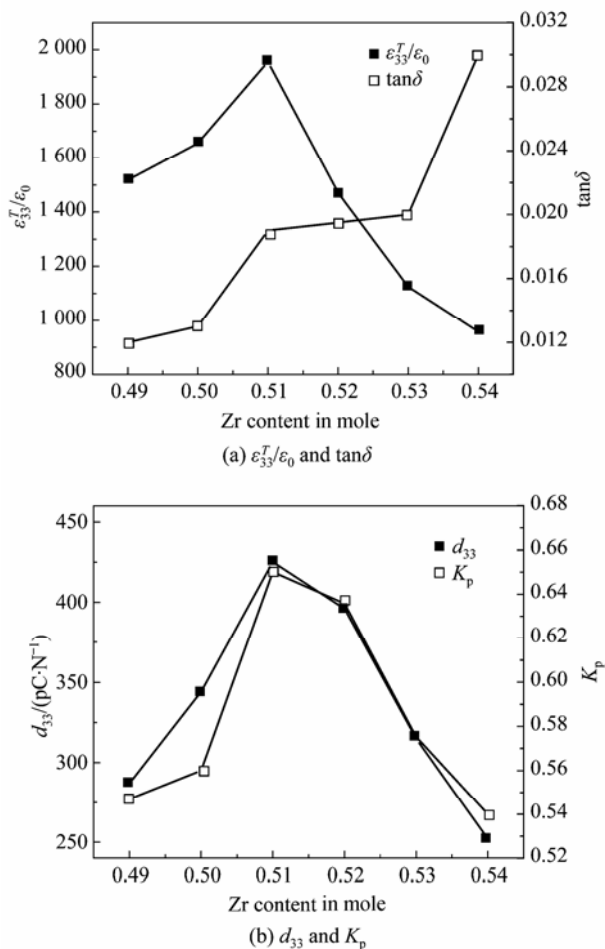


图 5 1 230 °C 烧结制备的 $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{Pb}\cdot\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\tan\delta$, d_{33} 和 K_p 随 Zr 含量的变化

Fig.5 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\tan\delta$, d_{33} , K_p of the $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{Pb}\cdot\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics sintered at 1 230 °C as a function of Zr content

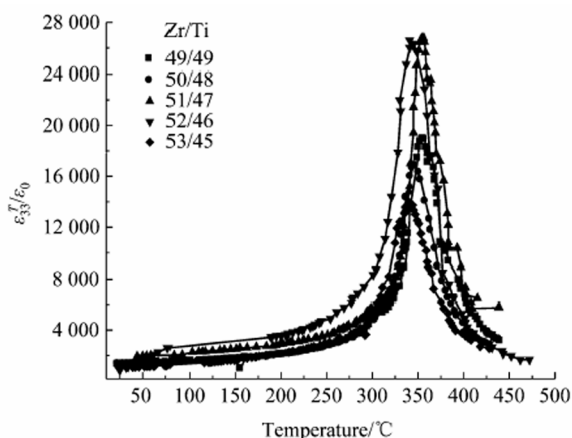


图 6 $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 陶瓷样品在 1 kHz 的 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 随温度的变化

Fig.6 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ of $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ as a function of temperature

鉴于 $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 Curie 温度较高, 还对样品在 16, 100, 125, 150, 175 °C 和 200 °C 烘箱中保温处理 4 h, 自然冷却 24 h 后, 测定了样品的性能, 以便为生产实际提供一些数据支持。所选样品为原始样品经 150 d 老化后的试样, 与极化后 24 h 测试性能相比, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 比原来降低了 4%, d_{33} 降低了 2%。

由表 1 可以看出: 随着热处理温度增加, $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 陶瓷的 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 先增大后降低, 而 d_{33} 和 K_p 则始终降低。随着温度升高, 热运动加剧, 材料内部自发极化形成的畴壁的运动变得容易, 热缺陷增多, 因此, 在电场作用下对介电常数的贡献变大。而随着温度的升高和时间的流逝, 极化后陶瓷内部的 90° 畴受到剩余应力的作用有使内部的 90° 畴恢复到原来位置的趋势, 沿电场取向的 180° 畴也有恢复到反平行排列的趋势, 即陶瓷自发消除机械的和电学的不稳定趋于稳定的趋势, 因此, d_{33} 和 K_p 出现降低。^[13] 性能降低

可用 $\left| \frac{Y(\theta) - Y(16^\circ\text{C})}{Y(16^\circ\text{C})} \right|$ 表示, 其中 Y 表示某一参数,

括号内表示处理温度。当热处理温度升高到 100 °C, d_{33} 比降低了 1.6%, 即由 416 pC/N 降低到 409 pC/N, 降低幅度较为平缓。当热处理为 150 °C 时, d_{33} 降低 9.6%; 随着温度继续升高, 变化幅度增加, 到 200 °C 时, d_{33} 降低 18%, 此时, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 比原来增加了 2%, K_p 降低了 16%, $\tan\delta$ 变化不大。由此可见, 此陶瓷可以在 150 °C 之前使用而不影响性能。

表 1 不同温度老化后 $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\cdot\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品的性能

Table 1 Properties of $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.98\text{PbZr}_{1-x}\cdot\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramic sample in different holding temperature

Temperature/°C	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\tan\delta$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	K_p
16	1 713	0.015 0	416	0.60
100	1 733	0.015 6	409	0.59
125	1 737	0.015 8	389	0.56
150	1 740	0.015 3	376	0.55
175	1 758	0.015 7	350	0.54
200	1 745	0.015 5	335	0.53

3 结 论

(1) 铌锆-锆钛酸铅合成温度为 900 °C 时, 得到的粉体为钙钛矿结构, 相界在 Zr/Ti 摩尔比为 51/47

附近。

(2) 铌锶-锆钛酸铅陶瓷有较宽的烧结温度范围和较高的 Curie 温度。

(3) 1 230 °C 烧结温度制备的铌锶-锆钛酸铅陶瓷的综合性能最佳, 即: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1945$, $\tan\delta=0.019$, $d_{33}=425$ pC/N, $K_p=0.65$, $\theta_c=352$ °C。

(4) 当 Zr/Ti 摩尔比为 49/49~54/44, 陶瓷的 Curie 温度为 359~335 °C。高的 Curie 温度使铌锶-锆钛酸铅陶瓷适于低于 150 °C 下使用而不影响性能。

参考文献:

- [1] 贾敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. $[(\text{Bi}_{1-x-y}\text{La}_x)\text{Na}_{1-y}]_{0.5}\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ 压电陶瓷的性能与微结构[J]. 电子元件与材料, 2004, 11(11): 1-3.
LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Electr Compon Mater (in Chinese), 2004, 11(11): 1-3.
- [2] 李月明, 陈 文, 徐 庆, 等. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系无铅压电陶瓷的介电电压性能[J]. 压电与声光, 2005, 27(2): 167-171.
LI Yueming, CHEN Wen, XU Qing, et al. Piezoelectr Acousto-Opt (in Chinese), 2005, 27(2): 167-171.
- [3] 黄新友, 陆佩文. 铌锶锆钛酸铅陶瓷极化过程的 XRD 研究[J]. 硅酸盐通报, 1993, 12(4): 19-23.
HUANG Xinyou, LU Peiwen. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 1993, 12(4): 19-23.
- [4] 张延平. 电子陶瓷材料物化基础[M]. 北京: 电子工业出版社, 1996: 230-231.
ZHANG Yanping. Electronic Ceramic and Physical Chemistry Boundary (in Chinese). Beijing: Electronic Industry Press, 1996: 230-231.
- [5] 黄新友, 陆佩文. 三方/四方相共存铌锶酸铅压电陶瓷极化的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(10): 422-426.
HUANG Xinyou, LU Peiwen. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2001, 29(10): 422-426.
- [6] BOUCHER E, GUIFFARD B, LEBRUN L, et al. Effects of Zr/Ti ratio on structural, dielectric and piezoelectric properties of Mn-and (Mn, F)-doped lead zirconate titanate ceramics [J]. Ceram Int, 2006, 32: 479-48.
- [7] ZHAO S, WU H, SUN Q. Study on PSN-PZN-PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Mater Sci Eng B, 2005, 123: 203-210.
- [8] Chen K P, Chao L, Zhang X W. Morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution system [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99: 487-490.
- [9] B·贾菲, W·R 库克, H·贾菲, 等. 压电陶瓷[M]. 林声和译. 北京: 科学出版社, 1979: 1-3.
JAFTE B, COOK W R, JAAFFE H, et al. Piezoelectric Ceramics (in Chinese). LIN Shenghe trans. Beijing: Science Press, 1979: 1-3.
- [10] 张沛森, 钟维烈. 压电陶瓷及应用[M]. 山东: 山东人民出版社, 1973: 73 页.
ZHANG Peisen, ZHONG Weilie. Piezoelectric Ceramics and Its Application (in Chinese). Shandong: Shandong People Press, 1973: p73.
- [11] BOUTARFAIA A. Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ ceramics [J]. Ceram Int, 2001, 27: 91-97.
- [12] CHEN H, LONG J, MENG Z. Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN-PZT ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99: 434-436.
- [13] 林声和, 叶至碧, 王裕斌编. 压电陶瓷[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980: 89-90.
LIN Shenghe, YE Zhibi, WANG Yubin, eds. Piezoelectric Ceramics (in Chinese). Beijing: National Defence Press, 1980: 89-90.