

粘结层真空退火处理对热障涂层 热循环寿命的影响研究

刘贺^{1,2}, 李帅^{1,2}, 余春堂^{1,2}, 蒋成洋³, 鲍泽斌¹, 朱圣龙¹, 王福会³

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.中国科学技术大学, 合肥 230026;
3.东北大学, 沈阳 110819)

摘 要: **目的** 研究粘结层真空退火处理对热障涂层热循环条件下服役性能的影响。**方法** 在某二代镍基单晶高温合金上涂覆铂铝粘结层, 然后采用电子束物理气相沉积法沉积氧化钇稳定的氧化锆陶瓷层, 构建热障涂层体系, 在 1100 °C 下可自动升降的循环氧化炉中进行热循环测试, 通过高精度电子天平对涂层样品进行称量并绘制质量变化曲线, 采用拍摄宏观照片的方式观察样品表面陶瓷层剥落情况, 利用扫描电子显微镜观察沉积态及热循环后的样品截面微观组织结构形貌。**结果** 与沉积态粘结层相比, 在高真空中进行退火处理后, 热障涂层的热循环寿命几乎增加一倍, 且陶瓷层与热生长氧化膜结合良好。未经过真空处理的铂铝涂层表面陶瓷层发生明显剥落, 且热生长氧化膜质量较差, 出现了明显裂纹。**结论** 真空退火处理可使铂铝涂层表面更加平整, 在高温氧化过程中生成的低缺陷氧化膜有更好的质量, 陶瓷层与粘结层的结合力更强, 热障涂层体系的服役性能和寿命得到有效提升。

关键词: 热障涂层; 铂铝涂层; 循环氧化; 热生长氧化膜

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0035-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.004

Influence of Bond-coat Vacuum-annealing on the Lifetime of EB-PVD TBCs

LIU He^{1,2}, LI Shuai^{1,2}, YU Chun-tang^{1,2}, JIANG Cheng-yang³,
BAO Ze-bin¹, ZHU Sheng-long¹, WANG Fu-hui³

(1.Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3.Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the influence of bond-coat vacuum-annealing treatment on the service performance of thermal barrier coating under thermal cycle. Pt-modified nickel aluminide (PtAl) bond-coat by vapor phase aluminizing (VPA) and yttria stabilized zirconia (YSZ) top-coat by electron beam vapor physical deposition (EB-PVD) were sequentially deposited to a second-generation Ni-base superalloy to construct a thermal barrier coating system. The thermal cycle test was carried out in a cycling oxidation furnace which could automatically rise and fall at 1100 °C. Net weight of the coating samples

收稿日期: 2019-06-13; 修订日期: 2019-08-14

Received: 2019-06-13; Revised: 2019-08-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51671202); 辽宁省百千万人才工程项目 (201701)

Fund: Supported by General Program of National Natural Science Foundation of China (51671202) and the 'Liaoning Baiqianwan Talents' Program (201701)

作者简介: 刘贺 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高温防护涂层。

Biography: LIU He (1990—), Male, Ph. D. candidate, Research focus: high-temperature protective coatings.

通讯作者: 鲍泽斌 (1980—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为高温防护涂层。邮箱: zbbao@imr.ac.cn

Corresponding author: BAO Ze-bin (1980—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high-temperature protective coatings. E-mail: zbbao@imr.ac.cn

was measured by a high accuracy electronic balance and the mass change curves were drawn. Spallation tendency of ceramic topcoat was observed by macroscopic photographing. A field-emission scanning electron microscope was utilized to observe the cross-sectional morphology of coating samples in the as-received and thermally-cycled states. Compared with TBCs without pre-annealing treatment under vacuum, the oxidation resistance and thermal cycling performance of the annealed TBC samples were greatly increased, resulting in a doubled lifetime in the cyclic oxidation test and ceramic topcoat was well combined with the thermally grown oxide film. The ceramic topcoat on the surface of platinum-aluminum coating without pre-annealing treatment under vacuum had obvious spallation, and the quality of thermally grown oxide film was poor, resulting in obvious cracks. Notable spallation of ceramic topcoat occurred on the surface of normal TBC samples. Vacuum annealing treatment can make the surface of the platinum-aluminum coating smoother, the low-defect oxide film generated in the high-temperature oxidation process has better quality, the bonding force between the ceramic topcoat and the bond coating is stronger, and the service performance and service life of the thermal barrier coating system are effectively improved.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; PtAl coating; cyclic oxidation; thermally grown oxide film

随着航空发动机推重比的不断提升,发动机涡轮前进口温度随之提高,这对关键热端部件叶片材料的承温能力和服役性能提出挑战,采用单晶高温合金、气膜冷却及高性能热障涂层可满足上述苛刻服役环境的需求。研究表明,在发动机涡轮转子叶片上涂覆热障涂层(TBC)可大大提高航空发动机的整体效率和叶片的服役性能^[1-2]。现阶段,已服役的热障涂层体系大多由金属粘结层和部分氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)陶瓷层组成。陶瓷层面层主要起到隔热和抗腐蚀等作用,可通过大气等离子喷涂(APS)、等离子喷涂(PS)、电子束物理气相沉积(EB-PVD)等多种方法制备。从热障涂层技术的发展及工业应用效果来看,采用电子束物理气相沉积制备YSZ陶瓷涂层的效果较好。由于EB-PVD工艺制备的陶瓷层微观结构呈柱状结构,具有极为优异的应变容限和抗热震性能。热障涂层体系中粘结层的作用主要是提高基体合金的抗高温氧化腐蚀性能,以及缓解基体和陶瓷层的热膨胀不匹配等,常见的金属粘结层包括简单铝化物涂层(渗铝涂层)、铂改性铝化物涂层和MCrAlY(M为Ni、Co或Ni和Co)包覆涂层^[3-7]。

在高温服役过程中,热障涂层的陶瓷层与粘结层界面上通常形成一层热生长氧化物(Thermally Grown Oxide, TGO),主要为保护性氧化膜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。一般认为,薄而致密的TGO层可以大幅度降低氧的扩散系数并阻止其进一步扩散,起到保护基体合金的作用。因此,热生长氧化膜对热障涂层体系的性能起着至关重要的作用,而热障涂层的失效几乎都在TGO或其附近产生(主要沿着TGO/粘结层界面^[2])。为了延长热障涂层体系的使用寿命,优化陶瓷层/粘结层附近TGO的生长是一种行之有效的方式,主要目的在于减缓热生长膜的生长速率并提高其粘附性。如果MCrAlY^[3-4]以及Pt改性铝化物^[5-7]粘结层表面形成粘附性较好的TGO,将有利于延长热障涂层体系的使用寿命。此外,若在EB-PVD制备中预热和沉积过程中形成质量良好的保护性氧化膜,会提高整个制备过

程的稳定性^[8],因为它可以更好地容忍制备过程中某些固有工艺参数的变化。

为了在EB-PVD沉积过程以及后续高温服役过程中形成质量更好的热生长氧化膜,本文将采用真空退火工艺预先处理铂改性铝化物粘结层,考察真空退火处理对热障涂层体系循环氧化性能和寿命的影响机理,同时研究不同表面状态下铂铝涂层表面氧化膜生长及陶瓷层剥落行为,为实际工业应用提供参考依据和技术支持。

1 试验

1.1 材料

将某二代单晶高温合金试棒采用电火花线切割加工成尺寸为 $\phi 15\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}$ 的圆片状试样,单晶合金成分为Ni-7.5Co-7Cr-6.5Ta-6.2Al-5W-3Re-1.5Mo-0.01C(以质量分数计)。采用240#和400#的SiC砂纸顺序研磨样品,并使用300目刚玉砂粒在0.2 MPa下湿喷砂后,分别在丙酮和乙醇中进行超声清洗各15 min。之后,对准备好的基体样品电镀Pt。

1.2 试样制备工艺

单晶合金试样上沉积的Pt层厚度为5 μm ,然后进行真空($<6\times 10^{-3}\text{ Pa}$)退火处理,以除氢并减少表面残余应力,退火温度和时间分别为1020 $^{\circ}\text{C}$ 和1.5 h。之后在填充氩气的立式渗铝炉中进行低活性气相渗铝处理,获得单相铂铝(PtAl)涂层,其相组成主要为 $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ 。为了研究沉积陶瓷层之前铂铝涂层表面状态对热障涂层体系循环氧化性能和寿命的影响,将涂覆铂铝粘结层的试样在真空1000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下退火2 h,真空度 $\leq 6\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。为了对比,将未经退火处理的铂铝涂层试样与真空退火处理的铂铝涂层样品,采用电子束物理气相沉积仪共同沉积陶瓷面层,面层材料为氧化钇(质量分数为8%)稳定的氧化锆,样品双面都进行YSZ面层沉积。沉积时采用标准沉积条

件, 背底温度为 920 °C, 为了获得典型柱状结构, 需对样品室中的氧气流量进行控制^[8-10]。

1.3 氧化测试

使用可自动升降的立式热循环炉在 1100 °C 静态空气中进行循环氧化测试, 一个氧化循环包括在 1100 °C 下保持 50 min, 然后在空气中强制冷却 10 min 至 50 °C。循环氧化过程中, 仅记录样品氧化后净质量变化, 不考虑剥落部分的质量。为了测量平均增重, 采用三个平行样品通过灵敏度为 10^{-5} g 的电子天平 (BP211D, Sartorius, Germany) 进行测试。由于涡轮叶片局部发生的边缘失效对叶片整体性能影响较大^[11-12], 采用较为苛刻的失效判定标准, 即当陶瓷面层一个方向上有大于 2 mm 的区域发生剥落时, 判定失效。

1.4 表征方法

使用配备能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, X-Max, Oxford Instruments Co., U. K.) 的场发射扫描电子显微镜 (SEM, Inspect F50, FEI Co., Hillsboro, OR), 观察样品的截面形貌, 并定性分析样品的化学成分。为了避免陶瓷层在磨制过程中潜在的剥落风险, 循环氧化后的热障涂层截面形貌样品需嵌入树脂中并

固化, 然后在较低转速 (120 r/min) 下采用较低压力研磨。

2 结果与分析

2.1 沉积态热障涂层的截面形貌

图 1 为普通 PtAl 和退火处理的 PtAl 粘结层加 YSZ 陶瓷层的截面形貌。从图 1a 和图 1b 中可以看出, 两种热障涂层的截面形貌相似, 都由陶瓷外层与 PtAl 粘结层组成, 陶瓷层厚度约为 200 μm 。从图 1c 和图 1d 中看出, 退火前后的 PtAl 粘结层差别不大, 均可以观察到典型的 $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ 涂层的双层结构, 外层为单相 $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$, 内层为富含 TCP 相的互扩散区 (IDZ), 可以看到退火态的 PtAl 涂层互扩散区的白色 TCP 相更多。PtAl 粘结层外层与互扩散区界面上的深色颗粒, 推测是表面喷砂残留的氧化铝砂粒。在图 1c 和图 1d 的放大图中可以看出, 由于在 EB-PVD 沉积 YSZ 面层过程中存在部分氧分压, 使得经过退火与未退火的试样在粘结层和陶瓷层之间的界面处均形成了约 150 nm 厚的 TGO 层。通过对比表明, 退火处理的 PtAl 涂层表面 TGO 比未经退火处理的 PtAl 涂层更加平整, 棱角更少。

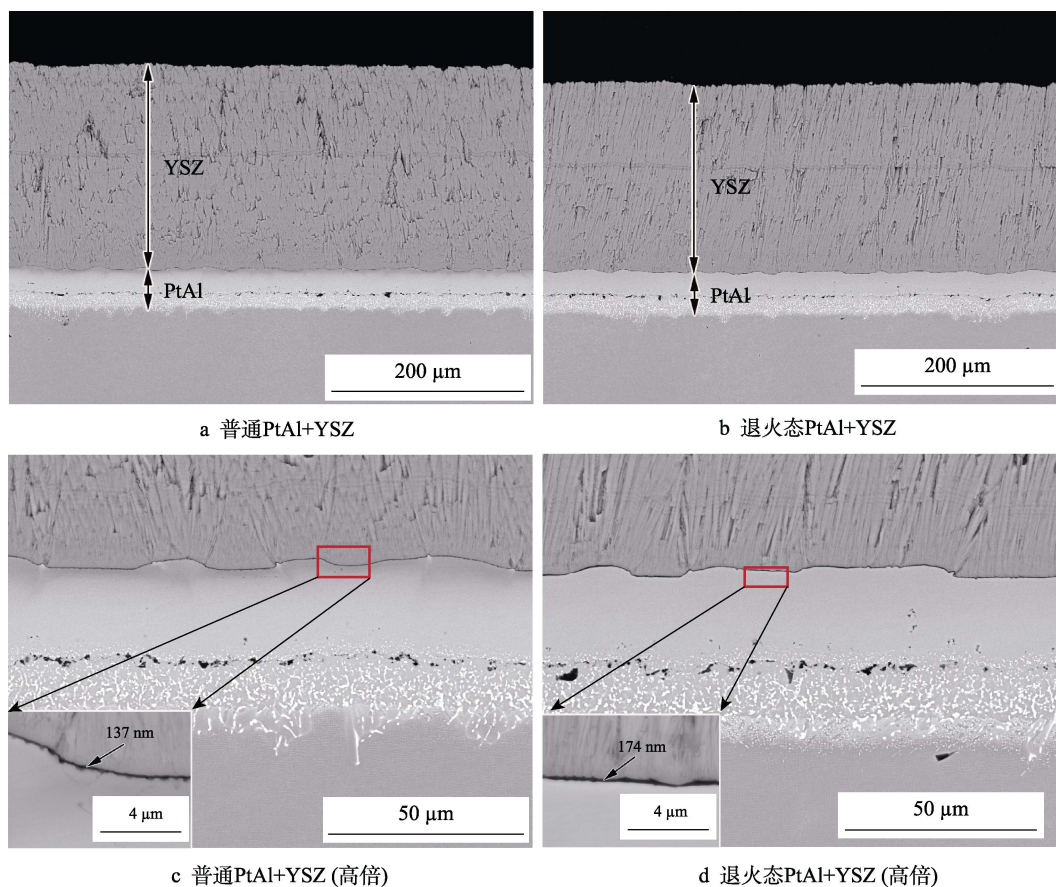


图 1 沉积态热障涂层体系

Fig.1 As-deposited thermal barrier coating samples (a, c: PtAl + YSZ; b, d: annealed PtAl + YSZ)

2.2 1100 °C循环氧化后宏观照片

图 2a 为普通 PtAl+YSZ 体系热循环 700 次的宏观形貌, 样品表面出现大面积的剥落而失效。没有退火处理的情况下, PtAl+YSZ 热障涂层样品坚持到 687 个循环不发生剥落, 这与 B. Baufeld 等人在相似考核条件下的热循环寿命基本相同^[13]。图 3b—d 为经退火处理后的 PtAl 粘结层样品, 700 次热循环后表面未发现剥落 (边缘除外), 1000 次循环后悬挂孔附近发生少量剥落, 直至 1282 次热循环后出现大面积剥落, 样品彻底失效。从以上结果可以看出, PtAl 粘结层真空退火后, 热障涂层体系样品的循环寿命远大于粘结层未经退火处理的样品寿命。这主要是因为退火处理后的 PtAl 粘结层表面更加平整, 表面缺陷、尖端凸起和残余应力得到有效消除, 使得在 EB-PVD 法沉积陶瓷层过程中生成的氧化膜更平整, 陶瓷层的粘附性更好。在长时间热循环测试过程中, 退火态 PtAl 粘结层的热障涂层样品表现出更优异的抗循环氧化性能, 与文献报道结果一致^[10]。

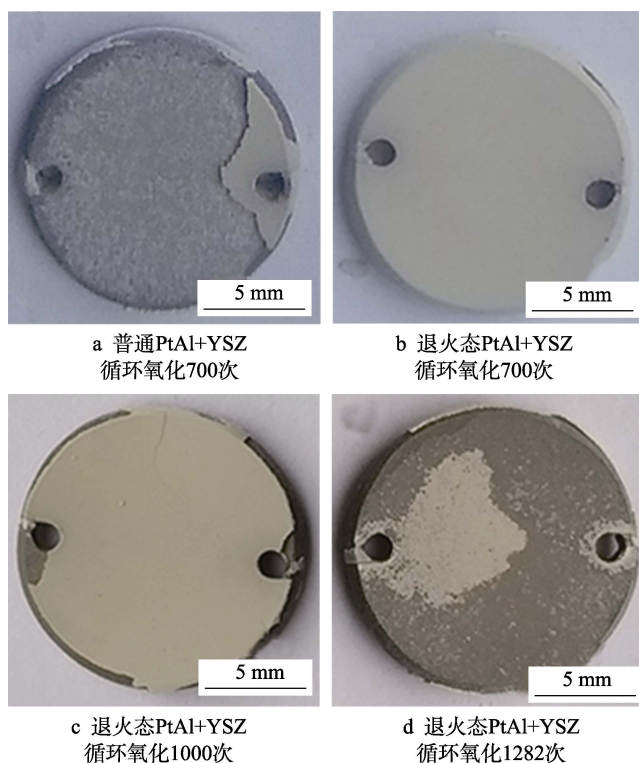


图 2 热障涂层体系 1100 °C 热循环后宏观形貌

Fig.2 Thermal barrier coating samples after various cycles of thermal exposure at 1100 °C:

(a) PtAl+YSZ after 700 cycles; (b) annealed PtAl+YSZ after 700 cycles; (c) annealed PtAl+YSZ after 1000 cycles; (d) annealed PtAl+YSZ after 1282 cycles

2.3 循环氧化行为

2.3.1 循环氧化动力学

图 3 为退火态 PtAl 粘结层加 YSZ 与普通 PtAl

粘结层加 YSZ 的热障涂层样品在 1100 °C 下循环氧化试验 1200 次过程中的质量变化曲线。可以看出, PtAl 粘结层加 YSZ 的热障涂层样品在 700 次循环后质量显著下降, 反映出陶瓷层发生明显剥落。与普通 PtAl 粘结层构建的热障涂层相比, 退火态 PtAl 粘结层加 YSZ 热障涂层经过 900 次循环后才发生质量明显下降, 表明其抗循环氧化寿命明显高于未退火的 PtAl 粘结层加 YSZ 热障涂层。观察循环氧化 600 次内的质量变化曲线, 两种样品陶瓷层均未发生明显剥落, 但退火态 PtAl 粘结层加 YSZ 热障涂层的增重明显小于普通 PtAl 粘结层加 YSZ 热障涂层, 在 600 次循环氧化过程中氧化增重相对更小, 表明退火态 PtAl 涂层 TGO 的生长速率较普通铂铝涂层慢得多。

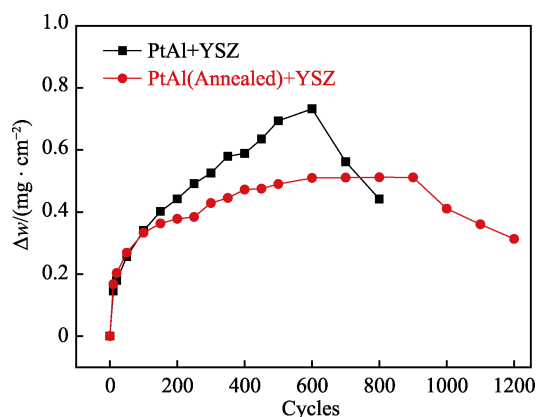


图 3 热障涂层样品 1100 °C 循环氧化质量变化曲线
Fig.3 Mass change curves of the thermal barrier coatings during cyclic oxidation test at 1100 °C

由以上结果可知, PtAl 粘结层经过退火处理的热障涂层样品寿命约为普通热障涂层样品寿命的两倍, 造成这种现象的原因主要在于 TGO 的生长速率和质量不同。从图 3 可以看出, 循环氧化过程中, 退火态 PtAl 粘结层+YSZ 热障涂层的 TGO 增长速率显著小于未退火 PtAl+YSZ 热障涂层的 TGO 增长速率, 表明退火态 PtAl 涂层表面的 TGO 厚度更薄。研究表明, 薄的 TGO 因较低的残余应力可避免 TGO 附近裂纹的产生, TGO 上方的陶瓷层出现裂纹和剥落倾向也同时降低, 这些因素均有助于热障涂层服役寿命的提升。

2.3.2 循环氧化后截面形貌

图 4 为两种热障涂层体系在 1100 °C 循环氧化 300 次后的截面形貌。如图 4a 所示, 普通 PtAl+YSZ 热障涂层体系在循环氧化 300 次后, 柱状陶瓷层中出现了可见的纵向裂纹。从放大的图 4c 中可以看出, PtAl 粘结层未经退火处理的样品 TGO 在循环氧化 300 次后产生大量裂纹, 而且 TGO 层大部分与陶瓷层粘合, 少量与 PtAl 层粘合, 这将导致热障涂层体系整体失效。图 4b 和图 4d 为退火态 PtAl 粘结层+YSZ 热障涂层循环氧化 300 次后的截面形貌, 从图

4b 可以看出, 循环氧化 300 次后, 柱状陶瓷层内没有出现明显的纵向裂纹。从图 4d 可看出, 退火态 PtAl 粘结层在循环氧化过程中生成的热生长氧化膜连续、致密, TGO 未与 PtAl 粘结层发生脱离。该结果表明, 退火后 PtAl 粘结层表面生成的氧化膜 (主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 更加平整, 其内部缺陷较少且不存在尖端效应产生的应力集中现象, 同时 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于较低的生长速率和较好的粘附性, 可提供长时间保护性能。

图 5 为退火态 PtAl+YSZ 热障涂层循环氧化 1000

次后的截面形貌。从图 5a 可以看出, 在 1100 °C 循环氧化 1000 次后, 陶瓷层内出现了纵向裂纹, 表明陶瓷层内累积的热应力已足够大且导致柱状陶瓷面层发生开裂。图 5b 为 TGO 附近放大的截面形貌, 可以得知, TGO 与陶瓷层发生少量分离, 这是由于在热循环过程中, 粘结层与 TGO 及 YSZ 面层的热膨胀系数 (CTE) 存在差异, 而且 $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ 涂层长时间循环氧化后, 由于发生 $\beta\rightarrow\gamma'$ 退化相变, 造成体积收缩, 涂层表面的氧化膜通常会发生褶皱起伏 (rumpling)

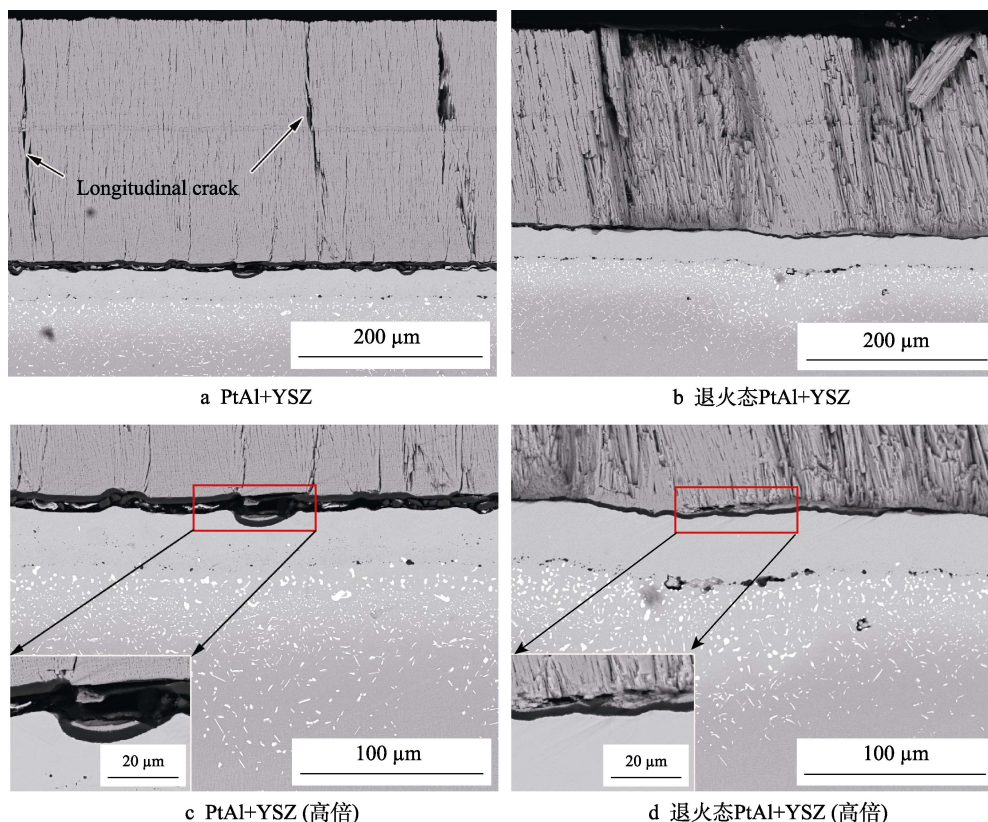


图 4 热障涂层体系 1100 °C 循环氧化 300 次后的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of the TBC samples after thermal exposure for 300 cycles at 1100 °C (a, c: PtAl+YSZ; b, d: annealed PtAl+YSZ)

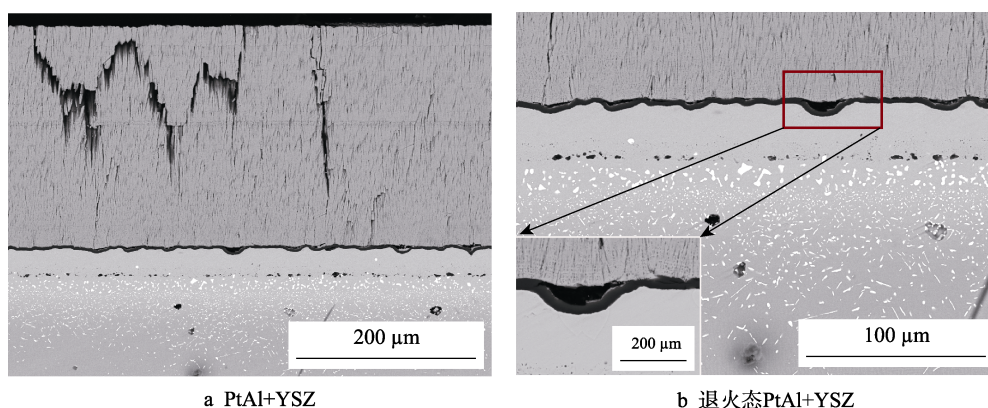


图 5 退火态 PtAl+YSZ 热障涂层 1100 °C 循环氧化 1000 次后截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of the TBC samples after thermal exposure for 1000 cycles at 1100 °C: (a) PtAl+YSZ; (b) annealed PtAl+YSZ

现象。随着热循环次数的增加,累积的褶皱和残余应力足够大时,TGO与YSZ陶瓷层同样会发生开裂以释放应力,裂纹贯通后导致陶瓷层整体剥落,热障涂层体系失效。值得一提的是,1000次循环氧化后,退火态PtAl涂层表面的热生长氧化膜与PtAl粘结层结合仍然致密,氧化膜的粘附性更好,寿命可大大延长^[14-15]。

根据动力学曲线和热循环不同次数后的截面形貌可知,两种热障涂层体系的寿命存在很大差异,PtAl涂层真空退火处理明显提高了热障涂层体系的服役寿命,其主要原因在于,经过真空退火处理后,原本在PtAl涂层表面常见的微孔、脊状凸起缺陷以及残余应力可被有效消除,随后的EB-PVD沉积过程中生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 缺陷同样得到抑制,获得的TGO的均匀性和完整性更好,与PtAl粘结层和YSZ面层均具有更好的结合力,这将有助于热循环氧化测试过程中热障涂层服役寿命的有效延长。

3 结论

1) 两种热障涂层均由PtAl粘结层加YSZ陶瓷面层组成,EB-PVD法沉积的YSZ面层厚度均匀性较好,呈典型柱状晶结构。

2) 循环氧化动力学曲线表明,在600次循环前,两种涂层增重正常,普通PtAl+YSZ热障涂层700次循环后出现失重,陶瓷面层发生剥落。

3) 对PtAl粘结层真空退火处理,改善了TBC体系的抗循环氧化性能并提高了热循环寿命,经预真空退火处理后,热障涂层寿命增加了约1倍,至1282次。

4) 真空退火处理的PtAl涂层表面更加平整(缺陷和尖端凸起少),残余应力低,有利于在EB-PVD沉积YSZ陶瓷面层过程中形成完整的低缺陷TGO层。在后续循环氧化过程中,完整且平整的TGO,有利于保证其与YSZ面层和PtAl粘结层的良好结合,同时完整的TGO层因较低的生长速率和较好的粘附性,有助于热障涂层体系抗循环氧化性能的提升和服役寿命的延长。

参考文献:

- [1] SCHULZ U, MENZEBACH M, LEYENS C, et al. Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems[J]. Surface and coatings technology, 2001, 117: 146-147.
- [2] 陈琛, 郭洪波, 宫声凯. 横向梯度温度场下热障涂层的失效分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33: 400-406. CHEN Chen, GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai. Failure analysis of thermal barrier coating being subjected to lateral thermal gradient on surface[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2013, 33: 400-406.
- [3] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. Aeronautics science and technology, 2003, 7: 73-80.
- [4] 谢冬柏, 王福会. MCrAlY/搪瓷复合涂层的抗高温氧化及热腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17: 583-589. XIE Dong-bai, WANG Fu-hui. Oxidation and hot corrosion behavior of a composite MCrAlY/enamel coating[J]. Chinese journal of materials research, 2003, 17: 583-589.
- [5] 阐明, 姜东慧, 陈志全, 等. 铂铝高温抗氧化涂层的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2010, 31: 16-22. WEN Ming, JIANG Dong-hui, CHEN Zhi-quan, et al. Study on preparation and properties of Pt-Al high temperature oxidation-resistant coatings[J]. Precious metals, 2010, 31: 16-22.
- [6] CHEN M W, GLYNN M L, OTT R T, et al. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings[J]. Acta materialia, 2003, 51: 4279-4294.
- [7] SPITSBERG I T, MUMM D R, EVANS A G. On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings[J]. Materials science engineering A, 2005, 394: 176-191.
- [8] ZHOU C G, SONG Y X, WANG C L, et al. Cyclic oxidation behavior of thermal barrier coatings exposed to NaCl vapor[J]. Oxidation of metals, 2008, 69: 119-130.
- [9] SCHULZ U, FRITSCHER K, STAHL A. Cyclic behavior of EB-PVD thermal barrier coating systems with modified bond coats[J]. Surface and coatings technology, 2008, 203: 449-455.
- [10] TOLPYGO V K, CLARKE D R. The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200: 1276-1281.
- [11] DARZENS S, MUMM D R, CLARKE D R, et al. Observations and analysis of the influence of phase transformations on the instability of the thermally grown oxide in a thermal barrier system[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2003, 34: 511-522.
- [12] POMEROY M J. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues[J]. Materials and design, 2005, 26: 223-231.
- [13] BAUFELD B, SCHULZ U. Life time dependency on the pre-coating treatment of a thermal barrier coating under thermal cycling[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201: 2667-2675.
- [14] LAU H, LEYENS C, SCHULZ U, et al. Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs[J]. Surface and coatings technology, 2003, 165: 217-223.
- [15] TOLPYGO V K, CLARKE D R, MURPHY K S. Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence[J]. Surface and coatings technology, 2004, 188: 62-70.