Caractérisation du comportement mécanique de poudre mottée par la MED

M. Guessasma¹, Z. Afrassiabian², K. Saleh², J. Fortin¹

¹ Campus Universitaire Pôle Technologique - LTI-EA3899, Saint-Quentin, {mohamed.guessasma,jerome.fortin}@u-picardie.fr ² Sorbonne Universités - UTC, TIMR-EA4297, Compiègne, {zahra.afrassiabian,khashayar.saleh}@utc.fr

Résumé —

La problématique abordée dans ce travail traite des mécanismes conduisant au mottage des poudres. Favorisé par une humidité relative critique, le mottage se caractérise par la formation de liens matériels aux niveau des contacts entre particules. Ce processus est initié par la formation de ponts capillaires entraînant ainsi l'agglomération des particules. Afin de montrer les effets induits par les forces capillaires dans une assemblée de plusieurs milliers de particules, la MED a été mise en œuvre dans le but de caractériser numériquement le comportement d'un VER sous sollicitation mécanique. **Mots clés** — mottage, poudre, pont capillaire, MED.

1 Introduction

La problématique fondamentale du mottage (cacking en anglais) des poudres, composées de matériaux cristallins ou amorphes, est relative au processus non désiré de la formation spontanée et progressive d'une masse cohérente à partir d'un ensemble de grains individuels. Cette agglomération des particules, qui se produit durant les périodes de stockage ou de transport, est souvent irréversible et difficilement prévisible (figure 1 (a)). Par conséquent, le mottage est à l'origine de nombreux problèmes rencontrés lors de la manipulation des poudres, induisant notamment une difficulté à l'écoulement et au dosage. Outre ces problèmes, le mottage conduit, le plus souvent, à une dégradation des propriétés d'usage des produits pulvérulents. Il va sans dire que la préservation de la qualité de ces produits revêt un caractère socio-économique incontestable, d'où l'intérêt de disposer de moyens prédictifs (tests au laboratoire et modèles mathématiques et numériques) capables de quantifier l'aptitude des poudres à motter.



FIGURE 1 - (a) Poudre mottée sous l'effet de l'humidité - Images MEB lors d'un cycle (b) hydratation et (c) déshydratation [1]

Le processus de formation des agglomérats a fait l'objet de nombreuses recherches approfondies qui ont contribué à une meilleure compréhension des mécanismes induits par le mottage et ont permis d'améliorer les moyens de lutte contre ce phénomène [2, 3, 4]. D'une manière générale, le stockage des cristaux hydrosolubles à des humidités relatives inférieures à leur humidité relative critique, h_{rc} , ne pose pas de problème majeur. En revanche, une oscillation de l'humidité relative autour de l' h_{rc} peut conduire au mottage par les étapes élémentaires suivantes :

- condensation capillaire suivie de la dissolution du solide pouvant aller jusqu'à la déliquescence, lors de l'humidification (figure 1 (b)),
- évaporation et recristallisation (efflorescence) lors du séchage (figure 1 (c)).

Les mécanismes induits par le mottage sont fortement tributaires de l'état et propriétés physiques de la poudre. Par exemple, dans le cas d'un mottage sec la principale cause est due aux forces de van der Waals, tandis que celui d'un mottage humide ce sont plutôt les forces capillaires qui ont le principal rôle dans le processus d'agglomération. Sur la base de plusieurs études théoriques et travaux expérimentaux, les forces capillaires sont une à deux fois supérieures aux forces de van der Waals. S'agissant de la condensation capillaire, considérée comme étant le phase d'amorçage du mottage de poudres cristallines, celle-ci se manifeste par une adsorption de l'eau par les particules à un taux d'humidité relative h_r suffisamment élevé [5, 6, 7, 8, 9].

En raison de la nature discrètes des poudres sujettes au phénomène de mottage, il s'agit au travers de ce travail de proposer une modélisation prenant en compte les effets capillaires par le biais de la Méthode de Éléments Discrets (MED). De par le fait que la MED est une approche de prédilection pour décrire le comportement d'un grand nombre de particules en interaction, elle a, déjà, été mise en œuvre pour modéliser des matériaux granulaires en présence de forces de cohésion capillaires [10, 11]. L'avantage qu'offre une approche discrète réside en particulier dans sa capacité à intégrer des grandeurs physiques en étant au plus près de la microstructure (échelle des contacts). En se plaçant à l'échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER), la MED a contribué à l'étude de l'influence de l'humidité relative, h_r , sur le comportement macroscopique d'une assemblée constituée de plusieurs milliers de particules micrométrique. L'ensemble des simulations numériques ont été réalisées avec le code de calcul par éléments discrets MULTICOR-3D [12].

2 Formulation analytique

Dans le cas des poudres cristallines, le processus de mottage est activé à partir d'un taux d'humidité h_r oscillant autour d'une valeur critique, qualifiée de taux d'humidité critique h_{rc} . Sous ces conditions, la condensation capillaire se produit au sein du matériau, laquelle est suivie de la dissolution du solide pouvant aller jusqu'à la déliquescence. La phase préliminaire de condensation capillaire, celle abordée dans le contexte de cette étude, se manifeste, d'abord, par la formation de pont liquide dont la forme est apparentée à un ménisque [5, 6].

2.1 Hypothèses géométriques et équations fondamentales

L'approximation adoptée dans cette étude afin de modéliser le pont capillaire est celle basée sur une forme torique du ménisque. Il convient, toutefois, de souligner l'existence d'une solution analytique qui intègre les propriétés géométriques du pont capillaire, obtenue à partir d'une résolution inverse [9].



FIGURE 2 – (a) Représentation schématique d'un pont capillaire - (b) Images MEB de ponts capillaires en configurations pendulaire et funiculaire [13]

D'un point de vue géométrique, l'interface liquide est décrite par deux rayons de courbure principaux,

 ρ_1 et ρ_2 , respectivement pour les faces convexe et concave du pont capillaire (figure 2 (a)). Le rayon de courbure équivalent, r_c , appelé aussi rayon capillaire, est donné par l'expression (1). À la Figure 2 (b) sont présentées des images obtenues avec un MEB, où l'on peut observer deux états distincts de ponts capillaires, respectivement pendulaire (image de gauche) et funiculaire (image de droite).

$$\frac{1}{r_c} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \tag{1}$$

À l'équilibre thermodynamique, la condensation capillaire peut-être décrite par le modèle de Kelvin pour une humidité relative h_r donnée (2).

$$\ln h_R = \frac{-2V_l\gamma}{r_c \mathscr{R}T} \tag{2}$$

avec γ et V_l respectivement la tension superficielle et le volume molaire du liquide, \mathscr{R} la constante universelle des gaz parfaits et T la température absolue.

En considérant la configuration présentée à la Figure 2 (a), celle d'un contact binaire entre deux particules de mêmes tailles ($R_1 = R_2 = R$), distantes de 2h et liées par un pont capillaire, les rayons de courbure principaux s'écrivent comme suit (3) :

$$\rho_{1} = \frac{R (1 - \cos(\psi) + h)}{\cos(\psi + \theta)}$$

$$\rho_{2} = R \sin(\psi - \rho_{1} [1 - \sin(\psi + \theta)]$$
(3)

où ψ et θ sont respectivement l'angle de la surface mouillée de la particule (appelé aussi angle de remplissage) et l'angle de contact solide/liquide.

Le volume de liquide (4) est obtenu en intégrant par rapport à *x* l'expression algébrique de l'arc \widehat{ABC} (figure 2 (a)), telle qu'elle est proposée dans [14, 15] :

$$V_l = \int_{x_1}^{x_2} \pi y^2 \, dx - V_s \quad \text{avec} \quad y = \rho_1 + \rho_2 - \sqrt{\rho_1^2 - x^2} \tag{4}$$

où x_1 et x_2 sont les limites de l'arc \widehat{ABC} et V_s est le volume des parties mouillées des deux particules $(V_s = \frac{2\pi R^3}{3} (2 - 3\cos\psi - \cos^3\psi))$. Enfin, l'expression du volume V_l est donnée ci-dessous (5) :

$$V_{l} = \pi \left[-\frac{2}{3}\rho_{1}^{3}cos^{3}(\psi+\theta) + 2\rho_{1}^{3}cos(\psi+\theta) - R\rho_{1}^{2}(\pi-2(\psi+\theta))sin\psi -\rho_{1}^{3}(\pi-2(\psi+\theta))sin(\psi+\theta) + 2R\rho_{1}^{2}sin\psi sin(\psi+\theta)cos(\psi+\theta) + 2sin^{2}\psi R^{2}\rho_{1}cos(\psi+\theta) - \frac{2}{3}(2-3cos\psi+cos^{3}\psi)\right]$$
(5)

La présence d'une quantité d'eau de volume V_l au niveau d'un contact binaire a pour conséquence de créer un lien cohésif capillaire. En utilisant la théorie de Laplace, la force attractive entre deux particules, telle qu'elle est proposée dans [16], est la résultante des tensions capillaire et superficielle (6).

$$F_{cap} = 2\pi R\gamma \sin\psi \left[\sin(\psi + \theta) + \frac{R}{2}\sin\psi \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) \right]$$
(6)

2.2 Modèle binaire

La mise en œuvre de la formulation analytique pour un contact binaire permet d'étudier l'influence des paramètres géométrique sur la force capillaire entre deux particules de même taille. L'idée ici est de montrer les limites de validité de l'approximation torique faite sur la géométrie du pont capillaire. En présence d'un taux d'humidité suffisant élevé, typiquement $h_r > 90\%$, la condensation capillaire agit en surface par adsorption, conduisant ainsi à la formation progressive de ponts liquides entre les particules. La formation ou non de ce dernier est conditionnée par la dépendance des rayons de courbure principaux ρ_1 et ρ_2 à l'angle de remplissage ψ et à la distance de séparation entre particules 2h. En effet, pour que les conditions de création d'un pont capillaire soient réunies (équilibre thermodynamique (2)), il faut que : $\rho_1 \le \rho_2$. Par conséquent, l'angle de remplissage ψ varie dans un intervalle dont l'amplitude est fonction de la distance 2*h*. En se plaçant dans le cas d'une mouillabilité parfaite ($\theta = 0$), les limites de l'angle de remplissage ψ sont données par les intersections des courbes de ρ_1^* et ρ_2^* ($\rho^* = \rho/R$) en fonction de h^* ($h^* = \frac{h}{R}$). En conclusion, les valeur minimale et maximale de l'angle de remplissage ψ , respectivement 0° et 53° (figure 3 (a)), sont atteintes quand deux particules sont parfaitement en contact, $h^* = 0$. Au fur et mesure que la distance entre particules croît l'intervalle de variation de ψ diminue (figure 3 (b)). La limite de création d'un pont liquide est vérifiée pour $h^* = 0, 15$ avec une valeur d'angle de remplissage, ψ , oscillant faiblement autour de 34° (figure 3(c)). Au-delà d'une certaine distance de séparation, à savoir $h^* > 0, 15$, il n'y a pas de création de lien capillaire (figure 3 (d)).



FIGURE 3 – Variations des rayons de courbure principaux adimensionnels ρ_1^* et ρ_2^* en fonction de l'angle de remplissage ψ pour plusieurs valeur de h^*

Enfin, l'influence de l'humidité relative, h_r , sur l'intensité de la force capillaire est étudiée pour plusieurs volumes de liquide V_l (figure 4 (a)). Les courbes sont tracées respectivement pour plusieurs valeurs de V^* ($V^* = \frac{V_l}{\frac{4}{3}\pi R^3}$) et h^* . Comme attendu, la figure 4 (a) montre clairement l'influence de la distance 2hsur l'intensité de la force capillaire. Par ailleurs, l'allure de la courbe est, également, très sensible au volume d'eau V_l présent dans le pont capillaire. La force d'attraction, F_{cap} , qui en découle croît quasilinéairement en fonction de la diminution de h^* pour un volume adimensionnel V^* de 5%. Cependant, F_{cap} suit une évolution exponentielle en fonction de la réduction de la distance entre particules h^* pour des volumes de liquide de plus en plus faibles. La sensibilité de la force attractive en fonction de l'angle de remplissage ψ est également mise en évidence pour différentes distances de séparation adimensionnelles $2h^*$ (figure 4 (b)). Pour des valeurs de $2h^* \neq 0$, la force capillaire augmente quand l'angle de remplissage ψ croît. Dans le cas où, $2h^* = 0$, la valeur de la force adimensionnelle atteint son maximum quand $\psi = 0$ ($F^* \simeq \pi$) et diminue quasi-linéairement quand $\psi > 0$.

3 Modélisation numérique discrète

Dans le contexte de cette étude sur l'effet de la condensation capillaire dans un milieu discret, une modélisation numérique discrète est proposée à l'échelle d'un VER. Cela revient à résoudre les équations



FIGURE 4 – Variations de la force capillaire adimensionnelle F^* en fonction de (a) $2h^*$ et (b) ψ

classiques de la dynamique pour une assemblée de particules. Exprimé dans le repère global, le système d'équations est le suivant (7) :

$$\begin{cases} m_{i}\ddot{u} = F_{i}^{ext} + \sum_{j} F^{j \to i} \\ I_{i}\ddot{\Theta} = M_{i}^{ext} + \sum_{j} M^{j \to i} \end{cases}$$
(7)

avec m_i et I_i respectivement la masse et la matrice d'inertie de la particule i, $F^{j \to i}$ et $M^{j \to i}$ respectivement les vecteurs force et moment dus à l'action de la particule j sur la particule i, F_i^{ext} et M_i^{ext} les vecteurs force et moment extérieurs. Les interactions mécaniques de contact sont calculées avec une loi de contact explicite [17]. Pour une paire de particules en contact (i, j) les forces normale et tangentielle, $F_{n,t}$, exprimées dans le repère lié au plan de contact sont fournies par le modèle de Kelvin-Voigt (8) :

$$\begin{cases} F_{n,t} = -k_{n,t}\delta_{n,t} - c_{n,t}v_{n,t} \\ avec : F_t = -min(F_t, \mu F_n) \times sgn(v_t) \end{cases}$$
(8)

où $k_{n,t}$ et $c_{n,t}$ sont respectivement les raideurs de contact et coefficients d'amortissement normaux et tangentiels et μ est le coefficient de frottement sec de Coulomb. En présence de condensation capillaire, la composante normale de la force de contact F_n est la résultante des interactions de répulsion et d'attraction : $F_n = -k_n\delta_n - c_nv_n - F_{cap}$. Dans cette étude on fait l'hypothèse que l'effet tangentiel du pont capillaire est négligeable et que, par ailleurs, la mouillabilité est parfaite ($\theta = 0$).

Avant de présenter les résultats de la modélisation discrète, il convient de décrire brièvement la prise en compte des forces capillaires dans une assemblée composée de plusieurs milliers de particules. Initialement, le degré de saturation en eau est fixée à une valeur donnée, le volume de liquide correspondant est répartie équitablement sur les contacts potentiels ($2h^* \le 0, 3$). À chaque pas de temps, les paramètres géométriques de chaque pont capillaire (ψ , ρ_1 , ρ_2) sont obtenus par un calcul itératif. Enfin, l'évolution des contacts nécessite une redistribution du volume de liquide initial.

3.1 Empilements réguliers

Dans un premier temps, la mise en œuvre de la MED a permis de modéliser l'effet de la condensation capillaire sur des empilements réguliers (CS, CC et CFC), avec un rayon de particule, tel que $R \approx 1,5 \mu m$. L'objectif étant de simuler la densification d'empilements générés initialement avec des particules sans contact ($0 < 2h^* \le 0, 3$). Après avoir fixé le degré de saturation, le création de ponts capillaires entre particules entraînent mécaniquement une densification de l'empilement. Au terme de celle-ci, les valeurs théoriques de compacité sont vérifiées respectivement pour les différents cas étudiés, à savoir 52% pour le CS, 68% pour le CC et 74% pour le CFC (figure 5 (a)). Les résultats de la Figure 5 (b) montrent une densification homogène de l'empilement. La cinétique de densification de l'ensemble des particules se rapproche du comportement de deux particules isolées. Ces cas tests ne sont, bien évidemment, pas représentatifs des empilements réels, mais ils permettent, toutefois, de se placer dans un cas idéal sans réarrangement et de valider ainsi les résultats fournis par le modèle discret.



FIGURE 5 – (a) Évolution de la compacité des empilements réguliers : CS, CC et CFC - (b) État densifié d'un empilement CC

3.2 Empilements aléatoires

Dans un second temps, la MED a contribué à caractériser le comportement d'une assemblée de particules monodisperses afin d'étudier l'influence de la granulométrie et du degré de saturation en eau sur des empilements générés aléatoirement. La méthode de génération est basée sur la technique de grossissement [18]. En considérant un volume de boite constant, $(10^{-4})^3 m^3$, six empilements sont générés avec un nombre de particules variant dans l'intervalle [2 10^3 ; 2 10^4], un rayon de particules compris dans l'encadrement [1,8149 μm ; 3,9196 μm], une compacité constante ($\simeq 50\%$) et une masse volumique de 1500 kgm^{-3} . Le degré de saturation v varie dans l'intervalle [0,64%; 12,83%].

La caractérisation numérique du comportement est menée au travers d'un essai de traction simple avec une vitesse imposée de $10^{-4} ms^{-1}$ et un pas de temps de $10^{-7}s$. Les six empilements sont sollicités en traction simple afin de mettre en évidence une éventuelle influence du comportement en fonction de la granulométrie des particules. Il est rappelé ici que le volume initial du domaine est constant quel que soit le nombre de particules dans l'empilement. Au moment où les liens capillaires au niveau des contacts sont créés l'empilement se trouve dans un état d'agitation (figure 6 (a)). Par conséquent, avant d'appliquer la sollicitation de traction, une phase de stabilisation est nécessaire afin d'atteindre l'état d'équilibre (figure 6 (b-c)). Une fois l'équilibre est vérifié, l'empilement est soumis à une sollicitation de traction quasi-statique. Au cours de l'essai, la contrainte de traction, σ (*Pa*), est évaluée dans la section médiane de l'empilement afin d'éviter les effets de bord, et la déformation, ε (%), est estimée par rapport au rayon de la particule.



FIGURE 6 – Empilement de 2000 particules : (a) Énergie cinétique - (b) Ponts capillaires (v = 1.28%) - (c) champ de vitesses à l'équilibre

Les courbes tracées à la Figure 7 montrent la variation de la contrainte de traction moyennée en temps en fonction de l'allongement relatif de l'empilement. La première observation concerne les deux phases qui caractérisent les premiers instants de l'essai de traction. En effet, la courbe de traction comporte une première phase très raide, qui témoigne de la réaction de l'empilement au chargement, laquelle est suivie très rapidement par une seconde phase de faible raideur. La seconde observation est liée à la relative sensibilité de la contrainte maximale à la taille des particules, même si la courbe de traction est de moins en moins erratique quand le nombre de particules augmente. Enfin, l'empilement contenant 20000 particules est celui dont la courbe de traction présente une décroissance de la contrainte la plus lente. Ce comportement s'explique en partie par une forte densité de liens capillaires dans la section droite de l'empilement. Cela se traduit par une plus large zone d'écoulement au-delà de la contrainte maximale.



FIGURE 7 – (a) Courbes de traction pour différentes tailles de particules avec $R \in [1,8149 \ \mu m; 3,9196 \ \mu m]$ - (b) Différentes configurations de l'empilement au cours de l'essai de traction ($R = 3,9196 \ \mu m$)

La deuxième étude porte sur l'influence du taux de saturation en eau sur le résistance en traction. Le VER choisi, parmi la série d'empilements présentés précédemment, est celui qui contient 10000 particules, ce qui constitue un bon compromis entre précision et temps de calcul. Le taux de saturation de référence est v = 0.64%. Le protocole d'essai est identique à celui décrit précédemment.



FIGURE 8 – (a) Courbes de traction - (b) Nombre de coordination

La Figure 8 (a) montre une nette influence du taux de saturation sur la résistance en traction de l'empilement. Ce résultat est évidemment attendu, puisqu'une plus grande quantité d'eau a pour effet d'augmenter, d'une part, l'intensité du lien capillaire, et d'accroître, d'autre part, le nombre de ponts capillaires. En effet, cela se traduit par un nombre de coordination, *Z*, qui augmente en fonction du taux de saturation (figure 8 (b)). Cette évolution est en adéquation avec les résultats des essais de traction.

4 Conclusion

Dans le cadre de cette étude la problématique du mottage des poudres a été abordée au travers d'une modélisation analytique, à l'échelle d'un contact binaire, et discrète, à l'échelle d'un VER. La mise en œuvre de la MED a, notamment, permis d'étudier l'influence du degré de saturation, donc de l'humidité relative h_r , sur le comportement d'un VER sous sollicitation de traction. Ces résultats ne constituent qu'une première étape dans la compréhension des mécanismes, activés par l'humidité relative, qui sont à

l'origine du mottage des poudres. En effet, la seconde phase de cette étude sera axée sur la modélisation discrète des stades avancés du mottage, tels que la diffusion et le grossissement des particules.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet structurant MOTAMORPHE (2015-2018). Il convient ici de remercier la région Hauts-de-France et le FEDER pour leur soutien financier.

Références

- K. Saleh. Étude multi-échelles du phénomène de mottage des poudres amorphes : De la physico-chimie des matériaux aux applications industrielles, *Projet de recherche thématiques et structurants*, Région Hauts-de-France, 2014.
- [2] X. Rondeau, C. Affolter, L. Komunjer, D. Clausse, P. Guigon. *Experimental determination of capillary forces* by crushing strength measurements, Powder Technology, **130**, 124-131, 2003.
- [3] M. Langlet, M. Benali, I. Pezron, K. Saleh, P. Guigon, L. Metlas-Komunjer. *Caking of sodium chloride : role of ambient relative humidity in dissolution and recrystallization process*, Chemical Engineering Science, 86, 78-86, 2013.
- [4] M. Dupas-Langlet, M. Benali, I. Pezron, K. Saleh, L. Metlas-Komunjer. *The impact of deliquescence lowering* on the caking of powder mixtures, Powder Technology, **270**, 502-509, 2015.
- [5] L.R. Fisher, J.N. Israelachvili. Direct Experimental Verification of the Kelvin Equation for Capillary Condensation, Nature, 277, 548-549, 1979.
- [6] L.R. Fisher, J.N. Israelachvili. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci, Colloids and surfaces **3**, 303-319, 1981.
- [7] G. Lian, C. Thornton, M.J. Adams. A theoretical study of the liquid bridge forces between two rigid spherical bodies, Journal of Colloid and Interface Science, **161**, 138-147, 1993.
- [8] J. Feeny, J.J. Fitzpatrick. *Visualization of the caking behavior between two powder particles*, Particulate Science and Technology, **29**, 397-406, 2011.
- [9] G. Gagneux, O. Millet. Analytic calculation of capillary bridges properties deduced as an inverse problem from experimental data, Transp Porous Med, **105**, 117–139, 2014.
- [10] J.-Y. Delenne, F. Soulié, M.S. El Youssoufi, F. Radjai. Compressive strength of an unsaturated granular material during cementation, Powder Technology, 208, 308-311, 2011.
- [11] B.S. Kim, S.W. Park, S. Kato. *DEM simulation of collapse behaviours of unsaturated granular materials under general stress states*, Computers and Geotechnics, **42**, 52-61, 2012.
- [12] S. Martin, M. Guessasma, J. Léchelle, J. Fortin, K. Saleh, F. Adenot. Simulation of sintering using a non smooth discrete element method. Application to the study of rearrangement, Computational Materials Science, 84, 31–39, 2014.
- [13] Afrassiabian Z., Leturia M., BenaliM., Guessasma M., Khashayar S. *An overview of the role of capillary condensation in wet caking of powders*, Chemical Engineering Research and Design, **110**, 245-254, 2016.
- [14] V.P. Mehrotra, K.V.S. Sastry. *Pendular Bond Strength Between Unequal-Sized Spherical*, Powder Technology, 25, 203-214, 1980.
- [15] Y.G. Tselishchev, V.A. Val'Tsifer. *Influence of the type of contact between particles joined by a liquid bridge on the capillary cohesive forces* colloid Journal, 65, 418-423, 2003.
- [16] H. Rumpf. The strength of granules and agglomerates. In : Agglomeration, John Wiley, 1962.
- [17] P.A. Cundall, O.D.L. Strack. A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 29, 47–65, 1979.
- [18] B. D. Lubachevsky, F. H.Stillinger, *Geometric properties of random disk packings*, Journal of Statistical Physics, **60**, 561–583, 1990.