



IRANIAN FOUNDRYMEN'S  
SOCIETY

## Founding Research Journal

### Using Thermal Analysis and Interrupted Quenching Technique to Examine Interactive Effect of Bi-Sr on Porosity Formation Characteristics in Al-7Si-0.4Mg Alloy

Saeed Farahany\*

Assistant Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Qazvin, Iran.

Received 19 February 2018  
Accepted 01 May 2018

**Keywords:**

Aluminum,  
Thermal analysis,  
Porosity,  
Bismuth,  
Strontium,  
Critical solid fraction.

**Abstract:**

In this research, cooling curve thermal analysis and interrupted quenching technique were employed to examine interactive effect of Sr-Bi on porosity characteristics of the Al-7Si-0.4Mg alloy commonly used in industry. Based on obtained cooling curve profile and plotting the first and second derivative curves, solidification process of the alloy was studied. Solid fraction curves were calculated and corresponding exact temperatures for precipitation of 20, 45 and 80% solid for alloys with different Sr/Bi ratios, namely 0.1, 0.34 and 0.46 were determined. Subsequently, alloys were quenched rapidly at determined temperatures in the same solid fraction. Porosity characteristics consist of size, area and density were measured using an optical microscope equipped with image analyzer software. Results show that the size, area and density of porosity were affected by Sr/Bi ratio and solid fraction percentage. Area percentage and size of porosity increased by 75% and 141% respectively with increase of Sr/Bi ratio from 0.1 to 0.46. Critical solid fraction for the nucleation and growth of porosity in the alloys were determined at 70% and 80% respectively while Sr and Bi co-existed.

Journal homepage: [www.foundingjournal.ir](http://www.foundingjournal.ir)

**Please cite this article using:**

Saeed Farahany, Using Thermal Analysis and Interrupted Quenching Technique to Examine Interactive Effect of Bi-Sr on Porosity Formation Characteristics in Al-7Si-0.4Mg Alloy, in Persian, Founding Research Journal, 2018, 1(3) 181-191.  
DOI: 10.22034/FRJ.2018.119943.1028

**\* Corresponding Author:**

Saeed Farahany, Assistant Professor

**Address:** Department of Chemical and Materials Engineering, Buein Zahra, Technical University,

P.O. Box: 34517-45346, Tel: +98 (28) 33894-101

E-mail: [farahany@bzte.ac.ir](mailto:farahany@bzte.ac.ir);



## پژوهش‌نامه ریخته‌گری

### استفاده از آنالیز حرارتی و کوئچ منقطع به منظور بررسی اثر متقابل بیسموت و استرنسیم بر مشخصه‌های تخلخل در آلیاژ Al-7Si-0.4Mg

سعید فراهانی\*

استادیار، گروه مهندسی شیمی و مواد، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران، farahany@bzte.ac.ir (نویسنده مکاتبه کننده)

## چکیده:

دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۳۰

پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۱۱

در این تحقیق با استفاده از آنالیز حرارتی منحنی سرد شدن و نیز کوئچ منقطع، تاثیر متقابل بیسموت و استرنسیم بر روی مشخصه‌های تخلخل در آلیاژ مرسوم مورد استفاده در صنعت (Al-7Si-0.4Mg) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس منحنی سرد شدن بدست آمده و رسم منحنی‌های مشتق اول و مشتق دوم آن، فرآیند انجماد آلیاژ مورد بررسی قرار گرفت. با محاسبه منحنی کسر جامد، دماهای متناظر با تشکیل ۲۰، ۴۵ و ۸۰ درصد کسر جامد برای آلیاژهای حاوی نسبت‌های مختلف Sr/Bi یعنی ۰/۱، ۰/۳۴ و ۰/۴۶ به طور دقیق تعیین شد. سپس آلیاژها در مقادیر یکسان کسر جامد به سرعت در دماهای مشخص شده کوئچ شدند. مشخصه‌های تخلخل شامل اندازه، مساحت و چگالی با استفاده از میکروسکوپ نوری مجهز به نرم‌افزار آنالیزگر تصویر مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اندازه، مساحت و چگالی تخلخل‌ها متأثر از نسبت Sr/Bi و درصد کسر جامد است. با افزایش نسبت Sr/Bi از ۰/۱ به ۰/۴۶، مساحت و اندازه تخلخل‌ها به ترتیب به میزان ۷۵ و ۱۴۱ درصد افزایش یافت. کسر جامد بحرانی جوانه‌زنی تخلخل‌ها و کسر جامد بحرانی رشد تخلخل‌ها در حضور هم‌زمان بیسموت و استرنسیم در آلیاژهای فوق به ترتیب ۷۰ و ۸۰ درصد تعیین شد.

## واژه‌های کلیدی:

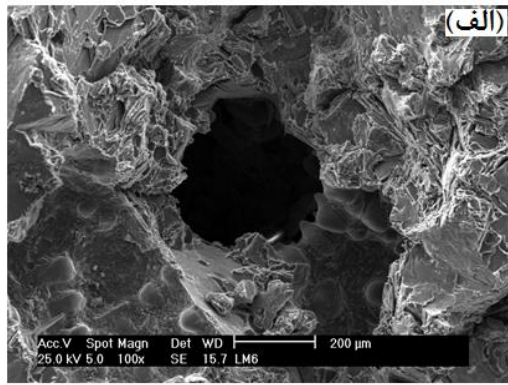
آلومینیم،  
آنالیز حرارتی،  
تخلخل،  
بیسموت،  
استرنسیم،  
کسر جامد بحرانی

## ۱- مقدمه

آلیاژهای ریختگی آلومینیم-سیلیسیم-منیزیم به دلیل داشتن ترکیب مناسبی از خواص، مانند قابلیت ریخته‌گری و مقاومت به خوردگی خوب، سطح پرداخت نهایی فوق‌العاده و خواص مکانیکی مناسب، به طور وسیعی در صنایع خودروسازی و هوایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱،۲]. خواص مکانیکی این آلیاژها در حالت ریختگی به دلیل شکل تیغه‌ای و پوسته‌ای‌مانند<sup>۱</sup> سیلیسیم‌ها و نقش آنها به عنوان نقاط تمرکز تنش محدود است. عملیات بهسازی مورفولوژی سیلیسیم یوتکتیک در آلیاژهای هیپویوتکتیک آلومینیم-سیلیسیم یک فرآیند شناخته‌شده برای تغییر شکل سیلیسیم از حالت پوسته‌ای/سوزنی‌مانند<sup>۲</sup> به حالت رشته‌ای ریز<sup>۳</sup> است. فرآیند بهسازی به دو صورت

با افزودن عناصر خاص بهساز (بهسازی شیمیایی) و یا با سرعت سرد کردن زیاد (بهسازی کوئچی) صورت می‌گیرد که موجب بهبود خواص کششی و بطور خاص انعطاف‌پذیری و عمرخستگی آلیاژهای آلومینیم-سیلیسیم می‌شود. استرنسیم و سدیم عناصر شناخته‌شده‌ای هستند که به صورت وسیعی در صنایع ریخته‌گری مورد استفاده قرار می‌گیرند. هرچند به دلیل راحتی کار، حمل و جابجایی آسان، بازدهی مناسب در داخل مذاب و نیز بازیابی خوب، استفاده از استرنسیم در صنایع ریخته‌گری توسعه بیشتری یافته‌است. گر چه بهسازی موجب بهبود خواص می‌شود ولی گزارش شده است که عملیات بهسازی استرنسیم موجب افزایش درصد تخلخل می‌شود [۳]. تخلخل‌عیبی است که عموماً در قطعات ریختگی آلومینیمی به صورت حفره دیده می‌شود. تشکیل تخلخل در قطعات ریختگی روند افزایش خواص مکانیکی در اثر فرآیند بهسازی را کاهش می‌دهد. تخلخل به صورت یک عدم پیوستگی

<sup>1</sup> Flake-like<sup>2</sup> Needle-like<sup>3</sup> Fine fibrous



شکل ۱- (الف) تخلخل مشاهده شده روی سطح شکست آلیاژ A354. (ب) شکل و مورفولوژی سه نوع مختلف از تخلخل.

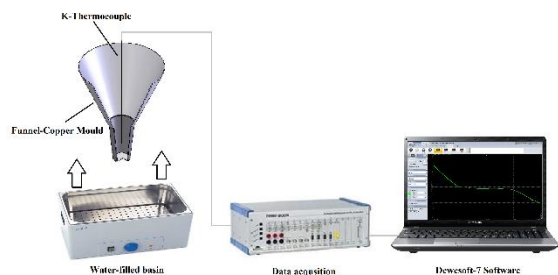
وسیعی در صنایع ریخته‌گری آلومینیم به جای شمش‌های اولیه آلومینیم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. دلیل استفاده از آنها، صرفه‌جویی در انرژی مصرفی و کاهش هزینه تولید و نیز میزان آسیب‌رسانی به محیط‌زیست است. هرچند علیرغم افزایش استفاده از مواد ثانویه به دلایل ذکر شده، استفاده از آنها به سبب برخی از مشکلات تکنولوژیکی ناشی از نوع مواد افزودنی و تاثیرات متقابل آنها بر روی یکدیگر دارای محدودیت‌های کاربردی است. به همین دلیل است که بررسی تعامل میان این افزودنی‌ها و ناخالصی‌های موجود و در نتیجه تاثیر آنها روی ریزساختار و خواص آلیاژهای ریخته‌گری آلومینیمی موضوع جذابی برای محققان در دهه‌های اخیر بوده است. تاثیر متقابل بین عناصر استرنسیم-بر [۸،۹]، استرنسیم-لانتانیم [۱۰] و استرنسیم-بیسموت [۱۱] و استرنسیم-آنتیموان [۱۲] مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن گزارش شده است. بازدهی تاثیر بهسازی استرنسیم بستگی به میزان بیسموت و آنتیموان موجود در مذاب دارد. با توجه به اهمیت استفاده از مواد برگشتی و ثانویه صنایع آلومینیم و نیز تخلخل‌های موجود در قطعات ریخته‌گری آلومینیمی، تحقیقی در زمینه تاثیر متقابل عناصر موجود، بخصوص عناصر بهساز، بر مشخصه‌های تخلخل‌ها در آلیاژهای ثانویه آلومینیمی صورت نگرفته است.

آنالیز حرارتی منحنی‌سردشدن به طور وسیعی به منظور بررسی و پیش‌بینی فرآیند بهسازی و نیز ریزکنندگی

موجب شکست زودرس قبل از رسیدن حداکثر بارپذیری در قطعات ریخته‌گری می‌شود که بطور واضح بر روی سطح شکست قابل رویت است که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. در مقایسه با عیوب دیگر، تخلخل بیشترین تاثیر را در شکست و پارگی قطعات دارد. تخلخل‌ها نه تنها بر روی خواص مکانیکی بلکه بر خواص ماشینکاری نیز اثر منفی دارند.

ترکیب آلیاژ، گرادیان دمایی، سرعت سردشدن، میزان هیدروژن مذاب، عملیات بهسازی و تمیزی مذاب عواملی هستند که بر روی تشکیل تخلخل موثر هستند [۳،۴]. یادآوری می‌شود که شکل و توزیع تخلخل‌ها نقش بسیار مهمی در کاهش، ناهمسانی و پراکندگی خواص مکانیکی قطعات ریخته‌گری ایفا می‌کنند. اساساً تخلخل‌ها توسط دو مکانیزم که بطور مستقل و یا ترکیبی عمل می‌کنند، ایجاد می‌شوند. اولین مکانیزم، تفاوت در میزان حل‌شوندگی گاز هیدروژن در مذاب ( $0.7\text{cm}^3/100\text{g}$ ) و جامد ( $0.04\text{cm}^3/100\text{g}$ ) است که منجر به پس‌زده شدن گاز هیدروژن از مذاب در حین انجماد شده و در نتیجه تخلخل‌های گازی را ایجاد می‌کند [۵]. این تخلخل‌های گازی به صورت گرد در نمونه‌ها دیده می‌شود. دومین مکانیزم، ایجاد تخلخل انقباضی در نتیجه انقباض حجمی آلیاژ بهمراه ذوب‌رسانی ضعیف در حین تغییرات فازی است. تخلخل‌های انقباضی زمانی ایجاد می‌شوند که در حین انجماد در منطقه خمیری، شبکه دندریته‌های تشکیل‌شده حرکت مذاب باقیمانده را در فضای بین دندریته‌ها مشکل می‌کند. این تخلخل‌ها شکل نامنظمی دارند. گفتنی است که عموماً ترکیبی از تخلخل‌های گازی و انقباضی در قطعات ریخته‌گری ایجاد می‌شوند. مورفولوژی انواع مختلف تخلخل‌ها در شکل (۱-ب)، به صورت شماتیک نشان داده شده است. برای بیشتر کاربردهای صنعتی میزان تخلخل می‌بایست کمتر از ۰.۵٪ باشد.

برخی از محققان نشان دادند که بهسازی روی دامنه انجماد و کشش سطحی مذاب موثر است. گزارش شده است که عناصر بهساز انرژی فصل مشترک مذاب-جامد را در حین انجماد تغییر می‌دهند و در نتیجه روی سینتیک جوانه‌زنی فاز یوتکتیک آلومینیم-سیلیسیم تاثیرگذار هستند. همچنین آسن و همکارانش [۶] نشان دادند که افزودن استرنسیم روی جوانه‌زنی و رشد تخلخل موثر است. امروزه آلومینیم‌های بازیافت‌شده و یا آلیاژهای ثانویه به طور



شکل ۲- تصویر دستگاه آنالیز حرارتی نصب شده و قالب مخروطی مسی به همراه محل قرارگیری ترموکوپل

قرار داده شد (شکل-۲). ترموکوپل قبل از اندازه‌گیری دما به منظور ثبت دقیق کالیبره شد. ترموکوپل به دستگاه جمع‌آوری اطلاعات EPAD-TH8-K ساخت شرکت دوترون<sup>۱</sup> متصل بود که اطلاعات را با نرخ استاتیکی ۵ ثانیه ثبت می‌کرد (شکل ۲).

اطلاعات ثبت‌شده به نرم‌افزار حرفه‌ای آنالیزگر اطلاعات Flexpro 10 ساخت کمپانی ویسانگ<sup>۲</sup> منتقل شد. ابتدا نویزهای اطلاعات بدست آمده گرفته شد و سپس منحنی‌های سردشدن، مشتق اول و دوم و نیز خط صفر (خط مبدا) به منظور تعیین دقیق نقاط شروع و پایان دگرگونی‌ها و نیز محاسبه منحنی کسر جامد رسم شد. بر اساس منحنی کسر جامد هر سه آلیاژ، دماهای متناظر با درصد کسر جامدهای ۲۰، ۴۵ و ۸۰ برای انجام کوئنچ مشخص شد و پس از رسیدن دمای مذاب به این دماها، ظرف حاوی آب و یخ که در زیر قالب مسی تعبیه شده بود سریعاً به سمت بالا حرکت داده شد. در واقع فرآیند کوئنچ کردن در ۳ مرحله متفاوت در حین انجماد صورت گرفت، یعنی پس از تشکیل دندریته‌های آلومینیم اولیه، در شروع واکنش یوتکتیک آلومینیم-سیلیسیم و در میانه انجام واکنش یوتکتیک. نتایج دو بار تکرار آزمایشات نشان‌دهنده تفاوت ناچیزی در حدود ۱ تا ۲ درجه سانتی‌گراد بود که دقت قابل قبول آنالیز حرارتی و کوئنچ کردن را نشان داد. نمونه‌های متالوگرافی از قسمت‌های نزدیک به سر ترموکوپل انتخاب شد. ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX60F5 مورد بررسی قرار گرفت و مشخصه‌های درصد سطحی تخلخل، اندازه تخلخل و چگالی تخلخل با استفاده از نرم افزار آنالیزگر تصویر Buhler Omnimet محاسبه شد.

ساختار آلیاژهای ریختگی آلومینیم مورد استفاده قرار گرفته‌است [۱۳-۱۵]. سرعت سردشدن قبل و در حین انجماد، دماها و زمان‌های مشخصه مانند دماهای جوانه‌زنی و رشد هر فاز، منحنی کسر جامد، نقطه رسیدن دندریته‌ها به یکدیگر و... با استفاده از منحنی‌های سردشدن قابل محاسبه دقیق است. لذا در این تحقیق از تکنیک آنالیز حرارتی به همراه کوئنچ کردن منقطع برای مشخصه‌یابی تشکیل تخلخل در اثر حضور هم‌زمان بیسموت و استرنسیم در کسر جامدهای مختلف آلیاژ ریختگی آلومینیم-سیلیسیم استفاده شده است. نتایج بدست آمده موجب شناخت و درک بهتر تاثیر متقابل عناصر در آلیاژهای بازیابی‌شده بر جوانه‌زنی و رشد تخلخل‌ها می‌شود. همچنین یافته‌های این تحقیق می‌تواند برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی تشکیل تخلخل‌ها در حین انجماد مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- روش انجام آزمایشات

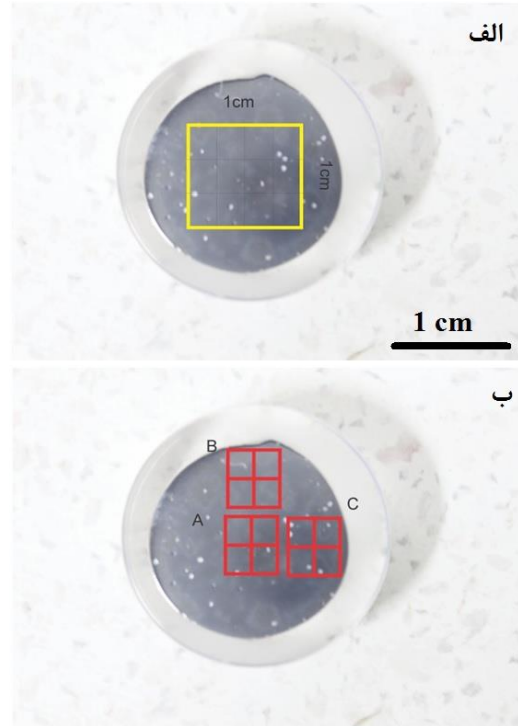
قطعات بریده‌شده شمش از جنس آلیاژ Al-Si-Mg که حاوی ۷٪ سیلیسیم و ۴٪ منیزیم است در بوته سیلیکون کاربردی قرار داده و در کوره مقاومتی ذوب‌شد. پس از ذوب‌شدن، مذاب در دمای  $770 \pm 5$  درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. ابتدا ۵٪ درصد وزنی بیسموت به صورت گرانول با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در فویل آلومینیمی پیچیده و به مذاب اضافه شد. پس از گذشت ۵ دقیقه و هم‌زدن دستی مذاب، مقدار ۵٪ درصد وزنی از استرنسیم به صورت آمیزان Al-10Sr به مذاب حاوی بیسموت اضافه شد. این فرآیند برای مقادیر ۱۷٪ و ۲۳٪ درصد وزنی و برای رسیدن به نسبت‌های مشخصی از Sr/Bi یعنی ۱/۱، ۳۴/۰ و ۴۶/۰ تکرار شد. میزان هیدروژن در مذاب با گاززدایی توسط گاز آرگون و یا دمیدن ترکیب گازهای آرگون-هیدروژن (Ar-10%H<sub>2</sub>) در حدود ۲٪ تا ۲۳ mL/100g تنظیم شد. مذاب به طور منظم بعد از هر ۳ دقیقه هم‌زده شد. بعد از ۱۵ دقیقه، سطح مذاب از اکسیدها تمیز و به آرامی به داخل قالب پیش‌گرم‌شده مخروطی شکل مسی برای انجام آنالیز حرارتی ریخته شد (شکل ۲). قالب مخروطی با استفاده از شکل‌دادن ورق مسی به ضخامت ۱ میلی‌متر و جوش‌دادن آن ساخته شد. به منظور نمایش رفتار مذاب آلیاژها و تعیین میزان کسر جامد، آنالیز حرارتی منحنی سردشدن مورد استفاده قرار گرفت. یک ترموکوپل نوع K در موقعیت ۲۰ میلی‌متری بالاتر از کف قالب مسی

<sup>1</sup> Dewetron

<sup>2</sup> Weisang GmbH

مطابق خط مبدا پیش خواهد رفت. در صورتی که تحولی در حین انجماد صورت بگیرد به دلیل گرمای جابجا شده در اثر تحول فاز، تغییرات دمایی مطابق منحنی مشتق اول که در شکل (۴-الف) نشان داده شده است، خواهد بود. بنابراین منطقه محصور بین منحنی مشتق اول و خط مبدا که با هاشور نمایش داده شده به عنوان معیاری برای انجام هر تحول فاز در نظر گرفته می‌شود. همچنین میزان کسر جامد در هر زمان از تقسیم نسبت سطح محصور شده بین این دو منحنی در زمان خواسته شده به سطح کلی بین این دو منحنی بدست می‌آید.

شکل (۴-ب) نشان‌دهنده منحنی کسر جامد محاسبه شده برای آلیاژ حاوی نسبت  $Sr/Bi=0/1$  است. مطابق با این منحنی دمای متناظر برای رسیدن به یک کسر جامد مشخص را می‌توان تعیین کرد. بر همین اساس دمای متناظر برای انجام کوئنچ و رسیدن به کسر جامد ۲۰، ۴۵ و ۸۰٪ به ترتیب ۶۱۱/۱، ۵۵۹/۶، ۶۱۱/۱ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. این مراحل یعنی آنالیز منحنی‌های سرد شدن و رسم مشتق آنها و نیز محاسبه منحنی کسر جامد برای آلیاژهای با نسبت  $Sr/Bi=0/46$  و  $Sr/Bi=0/34$  نیز تکرار شد و دماهای متناظر برای انجام کوئنچ برای کسر جامد ۲۰، ۴۵ و ۸۰ درصد مشخص شد. شکل (۵) منحنی



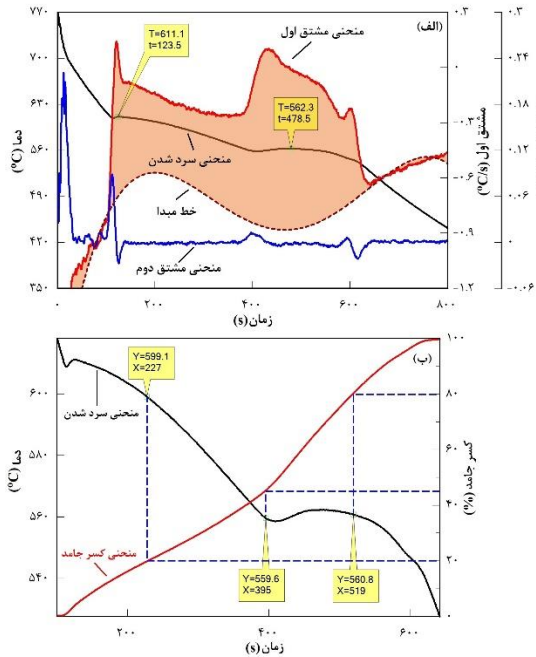
شکل ۳- مناطق مورد بررسی برای اندازه‌گیری (الف) توزیع تخلخل و (ب) درصد سطحی تخلخل و توزیع اندازه تخلخل‌ها.

لازم به ذکر است که ده منطقه برای آنالیز ریزساختار انتخاب شد (شکل ۳).

### ۳- نتایج و بحث

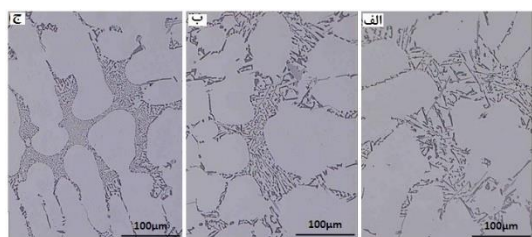
#### ۳-۱- تعیین کسر جامد

محاسبه کسر جامد برای ارزیابی پیشرفت انجماد و نیز مشخصه‌یابی تشکیل تخلخل در حین انجماد حائز اهمیت است. منحنی سرد شدن آلیاژ حاوی ۰/۵ درصد وزنی بیسموت و ۰/۰۵ درصد وزنی استرنسیم یعنی نسبت  $Sr/Bi=0/1$  به همراه منحنی‌های مشتق اول و دوم آن در شکل (۴-الف) نشان داده شده‌است. منحنی‌های مشتق به منظور شناسایی و تعیین دقیق شروع و پایان هر دگرگونی فاز در حین انجماد مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تعیین دمای متناظر با یک کسر جامد مشخص، ابتدا منحنی سرد شدن آلیاژ بدون انجام کوئنچ مورد آنالیز قرار گرفت. برای محاسبه منحنی کسر جامد، خط صفر (خط مبدا) با استفاده از منطبق کردن یک منحنی چندجمله‌ای بر روی تعدادی از نقاط منحنی مشتق اول، قبل از سرد شدن و نیز پس از پایان انجماد مشخص شد (شکل ۴-ب). در صورتی که هیچ گونه تحول فاز در حین انجماد صورت نگیرد، تحولات گرمایی در حین سرد شدن



شکل ۴- (الف) منحنی سرد شدن آلیاژ با نسبت  $Sr/Bi=0/1$  به همراه منحنی مشتق اول و دوم آن و خط مبدا محاسبه شده. (ب) منحنی تغییرات کسر جامد بر اساس زمان و دما در حین سرد شدن و دماهای متناظر با کسر جامد ۲۰، ۴۵ و ۸۰٪.

آلومینیم-سیلیسیم و بازدهی فرآیند بهسازی سیلیسیم یوتکتیک رابطه مستقیمی وجود دارد [۱۶، ۱۷]. بر اساس منحنی‌های سردشدن نمونه‌هایی که بطور کامل سرد شده‌اند و در شکل (۵) نشان داده شده‌است، دماهای رشد برای آلیاژهای مورد آزمایش استخراج شد. دماهای یوتکتیک بر اساس نسبت Sr/Bi یعنی ۰/۱، ۰/۳۴ و ۰/۴۶ به ترتیب ۵۶۲/۳، ۵۵۹/۸ و ۵۵۵ درجه سانتی‌گراد بود. ریزساختار نمونه‌ها که حاوی بیسموت و استرنسیم متفاوت است در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار یوتکتیک در نسبت‌های ۰/۱، ۰/۳۴ و ۰/۴۶ به ترتیب سوزنی/پوسته‌ای، لایه‌ای فشرده<sup>۱</sup> و رشته‌ای ریز است. در واقع می‌تواند دید که دمای رشد این فاز با تغییر ساختار سیلیسیم یوتکتیک تغییر کرده‌است و بهسازی سیلیسیم همراه با کاهش دمای رشد سیلیسیم یوتکتیک است. این کاهش دما به منظور ایجاد تحت‌تبرید بیشتر و غلبه بر مانع ایجاد شده توسط اتم‌های استرنسیم برای رشد سیلیسیم مورد نیاز است.



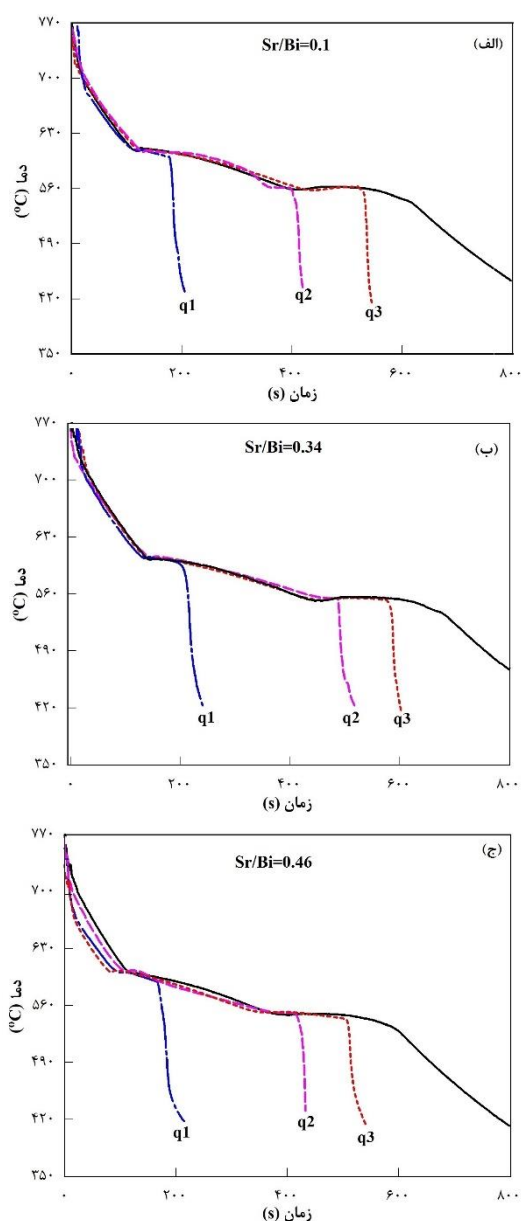
شکل ۶- ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌ها با نسبت‌های مختلف Sr/Bi: (الف) ۰/۱، (ب) ۰/۳۴ و (ج) ۰/۴۶.

شکل (۷) نشان‌دهنده تخلخل‌های مشاهده شده در نمونه‌های کوئنچ شده و سرد شده در نسبت‌های کسر جامد مختلف و Sr/Bi متفاوت است. تغییرات شکل و اندازه تخلخل‌ها در آلیاژ حاوی Sr/Bi=0.1 و برای مقادیر کسر جامد ۲۰ تا ۱۰۰٪ به ترتیب در شکل‌های (۷-الف-۱) تا (۷-الف-۴) نشان داده شده است. همچنین شکل‌های (۷-ب-۱) تا (۷-ب-۴) و نیز شکل‌های (۷-ج-۱) تا (۷-ج-۴) به ترتیب نشان‌دهنده تغییرات تخلخل‌ها در نمونه‌های حاوی Sr/Bi=0.34 و Sr/Bi=0.46 و کسر جامدهای مختلف است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ابعاد تخلخل‌ها با افزایش زمان انجماد و نیز نسبت Sr/Bi افزایش یافته‌است. تخلخل‌ها اغلب در فضای بین‌دندریتی و

سردشدن نمونه‌های کوئنچ شده متناظر با درصد کسر جامد ۲۰، ۴۵، ۸۰ و ۱۰۰ درصد را برای آلیاژهای حاوی نسبت‌های مختلف Sr/Bi نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که این شکل به خوبی نشان‌دهنده تکرارپذیری آزمایشات سردشدن است در جایی که چهار منحنی‌های سردشدن و کوئنچ شدن یک آلیاژ که در زمان‌های متفاوتی اجرا شده‌اند به خوبی با یکدیگر انطباق دارند. سرعت سرد شدن در حین کوئنچ به طور متوسط ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه بود.

### ۳-۲- مشخصه‌های تخلخل

گزارش شده است که بین افت دماهای رشد فاز یوتکتیک



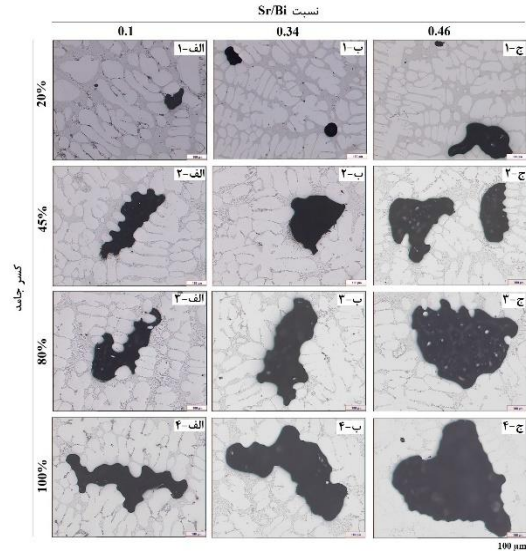
شکل ۵- منحنی سردشدن نمونه‌های کوئنچ شده متناظر با درصد کسر جامد ۲۰، ۴۵، ۸۰ و ۱۰۰٪ برای آلیاژهای حاوی نسبت‌های مختلف Sr/Bi: (الف) ۰/۱، (ب) ۰/۳۴ و (ج) ۰/۴۶.

<sup>۱</sup> Lamellar

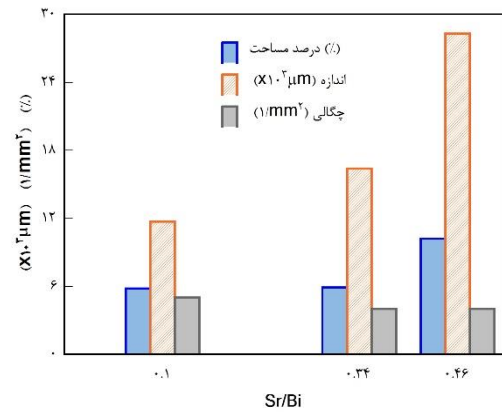
طریق کانال‌های کوچک بین‌دندریتی سخت خواهد بود. به کسر جامدی که در آن دندریت‌ها به یکدیگر می‌رسند، نقطه پیوستگی دندریت<sup>۱</sup> گفته می‌شود [۱۸]. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که نقطه DCP در آلیاژهای مورد بررسی بیشتر از ۲۰٪ است. پس از نقطه DCP مکانیزم اصلی مذاب‌رسانی، بین‌دندریتی خواهد بود. تخلخل‌های انقباضی زمانی ایجاد می‌شوند که حرکت مذاب به فضای بین‌دندریتی مشکل می‌شود و جریان موثر مذاب به دلیل کاهش نفوذپذیری منطقه خمیری محدود می‌شود. بنابراین تشکیل تخلخل انقباضی در درصد‌های کسر جامد بیشتر محتمل‌تر است. هر چند که تشکیل تخلخل‌های گازی و انقباضی از نظر تئوریک به عنوان دو پدیده متفاوت دسته‌بندی می‌شوند اما تاثیر آنها در یک زمان در حین انجماد می‌تواند اتفاق بیفتد. تشکیل آنها موجب ایجاد تخلخل‌های ترکیبی از نوع گازی-انقباضی می‌شود. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود در کسر جامدهای بیشتر تخلخل‌ها عموماً گازی-انقباضی هستند و اثر انقباض بر روی تشکیل تخلخل‌ها نمایان می‌شود.

شکل (۸)، نشان‌دهنده تغییرات مساحت، اندازه و چگالی تخلخل‌ها بر اساس نسبت Sr/Bi است. درصد سطح تخلخل برای آلیاژ با نسبت Sr/Bi=۰/۱، ۵/۸ است که این مقدار تقریباً بدون تغییر در حدود ۵/۹ برای نسبت Sr/Bi=۰/۳۴ باقی مانده است. با افزایش نسبت Sr/Bi به ۰/۴۶، درصد سطح تخلخل به طور چشم‌گیری به ۱۰/۲ درصد افزایش یافته است. در واقع با ازدیاد نسبت Sr/Bi، درصد سطح تخلخل‌ها افزایش یافته است.

از شکل (۸) می‌توان مشاهده کرد که متوسط اندازه تخلخل برای نمونه‌ها با نسبت Sr/Bi=۰/۱ در حدود ۱۱/۷×۱۰<sup>۳</sup> (μm) است که این مقدار با افزایش نسبت Sr/Bi به ۰/۳۴ و ۰/۴۶ به طور چشم‌گیری به ترتیب به ۱۶/۴×۱۰<sup>۳</sup> و ۲۸/۳×۱۰<sup>۳</sup> (μm) افزایش یافته است. از آنجائی که اندازه تخلخل مربوط به رشد آن است لذا این روند نشان‌دهنده رشد تخلخل‌ها متأثر از نسبت Sr/Bi است. افزایش اندازه تخلخل‌ها با تشکیل اولیه آنها و رشد آنها در طی زمان انجماد صورت می‌گیرد. گزارش شده است که استرنسیم موجب تغییرات خواص فیزیکی مذاب بهسازی شده می‌شود و کشش سطحی مذاب را کاهش می‌دهد (در حدود ۵٪) و



شکل ۷- تخلخل‌های ایجاد شده در نمونه‌های کوئنچ شده در کسر جامدهای مختلف برای آلیاژهای با نسبت Sr/Bi متفاوت.



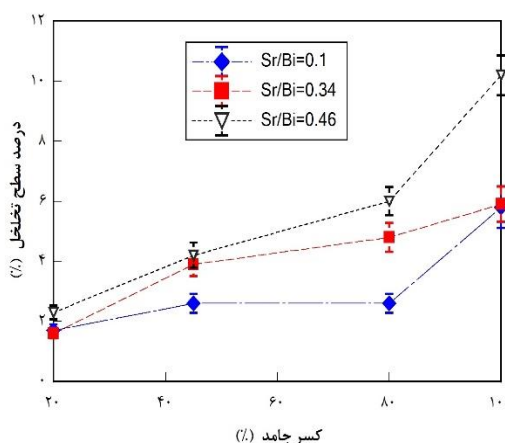
شکل ۸- میانگین مساحت، اندازه و چگالی تخلخل‌ها بر حسب نسبت Sr/Bi

در واقع مناطق یوتکتیک قرار گرفته‌اند. انجماد تقریباً با تشکیل ساختار یوتکتیک در انتهای فرآیند انجماد تکمیل می‌شود و همان‌طور که در شکل (۴-الف) نشان داده شده است، قسمت مهمی از فرآیند انجماد آلیاژ را به خود اختصاص می‌دهد (تقریباً ۵۰٪ انجماد). علاوه بر این مقایسه نمونه‌هایی که در کسر جامد ۲۰٪ کوئنچ شده‌اند نشان می‌دهد که تخلخل‌ها تقریباً به صورت گازی است. در واقع این مورفولوژی تخلخل‌ها نشان می‌دهد که در این کسر جامد (۲۰٪) عموماً مشکلی برای حرکت مذاب و جبران انقباض وجود ندارد زیرا هنوز شبکه دندریت‌ها به یکدیگر نرسیده‌اند. به دلیل میزان انقباض زیاد آلیاژ آلومینیم-سیلیسیم (۳ تا ۶٪) و ضعیف بودن تغذیه‌دهی بین‌دندریت‌ها، جبران این میزان انقباض به وسیله مذاب از

<sup>1</sup> Dendrite coherency point (DCP)

موجب تغییر نوع انجماد فاز یوتکتیکی آلومینیم-سیلیسیم شده و در نتیجه میزان تخلخل‌ها را افزایش می‌دهند. تغییرات درصد سطح تخلخل به عنوان تابعی از کسر جامد برای آلیاژهای با نسبت Sr/Bi متفاوت در شکل (۹) نشان داده شده‌است. از این شکل میتوان دید که در ابتدای انجماد (کسر جامد کمتر از ۲۰٪) مقدار درصد سطح تخلخل‌ها کم است. درصد سطح تخلخل‌ها با افزایش کسر جامد از ۲۰ به ۱۰۰٪ به طور تدریجی افزایش می‌یابد. این افزایش برای کسر جامدهای ۴۵ و ۸۰ درصد و برای نمونه‌های با نسبت Sr/Bi=۰/۱ چندان محسوس نیست. در حالی که در نمونه‌های با نسبت Sr/Bi=۰/۴۶، سطح تخلخل‌ها با افزایش کسر جامد از ۲۰ به ۱۰۰ درصد سریعتر افزایش می‌یابد. درصد سطح تخلخل برای نمونه با نسبت Sr/Bi=۰/۴۶ و برای کسر جامدهای ۴۵ و ۸۰ درصد به ترتیب ۴/۲ و ۶ درصد است که در کسر جامد ۱۰۰ درصد به بیشترین مقدار خود یعنی ۱۰/۲ درصد می‌رسد. همچنین از مقایسه نتایج درصد سطح تخلخل بر اساس نسبت Sr/Bi می‌توان مشاهده کرد که درصد مساحت تخلخل برای نمونه‌هایی که نسبت Sr/Bi بزرگتری دارند، بیشتر است.

شکل (۱۰)، نشان‌دهنده تغییرات چگالی تخلخل‌ها در حین انجماد به عنوان تابعی از کسر جامد است. همان طور که از شکل مشاهده می‌شود، چگالی تخلخل‌ها برای نمونه با نسبت Sr/Bi=۰/۱ روند صعودی دارد. برای کسر جامد ۲۰ درصد، این مقدار ( $1/\text{mm}^2$ ) ۲ است که با افزایش کسر جامد به ۴۵٪ چگالی به  $3 (1/\text{mm}^2)$  افزایش یافته است. با افزایش کسر جامد به ۸۰ درصد، چگالی تخلخل به  $5 (1/\text{mm}^2)$  افزایش یافته و پس از آن برای کسر جامد ۱۰۰



شکل ۹- تغییرات درصد سطح تخلخل بر حسب درصد کسر جامد.

در نتیجه تشکیل تخلخل را تسهیل می‌کند [۱۹،۲۰]. هر چند در این مورد نظرات متفاوتی گزارش شده است [۲۱]. همچنین اشاره شده است که استرنسیم، اکسیدهایی را تشکیل می‌دهد که نقش جوانه برای تخلخل دارد و یا اینکه موجب جذب بیشتر هیدروژن مذاب می‌شوند [۳،۲۲]. شکل (۹) نشان می‌دهد که چگالی تخلخل‌ها با افزایش نسبت Sr/Bi کاهش می‌یابد. در واقع این روند نشان می‌دهد که احتمالاً آلیاژهای بهسازی نشده دارای تخلخل‌های انقباضی بیشتری نسبت به آلیاژهای بهساز شده، هستند.

همان‌طور که در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شد، تغییر مورفولوژی سیلیسیم یوتکتیک به رشته‌ای ریز همراه با کاهش ۷ درجه‌ای دمای رشد یوتکتیک است. در نتیجه منطقه مربوط به تحول یوتکتیک و در واقع منطقه خمیری گسترش پیدا می‌کند. بنابراین تخلخل‌ها زمان بیشتری برای تشکیل داشته و لذا موجب افزایش اندازه تخلخل‌ها می‌شود. زمان انجماد در نمونه با نسبت Sr/Bi= ۰/۱ در حدود ۵۰۹ ثانیه است که این فاکتور برای نمونه با نسبت ۰/۴۶ به ۵۲۱ ثانیه افزایش یافته است. در حالی که سرعت سرد شدن در حین انجماد برای آلیاژهای با نسبت مختلف در حدود ۰/۱۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه بود. هرچند این افزایش زمان انجماد (حدود ۰/۲٪) تاثیر چندانی بر روی نتایج نخواهد داشت. فوکو و همکارانش [۲۳] با تغییر دادن مقدار سیلیسیم و بدست آوردن منطقه خمیری یکسان نشان دادند که این عامل به تنهایی نمی‌تواند بر مشخصه‌های تخلخل تاثیرگذار باشد. در آلیاژهای بهسازی نشده، یوتکتیک دارای فصل مشترک جامد/ مذاب ناصاف و ناهمسان است و از آنجائی که مذاب کمی بین سطوح پیش‌رونده انجمادی گیر می‌افتد لذا دارای تخلخل‌های ریزتری است. اما فصل مشترک منظم و صاف جامد/ مذاب در آلیاژهای بهسازی شده موجب توزیع بیشتر و بزرگ شدن تخلخل‌ها می‌شود [۲۴]. مقایسه نتایج بدست آمده با یافته‌های آرگو و گروزلسکی [۲۵] و نیز فانگ و همکارانش [۲۶] بیشتر نشان‌دهنده آن است که استرنسیم عامل اصلی افزایش تخلخل نیست و نوع انجماد فاز سیلیسیم یوتکتیکی و ساختار آن بر مشخصه‌های تخلخل موثرتر است. کنوتین و همکارانش [۲۷] نشان دادند که افزودن عناصر بهساز مانند باریم (Ba)، کلسیم (Ca)، ایتیریم (Y) و ایتربیم (Yt)



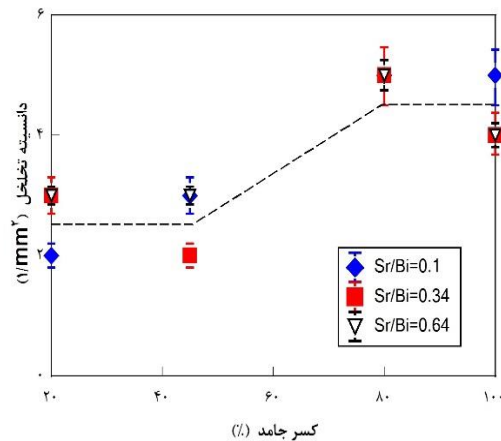
گزارش شده است که استرنسیم موجب کاهش آستانه هیدروژن و نیز حل شدن هیدروژن در فاز جامد شده و در نتیجه تشکیل و رشد اولیه تخلخل را آسان تر می‌کند. در نتیجه با گذر زمان انجماد، تخلخل‌های بزرگ‌تری ایجاد خواهد شد. گرچه تغییر مشهودی در اندازه تخلخل‌ها در کسر جامدهای ۲۰ و ۴۵ درصد مشاهده نمی‌شود، اما افزایش ناگهانی اندازه آنها از کسر جامد ۸۰ تا کسر جامد ۱۰۰ درصد (انجماد کامل) مشاهده می‌شود. از جهت دیگر مشابه شکل (۱۰)، نمودار به دو منطقه قابل تفکیک تقسیم می‌شود. یک منطقه با اندازه تخلخل بین  $5 \times 10^3 \mu\text{m}$  تا  $10 \times 10^3 \mu\text{m}$  و دیگری منطقه‌ای با اندازه تخلخل بین  $17 \times 10^3 \mu\text{m}$  تا  $28 \times 10^3 \mu\text{m}$  برای کسر جامدهای بیشتر. مرز بین این دو منطقه را می‌توان کسر جامد بحرانی برای رشد نامید. یعنی کسر جامدی که در آن تخلخل‌ها شروع به رشد می‌کنند که در این تحقیق در حدود ۸۰ درصد است. از شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به خوبی مشخص است که مقدار کسر جامد بحرانی برای جوانه‌زنی و برای رشد متفاوت هستند. چون تخلخل‌ها نمی‌توانند در کسر جامد مشابهی که آنها جوانه‌زده‌اند رشد کنند. افزایش چگالی تخلخل‌ها به دلیل ایجاد تخلخل‌های انقباضی است که با گسترش و پیشرفت انجماد، مقاومت به حرکت مذاب به فضاهای بین‌دندرتی بیشتر می‌شود. بنابراین افزایش سطح تخلخل‌ها با افزایش اندازه آنها در طی فرآیند انجماد متناسب است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

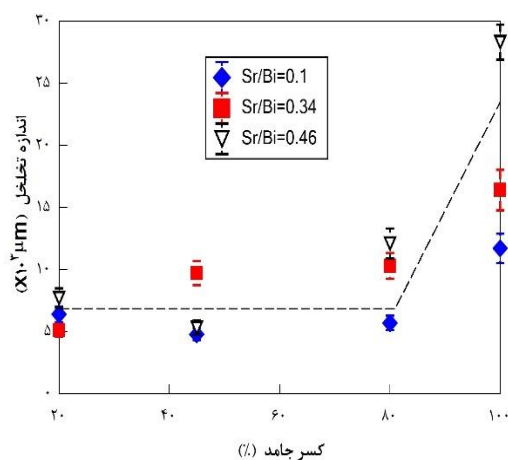
روش آنالیز منحنی سرد شدن به همراه روش کوئنچ منقطع به منظور مطالعه مشخصات جوانه‌زنی و رشد تخلخل‌ها با حضور هم‌زمان بیسموت و استرنسیم و نیز برای کسر جامدهای مختلف در آلیاژ ریختگی Al-7Si-0.4Mg مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس یافته‌های این تحقیق می‌توان نتیجه‌گیری کرد که:

۱- بین منحنی‌های سرد شدن در حالت کوئنچ و بدون کوئنچ آلیاژها، انطباق بسیار خوبی مشاهده شد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌های آنالیز حرارتی و کوئنچ منقطع بود.

۲- بر اساس منحنی‌های سرد شدن دما-زمان و نیز منحنی‌های کسر جامد-زمان، دماهای متناظر برای رسیدن به یک کسر جامد خاص مشخص شد. به عنوان



شکل ۱۰- تغییرات چگالی تخلخل به عنوان تابعی از کسر جامد



شکل ۱۱- تغییرات اندازه تخلخل‌ها بر حسب درصد کسر جامد و نسبت Sr/Bi

درصد نیز در این مقدار ثابت می‌ماند. هر چند که تفاوت در نسبت Sr/Bi روند مشخصی را در مورد تغییر چگالی تخلخل‌ها نشان نمی‌دهد. با بررسی دقیق‌تر این شکل، می‌توان دو منطقه را از یکدیگر تفکیک کرد. یک منطقه‌ای با چگالی حدود  $2 (1/\text{mm}^2)$  و دیگری منطقه‌ای با چگالی حدود  $5 (1/\text{mm}^2)$ . مرز بین این دو منطقه، نشان‌دهنده جوانه‌زنی تخلخل‌های جدید است که سبب افزایش چگالی تخلخل‌ها شده است. در واقع حالت بینابینی این دو منطقه، بیانگر کسر جامد بحرانی جوانه‌زنی است که در این تحقیق حدود ۶۵ درصد است.

شکل (۱۱)، نشان‌دهنده تغییرات اندازه تخلخل‌ها هم‌زمان با پیشرفت فرآیند انجماد و صرف‌نظر از نسبت Sr/Bi است. می‌توان دید که میانگین اندازه تخلخل‌ها با افزایش نسبت Sr/Bi افزایش می‌یابد و در نمونه‌های حاوی  $\text{Sr/Bi}=0.46$ ، این مقدار بیشتر از نمونه‌های دیگر است.

- the tensile and impact properties of Al-Si-Mg cast alloys, *Materials Design*, 2014, 56(5) 468-479.
- [9] Lu L., Dahle A.K., Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2006, 435-436(1) 288-296.
- [10] Tang P., Li W., Zhao Y., Wang K., Li W., Zhan F., Influence of strontium and lanthanum simultaneous addition on microstructure and mechanical properties of the secondary Al-Si-Cu-Fe alloy, *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(5) 485-493.
- [11] Farahany S., Idris M.H., Ourdjini A., Effect of bismuth and strontium interaction on the microstructure development, mechanical properties and fractography of a secondary Al-Si-Cu-Fe-Zn alloy, *Materials Science and Engineering A*, 2015, 621(1) 28-38.
- [12] Farahany S., Ourdjini A., Hekmat-Ardakan A., Combined effect of strontium modifier and antimony refiner on texture and growth mode of eutectic phase in an Al-11Si-2Cu-0.8Zn-0.6Fe cast alloy, *Philosophical Magazine Letters*, 2015, 95(12) 587-593.
- [13] Emadi D., Whiting L. V., Nafisi S., Ghomashchi R., Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 81(1) 235-242.
- [14] Malekan M., Shabestari S.G., Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 103(2) 453-458.
- [15] Farahany S., Ourdjini A., Idris M.H., Shabestari S.G., Computer-aided cooling curve thermal analysis of near eutectic Al-Si-Cu-Fe alloy, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(2) 705-717.
- [16] Djurdjevic M., Jiang H., Sokolowski J., On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis, *Materials Characterization*, 2001, 46(1) 31-38.
- [17] Hegde S., Prabhu K.N., Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys, *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9) 3009-3027.
- [18] Malekan M., Shabestari S.G., Effect of grain refinement on the dendrite coherency point during solidification of the A319 aluminum alloy, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2009, 40(13) 3196.
- [19] Emadi D., Gruzleski J.E., Toguri J.M., The effect of Na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation, *Metallurgical and Materials Transaction B*, 1993, 24(6) 1055-1063.
- [20] Shahani H., Effect of hydrogen on the shrinkage porosity of aluminium copper and aluminium silicon alloys, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1985, 14(1) 306-312.
- [21] Anson J.P., Drew R.A.L., Gruzleski J.E., The surface tension of molten aluminum and Al-Si-Mg alloy under vacuum and hydrogen atmospheres, *Metallurgical and Materials Transaction B*, 1999, 30(6) 1027-1032.
- [22] Liu L., Samuel A.M., Samuel F.H., Doty H.W., Valtierra S., Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated Al-Si casting alloys, *Journal of materials science*, 2003, 38(6) 1255-1267.
- مثال برای آلیاژ با نسبت Sr/Bi=0.1، دمای متناظر برای رسیدن به کسر جامد ۲۰، ۴۵ و ۸۰ درصد به ترتیب ۶۱۱/۱، ۵۵۹/۶ و ۵۶۰/۸ درجه سانتی‌گراد تعیین شد.
- ۳- مشخصه‌های تخلخل شامل اندازه، چگالی و درصد سطح متاثر از نسبت بین بیسموت و استرنسیم بود. اندازه و درصد سطح تخلخل‌ها با افزایش نسبت Sr/Bi افزایش یافتند و به بیشترین مقدار خود، به ترتیب  $۲۸/۳ \times ۱۰^۳$  ( $\mu\text{m}$ ) و ۱۰/۲٪ برای نسبت ۰/۴۶ رسیدند.
- ۴- برای نسبت Sr/Bi ثابت و با افزایش کسر جامد از ۲۰ به ۱۰۰٪، اندازه و مساحت تخلخل‌ها افزایش یافت.
- ۵- تغییرات درصد سطح تخلخل‌ها و نیز تغییرات اندازه تخلخل‌ها بر حسب درصد کسر جامد نشان‌دهنده دو منطقه قابل تفکیک از یکدیگر بود. بر همین اساس دو کسر جامد بحرانی مرتبط با تشکیل تخلخل مشخص و تعیین شد. یکی کسر جامد بحرانی برای جوانه‌زنی تخلخل و دیگری کسر جامد بحرانی برای رشد تخلخل که در این تحقیق به ترتیب ۶۵ و ۸۰٪ تعیین شدند.

## مراجع

- [1] دماوندی ا.، نوروزی س.، ربیعی س.م.، بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیم A653 به روش کامپوکستینگ، مهندسی مکانیک جامدات، ۱۳۹۳، ۱۱(۱) ۶۳-۷۳.
- [2] رنجبرپور ح.، نوروزی س.، حسینی پور س.ج.، تاثیر دمای ذوب‌ریزی و گرمایش مجدد بر ریزساختار و خواص سایشی A390 در ریخته‌گری روی سطح شیب‌دار، پژوهش‌نامه ریخته‌گری، ۱۳۹۶، ۱(۱) ۳۷-۴۶.
- [3] Dinnis C.M., Dahle A.K., Taylor J.A., Otte M.O., The influence of strontium on porosity formation in Al-Si alloys, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2004, 35(11) 3531-3541.
- [4] Li Y.M., Li R.D., Effect of the casting process variables on microporosity and mechanical properties in an investment cast aluminium alloy, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2001, 2(1) 277-280.
- [5] Anson J.P., Gruzleski J.E., Effect of hydrogen content on relative shrinkage and gas microporosity in Al-7% Si casting, *AFS Transactions*, 1999, 107(1) 135-142.
- [6] Anson J.P., Stucky M., Gruzleski J.E., Effect of strontium modification on the nucleation and growth of microporosity during the solidification of Al-7%Si foundry alloy, *AFS Transactions*, 2000, 108(1) 419-426.
- [7] Das S.K., Green J.A.S., Kaufman J.G., Emadi D., Mahfoud M., Aluminum recycling-An integrated, industrywide approach, *JOM*, 2010, 62(2) 23-26.
- [8] Samuel E., Golbahar B., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H., Effect of grain refiner on

- [23] Fuoco R., Goldenstein H., Gruzleski J.E., Evaluation of effect of modification-induced eutectic undercooling on microporosity formation in 356 Al alloy, Transactions of the American Foundrymen's Society. 1994, 102(1) 297-306.
- [24] Samuel A.M., Samuel F.H., Porosity Factor in Quality Aluminium Castings, AFS Transactions, 1999, 100(1) 657-666.
- [25] Argo D., Gruzleski J.E., Porosity in modified aluminum alloy castings, AFS Transactions, 1988, 96(1) 65-74.
- [26] Fang Q.T., Anyalbechi P. H., Granger D. A., Measurement of hydrogen porosity in unidirectionally solidified aluminium alloys, Light Metals, (edited by L. G. Boxall), The Minerals, Metals and Materials Society 1988, 477-486.
- [27] Knuutinen A., Nogita K., McDonald S.D., Dahle A.K., Porosity formation in aluminium alloy A356 modified with Ba, Ca, Y and Yb, Journal of Light Metals, 2001, 1(4) 241-249.

