



IRANIAN FOUNDRYMEN'S  
SOCIETY

## Founding Research Journal

### Evaluation of Foam Defects in A356 Aluminium Alloy Produced with TiH<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> Foaming Agents Without Stabilized Ceramic Particles

Milad Heidari Ghaleh <sup>1\*</sup>, Naser Ehsani <sup>2</sup>, Hamid Reza Baharvandi <sup>3</sup>

1. PhD Student, Faculty of Materials and Industrial Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Mazandaran, Iran.

2. Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

3. Associate Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Received: 28 May 2018

Accepted: 12 July 2018

#### Abstract:

In this paper, foam defects of A356 closed cell aluminum foams produced in different process were evaluated. For this purpose, the different foam samples were separately produced using two foaming agents, Titanium Hydride and Calcium Carbonate, without addition of stabilized ceramic particles into the molten metal. Foaming process using 1-2 wt.% TiH<sub>2</sub> was performed in the temperature ranges of 650 to 750 °C, for 0.5-2 minutes holding times. Another foaming process was also performed with 2.5-3.5 wt% CaCO<sub>3</sub> at 700 °C and for 10-20 minutes holding time. Casting defects included the drainage, the coalescence and the cell size distribution were evaluated using the optical and scanning electron microscopic images and density measurements. The results showed that the homogeneous cellular foam of Al-Si-Mg alloys can be produced using TiH<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> foaming agents and without using the stabilized ceramic particles. The optimal foam are produced using 3 wt.% CaCO<sub>3</sub> or using 1.5 wt.% TiH<sub>2</sub> additions, separately. In each of two foam productions processes, the drainage and the coalescence foam defects are increased with increasing the holding time. While the drainage and the coalescence foam defects increase with increasing the foaming temperature in TiH<sub>2</sub> foamed specimens and with decreasing of the mixing time in CaCO<sub>3</sub> foamed specimens.

#### Keywords:

Foamed aluminium,  
Foam defects,  
Foaming agents,  
Drainage,  
Coalescence.

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

#### Please cite this article using:

Heidari Ghaleh M., Ehsani N., Baharvandi H. R., E Evaluation of Foam Defects in A356 Aluminium Alloy Produced with TiH<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> Foaming Agents Without Stabilized Ceramic Particles, in Persian, Founding Research Journal, 2018, 2(1) 71-80.

DOI: 10.22034/FRJ.2019.187743.1085

#### \* Corresponding Author:

Milad Heidari Ghaleh

**Address:** Faculty of Materials and Industrial Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Iran,  
P.O. Box 47148 - 71167, Tel.: +98 11 35501806, Fax: +98 11 35501801

E-mail: [m.heidari@nit.ac.ir](mailto:m.heidari@nit.ac.ir)



فصل‌نامه علمی پژوهشی

## پژوهش‌نامه ریخته‌گری

انجمن علمی ریخته‌گری ایران

### بررسی عیوب فوم در آلیاژ آلومینیم A356 تولید شده با استفاده از ترکیبات $TiH_2$ و $CaCO_3$ بدون استفاده از ذرات پایدارکننده سرامیکی

میلااد حیدری قلعه<sup>۱\*</sup>، ناصر احسانی<sup>۲</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، [m.heidari@nit.ac.ir](mailto:m.heidari@nit.ac.ir) (\* نویسنده مکاتبه کننده)

۲- استاد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، [nase\\_ehsan@yahoo.com](mailto:nase_ehsan@yahoo.com)

۳- دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، [hrbahar@alumni.ut.ac.ir](mailto:hrbahar@alumni.ut.ac.ir)

#### چکیده:

دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۰۷

پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۱

در این تحقیق، عیوب فوم در شرایط مختلف تولید فوم‌های آلومینیمی A356 با سلول بسته مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور فوم‌ها با استفاده از مواد پدیدآورنده گاز هیدرید تیتانیوم ( $TiH_2$ ) و کربنات کلسیم ( $CaCO_3$ ) بطور جداگانه و بدون اضافه کردن ذرات پایدارکننده سرامیکی به مذاب، تولید شدند. فرآیند فوم‌شدن با استفاده از ذرات  $TiH_2$  با ۱-۲ درصد وزنی در دماهای ۶۵۰-۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های نگهداری ۳۰ ثانیه الی ۲ دقیقه انجام شد. همچنین فرآیند فوم‌شدن توسط ذرات  $CaCO_3$  با ۲٫۵-۳٫۵ درصد وزنی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های نگهداری ۱۰ و ۲۰ دقیقه، انجام شد. عیوب فوم شامل زهکشی، به هم پیوستگی سلول‌ها و توزیع اندازه سلول بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی و چگالی‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با استفاده از عوامل فومی‌ساز  $TiH_2$  و  $CaCO_3$  و بدون استفاده از ذرات پایدارکننده سلول‌ها، می‌توان فوم با ساختار سلولی همگن از آلیاژهای Al-Si-Mg تولید نمود. تولید فوم مطلوب با استفاده از ۳ درصد وزنی ترکیبات  $CaCO_3$  و یا با استفاده از ۱٫۵ درصد وزنی  $TiH_2$  بدست می‌آید. در هر دو روش تولید فوم با افزایش زمان نگهداری، میزان عیوب زهکشی و به هم پیوستن سلول‌ها افزایش می‌یابد. در حالی که در نمونه‌های فوم‌شده توسط  $TiH_2$  با افزایش دمای فوم‌شدن و در نمونه‌های فوم‌شده توسط  $CaCO_3$ ، با کاهش زمان هم‌زدن، میزان عیوب زهکشی و به هم پیوستن سلول‌ها افزایش می‌یابد.

#### واژه‌های کلیدی:

فوم آلومینیم،

عیوب فوم،

عوامل فوم‌ساز،

زهکشی،

به هم پیوستگی سلولی.

#### ۱- مقدمه

گاز کرده و سبب فومی‌شدن فلز می‌شود. به طور معمول، هزینه روش فوم‌کردن از مذاب نسبت به روش متالورژی پودر، کم‌تر است هر چند که هر کدام از دو روش مزایا و معایب خاص خود را دارد. یکی از روش‌های فوم‌کردن از مذاب شامل اضافه کردن یک ماده پدیدآورنده گاز به مذاب است که تاکنون تحقیقات متعددی درباره فوم‌کردن آلومینیم توسط این روش انجام شده است [۳-۵]. در فوم‌کردن مذاب، دو پدیده زهکشی<sup>۱</sup> و به هم پیوستگی سلولی<sup>۲</sup> مطرح است که مضر بوده و همگنی فوم را کاهش می‌دهند. زهکشی، جاری شدن مذاب به پایین قطعه در اثر چگالی بیشتر نسبت به حباب و ایجاد یک ناحیه بدون حباب در داخل و به خصوص

در طول دو دهه گذشته علاقه بسیار زیادی به فوم‌های فلزی، به ویژه فوم‌های آلومینیمی بوجود آمده است. علت این امر پیشرفت‌هایی است که در چند سال اخیر در فرآیند تولید آنها بوجود آمده است که موجب تولید فوم‌های فلزی با هزینه کم و کیفیت بالا شده است. این فلزات بسیار سبک، گروه جدیدی از مواد مهندسی هستند که دارای ساختار سلولی با چگالی کم هستند و در کاربردهای جذب انرژی بکار می‌روند [۲، ۱]. دو فرآیند عمده تهیه فوم‌های آلومینیمی عبارتند از: فوم‌کردن از مذاب و روش متالورژی پودر. در هر دو روش، از یک عامل فوم‌کننده استفاده می‌شود که تولید

<sup>۲</sup> Coalescence

<sup>۱</sup> Drainage

می‌نمایند. البته می‌توان در برخی از آلیاژهای آلومینیم بدون استفاده از این ذرات هم، فوم‌های مناسبی تولید نمود که در نتیجه کاهش قابل ملاحظه‌ای در هزینه تولید بوجود می‌آید [۱۷-۱۸].

با توجه به اینکه تاکنون عیوب زهکشی و به هم پیوستگی سلولی در آلومینیم A356 فوم‌شده توسط ماده پدیدآورنده گاز  $\text{CaCO}_3$  بدون استفاده از ذرات پایدارکننده، بررسی نشده است در این مقاله، این عیوب در فرآیند فوم کردن این آلیاژ توسط دو ماده پدیدآورنده گاز  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{TiH}_2$  مورد ارزیابی قرار گرفته و با هم مقایسه شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای ایجاد گاز و فوم شدن فلز زمینه، از پودر  $\text{TiH}_2$  با اندازه متوسط ۲۵ میکرومتر و پودر  $\text{CaCO}_3$  با اندازه متوسط ۱۰ میکرومتر استفاده شده است که تصویر SEM آنها در شکل (۱) ارائه شده است. فرآیند فوم شدن توسط ذرات  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{TiH}_2$  به روش ریخته‌گری به شرح زیر انجام شد:

ابتدا شمش آلیاژ آلومینیم A356 با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول (۱) در کوره القایی ذوب شد. سپس ذرات پدیدآورنده گاز  $\text{TiH}_2$  به مقدار ۲-۱ درصد وزنی و در سه دمای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مذاب اضافه شد. مخلوط مذاب و ذرات  $\text{TiH}_2$  به مدت ۶۰ ثانیه توسط یک هم‌زن گرافیتی با سرعت ۴۶۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد تا توزیع مناسبی از ذرات پدیدآورنده گاز در مذاب به دست آید. پس از آن، مذاب در زمان‌های ۳۰ ثانیه تا ۱۲۰ ثانیه (۲ دقیقه) در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد تا فرآیند فوم شدن کامل شود. سپس قالب از درون کوره بیرون آورده شده و نمونه‌ها در هوای محیط، سرد شدند.

فرآیند فوم شدن توسط  $\text{CaCO}_3$  هم به طور جداگانه مشابه  $\text{TiH}_2$  انجام شد. با این تفاوت که مقدار ذرات پدیدآورنده گاز  $\text{CaCO}_3$  برابر ۲/۵-۳/۵ درصد وزنی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مذاب اضافه شده و در همین دما به مدت زمان‌های ۱۲۰ الی ۶۰۰ ثانیه هم‌زده شد و سپس به مدت زمان‌های ۱۰ و ۲۰ دقیقه در این دما در کوره نگهداری شد تا فرآیند فوم شدن اتفاق افتاده و کامل شود. در نهایت قالب از داخل کوره بیرون آورده و نمونه‌ها در محیط سرد شدند. برای ارزیابی چگالی، ساختار سلولی و عیوب در نمونه‌های فوم شده، بلوک‌های مکعبی شکل از نمونه فوم‌شده مختلف،

پایین قطعه است و به هم پیوستگی سلولی، عبارت از به هم پیوستن چند حباب (سلول) و تشکیل یک حباب بزرگ‌تر است [۵، ۶]. عوامل موثر بر عیوب زهکشی و به هم پیوستگی سلول‌ها عبارتند از: سرعت و زمان هم‌زدن، مقدار ماده پدیدآورنده گاز، دما و زمان فوم شدن که با انتخاب مناسب متغیرهای فوق می‌توان فوم‌هایی با عیوب کم‌تر و ساختار همگن‌تر تولید کرد. بسیاری از خواص فوم‌های فلزی مانند جذب انرژی، جذب صدا، انتقال حرارت و خواص مکانیکی، به ساختار سلول‌ها و میزان همگنی آنها و عیوب موجود در فرآیند تولید، بستگی دارند [۷]. کنترل ساختار سلولی فوم‌ها در حین تولید و کاهش عیوب ریخته‌گری، بسیار مهم و مشکل بوده و در اکثر مطالعات انجام شده، اثرات ناشی از این عیوب تولیدی در آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده، لحاظ نشده است [۴، ۱].

در فوم‌های با سلول بسته، سطح مشترک مذاب/جامد در وجوه و دیواره‌های سلول قرار دارد و سلول‌ها توسط وجوه و دیواره از هم جدا می‌شوند. جریان مذاب ناشی از نیروی ثقل و موینگی، موجب تغییرات چگالی ناخواسته در طول قطعه می‌شود که تشکیل یک شبکه پیوسته را می‌دهند. تاکنون تحقیقات نظری بسیاری درباره معادلات حاکم بر دیواره فوم‌ها و زهکشی و به هم پیوستگی و شبیه‌سازی آنها انجام شده است [۸-۱۱].

گرگلی و همکاران [۸]، زهکشی را در فوم کردن آلومینیم توسط  $\text{TiH}_2$  و  $\text{CaCO}_3$  و در حضور ذرات پایدارکننده SiC بررسی کرده و بیان نمودند که با کاهش زمان نگهداری در دمای فوم شدن، میزان زهکشی کاهش می‌یابد. یانگ و همکاران [۳] هم گزارش دادند که ویسکوزیته نامناسب همراه با زمان نگهداری بیش از حد، منجر به زهکشی و پارگی دیواره سلول می‌شوند. بیاکوا و همکاران [۴] خواص دیواره سلولی و فشاری فوم‌های آلومینیم فوم‌شده توسط  $\text{TiH}_2$  و  $\text{CaCO}_3$  و افزودن Ca به عنوان پایدارکننده را بررسی کرده و فوم‌هایی با چگالی نسبی ۰/۱۷-۰/۳ با ساختار سلولی همگن تولید نمودند.

در اغلب تحقیقات انجام شده بر روی فوم‌های آلومینیمی، برای پایداری فوم‌ها و عدم تخریب دیواره سلولی در حین فرآیند فوم شدن، از ذرات سرامیکی مانند  $\text{SiC}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و Ca با اندازه‌ها و کسر حجمی متفاوت، استفاده شده است [۱۶-۱۲]. این ذرات، نقش پایدارکننده حباب‌ها را داشته و از به هم پیوستگی آنها و تخریب دیواره حباب‌ها جلوگیری

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فوم شدن و مشخصات آن

در جدول‌های (۲) و (۳) به ترتیب، نتایج ارزیابی‌های نمونه‌های تولید شده توسط دو ماده پدیدآورنده گاز  $TiH_2$  و  $CaCO_3$  آمده است. چگالی بدست آمده برای نمونه‌های فوم‌شده توسط  $CaCO_3$  در محدوده  $1/2-0/32$   $g/cm^3$  با مقادیر متوسط اندازه سلول  $1/5-3/1$  mm و چگالی نمونه‌های فوم شده توسط  $TiH_2$  بین  $0/8-1/2$   $g/cm^3$  با متوسط اندازه سلول  $4/3-7/3$  mm است. همان‌طور که در جدول‌های (۲) و (۳) مشاهده می‌شود، تعداد ۱۱ نمونه از نمونه‌های تولید شده توسط  $TiH_2$  و نمونه‌های شماره ۲۸ و ۳۱ در نمونه‌های تولید شده توسط  $CaCO_3$  فوم نشدند. علت فوم‌نشدن این نمونه‌ها، زمان نگهداری ناکافی در دمای فوم‌شدن و یا زمان نگهداری بیش از حد در نمونه‌های  $TiH_2$  و همچنین زمان هم‌زدن زیاد، در برخی نمونه‌های  $CaCO_3$  است.

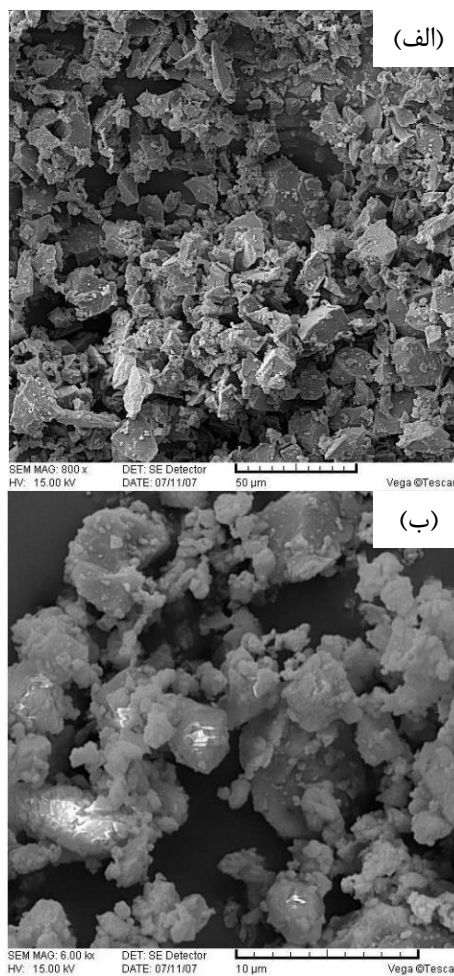
زمان نگهداری کم، در دمای فوم‌شدن موجب می‌شود که فرصت کافی به ذرات فوم شونده برای آزادشدن و تولید فوم داده نشود و به‌طور عکس، زمان نگهداری زیاد، موجب فوم‌شدن بیش از حد و بزرگ‌شدن سلول‌ها و سرانجام متلاشی شدن آنها و خروج گازهای تولیدی از نمونه شود. از طرف دیگر، زمان هم‌زدن زیاد، موجب می‌شود که ذرات فوم‌شونده، زودتر تجزیه شده و گازهای تولیدی از نمونه خارج شوند.

#### ۳-۲- بررسی عیب زهکشی

برای بررسی عیب زهکشی نمونه فوم‌شده، اثر زمان هم‌زدن ۲ و ۴ دقیقه در نمونه با ۳ درصد وزنی  $CaCO_3$  بررسی شده است که تصویر نمونه در شکل (۲)، نشان داده شده است. با مقایسه آنها مشاهده می‌شود که مقدار ناحیه فوم نشده در قسمت پایینی نمونه برای زمان هم‌زدن ۲ دقیقه (شکل ۲-۲) الف)، از زمان هم‌زدن ۴ دقیقه (شکل ۲-ب) بیش‌تر بوده و از میزان انبساط فوم، کاسته شد. از اینجا می‌توان نتیجه‌گیری نمود که توزیع همگن ذرات پدیدآورنده گاز و زمان نگهداری مناسب در دمای فوم‌شدن، از مهم‌ترین متغیرهای فوم‌کردن فلزات بوده و موجب می‌شود عیب زهکشی در فوم‌ها بوجود نیاید.

زهکشی، جاری‌شدن فلز مذاب از دیواره‌های سلولی به درون لبه‌های سلول است که در نتیجه، نیروی وزن از لبه‌های سلول به سمت پایین است. نتیجه این فرآیند، تشکیل یک

بریده شدند. شکل سلول‌ها به‌طور چشمی مشاهده و ابعاد آنها با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصاویر با ارزیابی حداقل ۲۰ سلول اندازه‌گیری شد. همچنین چگالی نمونه‌ها با استفاده از نسبت وزن به حجم آنها بدست آمد. عیوب زهکشی و به‌هم پیوستگی سلول‌ها بررسی و توزیع اندازه سلول و انحراف معیار آن بدست آمد تا میزان ناهمگنی ساختار سلولی نمونه، مشخص شود.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ترکیبات فوم‌کننده: الف) ترکیب  $TiH_2$  و ب)  $CaCO_3$

جدول ۱- محدوده استاندارد آلیاژ آلومینیم A356 و ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق (بر حسب درصد وزنی).

عنصر	Al	Si	Mg	Zn	Mn	Cu	Ti
A356	باقیمانده	۷	۰/۴	۰/۰۸	۰/۱	۰/۱۶	۰/۱۵
استاندارد	باقیمانده	۶/۵ ۷/۵	۰/۲ ۰/۴	حداکثر ۰/۱	حداکثر ۰/۱	حداکثر ۰/۲	حداکثر ۰/۲۵

جدول ۲- وضعیت نمونه‌های تولیدشده توسط  $\text{TiH}_2$  در زمان هم‌زدن ۱ دقیقه

شماره نمونه	درصد $\text{TiH}_2$	متغیر مستقل					متغیر وابسته یا شاخص ارزیابی شده (متغیر پاسخ)				
		دمای فوم‌شدن ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان نگهداری	وضعیت فوم‌شدن	چگالی ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	درصد تخلخل	متوسط اندازه سلول (mm)	حداکثر اندازه سلول (mm)	حداقل اندازه سلول (mm)	انحراف معیار (mm)	
۱	۱	۶۵۰	۳۰ ثانیه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۲	۱	۶۵۰	۱ دقیقه	فوم شد	۱٫۷۲	۳۶٫۳	۲٫۱۵	۶٫۳	۰٫۹	۳٫۲۴	
۳	۱	۶۵۰	۲ دقیقه	فوم شد	۱٫۵۳	۴۳٫۳	۳٫۶۵	۹٫۵	۰٫۷	۳٫۷۷	
۴	۱	۷۰۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۱٫۴۸	۴۵٫۱۹	۴٫۱	۸٫۵	۰٫۵	۳٫۶۲	
۵	۱	۷۰۰	۱ دقیقه	فوم شد	۱٫۲	۵۵٫۵	۴٫۳۶	۱۰٫۱	۰٫۵	۳٫۱۳	
۶	۱	۷۰۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۷	۱	۷۵۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۱٫۱۳	۵۸٫۱۵	۴٫۲۵	۹	۱٫۲	۳٫۶۶	
۸	۱	۷۵۰	۱ دقیقه	فوم شد	۰٫۹۶	۶۴٫۴	۵٫۱۶	۱۰٫۸	۱	۳٫۵۳	
۹	۱	۷۵۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۱۰	۱٫۵	۶۵۰	۳۰ ثانیه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۱۱	۱٫۵	۶۵۰	۱ دقیقه	فوم شد	۱٫۲۲	۵۴٫۸۱	۵٫۷	۱۰٫۴	۰٫۹	۳٫۱۰	
۱۲	۱٫۵	۶۵۰	۲ دقیقه	فوم شد	۱٫۱۵	۵۷٫۴۱	۵٫۹	۱۱٫۶	۰٫۵	۳٫۰۴	
۱۳	۱٫۵	۷۰۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۱٫۳۴	۵۰٫۳۷	۴٫۸	۸٫۷	۱٫۳	۳٫۲۳	
۱۴	۱٫۵	۷۰۰	۱ دقیقه	فوم شد	۱٫۰۸	۶۰	۶٫۱۴	۱۱	۰٫۶	۲٫۹۶	
۱۵	۱٫۵	۷۰۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۱۶	۱٫۵	۷۵۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۱٫۰۵	۶۱٫۱۱	۴٫۶	۱۰٫۷	۱٫۵	۳٫۵۶	
۱۷	۱٫۵	۷۵۰	۱ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۱۸	۱٫۵	۷۵۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۱۹	۲	۶۵۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۱٫۱۵	۵۷٫۴	۵٫۴	۹٫۱	۱٫۴	۳٫۳۷	
۲۰	۲	۶۵۰	۱ دقیقه	فوم شد	۰٫۹۵	۶۴٫۸	۶٫۲	۱۱	۱٫۲	۳٫۱۵	
۲۱	۲	۶۵۰	۲ دقیقه	فوم شد	۰٫۸۸	۶۷٫۴	۷٫۱	۱۱٫۳	۰٫۸	۳٫۶۴	
۲۲	۲	۷۰۰	۳۰ ثانیه	فوم شد	۰٫۹۶	۶۴٫۴	۷	۸٫۶	۱٫۳	۳٫۴۲	
۲۳	۲	۷۰۰	۱ دقیقه	فوم شد	۰٫۸	۷۰٫۳۷	۷٫۳	۱۲٫۱	۱٫۵	۳٫۲۱	
۲۴	۲	۷۰۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۲۵	۲	۷۵۰	۳۰ ثانیه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۲۶	۲	۷۵۰	۱ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۲۷	۲	۷۵۰	۲ دقیقه	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	

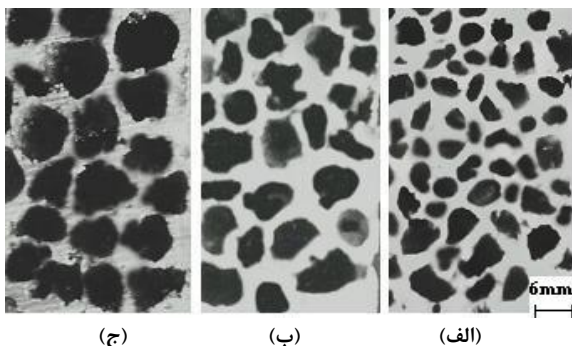
جدول ۳- وضعیت نمونه‌های تولیدشده توسط  $\text{CaCO}_3$  در دمای فوم‌شدن ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

شماره نمونه	درصد $\text{CaCO}_3$	متغیر مستقل					متغیر وابسته یا شاخص ارزیابی شده (متغیر پاسخ)				
		زمان هم‌زدن (دقیقه)	زمان نگهداری (دقیقه)	وضعیت فوم‌شدن	چگالی ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	درصد تخلخل	متوسط اندازه سلول (mm)	حداکثر اندازه سلول (mm)	حداقل اندازه سلول (mm)	انحراف معیار (mm)	
۲۸	۲٫۵	۱۰	۲۰	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۲۹	۲٫۵	۵	۲۰	فوم شد	۱٫۱۲	۵۸٫۵۲	۱٫۷۶	۵٫۹	۰٫۲	۰٫۹۷	
۳۰	۲٫۵	۴	۱۰	فوم شد	۱٫۲	۵۸٫۵۶	۱٫۵	۳٫۶	۰٫۳	۰٫۸۷	
۳۱	۳	۱۰	۱۰	فوم نشد	-	-	-	-	-	-	
۳۲	۳	۵	۱۰	فوم شد	۰٫۴۶	۸۲٫۹۶	۱٫۹	۳٫۹	۰٫۲۵	۰٫۹۲	
۳۳	۳	۴	۱۰	فوم شد	۰٫۳۲	۸۸٫۱۵	۲٫۳	۴٫۵	۰٫۵	۰٫۷۳	
۳۴	۳٫۵	۵	۱۰	فوم شد	۰٫۷۸	۷۱٫۱۱	۲٫۸	۶٫۰	۰٫۲	۱٫۰۵	
۳۵	۳٫۵	۴	۱۰	فوم شد	۰٫۵۲	۸۰٫۷۴	۳٫۱	۶٫۷	۱٫۳	۱٫۲۶	
۳۶	۳٫۵	۲	۱۰	فوم شد	۰٫۸۷	۶۷٫۷۸	۲٫۲	۶٫۱	۰٫۷	۱٫۱۶	

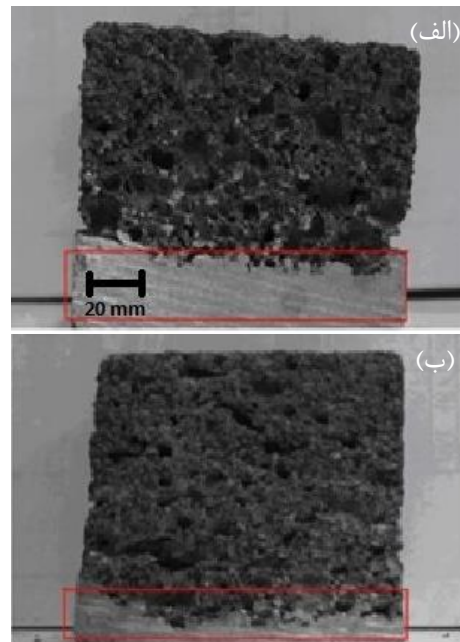
در تحقیقات انجام شده توسط دیگران بیان شده است که وجود ۲۰-۵٪ وزنی ذرات نامحلول مانند SiC یا  $Al_2O_3$ ، ویسکوزیته مذاب آلومینیم را افزایش داده و مانع زهکشی در شاخه‌های حباب‌ها شده و فوم را پایدار می‌سازد [۱۲،۱]. در این تحقیق، برای پایداری نمونه‌های فوم‌شده از یک سیستم آلیاژی Al-Si-Mg به همراه ترکیبات بین‌فلزی AlCa استفاده شده است که سبب تشکیل ترکیبات بین‌فلزی جامد (مانند  $Mg_2Si$ ) در مذاب می‌شود. این رسوبات نقشی همانند ذرات نامحلول را بازی کرده و مانع زهکشی و جاری شدن مذاب به سمت پایین نمونه می‌شوند [۴،۱]. هر چند که به منظور بررسی دقیق‌تر این پدیده، لازم است که تحقیقات بیشتری درباره چگونگی مکانیزم اثر رسوبات بین‌فلزی در پایداری فوم انجام شود.

### ۳-۳- بررسی عیب به‌هم‌پیوستن سلول‌ها

برای بررسی عیب به‌هم‌پیوستن سلول‌ها، ساختار فوم آلومینیم با ۱٫۵ درصد وزنی  $TiH_2$  در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به صورت نمونه بررسی شده است که در شکل (۳) نشان داده شده است. بر اساس شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) مشاهده می‌شود که فوم‌های تولید شده در دماهای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای عیوب کمتری هستند. در حالی که فوم‌های تولیدشده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-ج)، ساختار بسیار ناهمگنی داشته و عیوب زیادی در آنها مشاهده شد. بنابراین به نظر می‌رسد که برخلاف زهکشی، دمای فوم‌شدن اثر قابل توجهی بر به‌هم‌پیوستن سلول‌ها دارد که با مطالعات قبلی هم‌خوانی دارد [۱۶،۱۴].



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی از ایجاد عیب به‌هم‌پیوستن سلول‌ها در ساختار فوم آلومینیم با ۱٫۵ درصد وزنی  $TiH_2$  در دماهای: (الف) ۶۵۰، (ب) ۷۰۰ و (ج) ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۲- تصاویر نوری از ناحیه فوم‌نشده در قسمت پایین قالب در دو زمان هم‌زدن: (الف) ۲ دقیقه، (ب) ۴ دقیقه تولید شده با استفاده از ۳ درصد وزنی  $CaCO_3$ . (بزرگ‌نمایی هر دو تصویر یکسان است)

لایه ضخیم از فلز در پایین نمونه است. برای این که زهکشی اتفاق نیفتد و یا به حداقل برسد، باید ویسکوزیته مذاب مناسب باشد. ویسکوزیته کم نه تنها باعث زهکشی فوم می‌شود، بلکه موجب خروج گاز، قبل از فرآیند فوم‌شدن می‌شود و در نتیجه ساختاری با تخلخل کم‌تر، ایجاد می‌شود [۱۹،۱]. دو حباب کنار هم، توسط یک فیلم مذاب از هم جدا می‌شوند. مذاب موجود در فیلم، تمایل دارد در نتیجه تنش سطحی سیلان کند. اگر سیلان فیلم مذاب، توسط مقدار گاز (برای  $TiH_2$  حدود ۱٫۵-۰٫۵ درصد وزنی و  $CaCO_3$  حدود ۴-۱ درصد وزنی) و ویسکوزیته کافی (حدود ۰٫۲۹ N.m) حداقل شود، عیب زهکشی کاهش می‌یابد [۱۶،۵]. بنابراین برای پایداری یک فوم، مذابی با ویسکوزیته کافی مورد نیاز است تا حباب‌ها در اثر سیلان بیش از حد مذاب، متلاشی نشوند.

لازم به ذکر است که زمان نگه‌داری، سرعت هم‌زدن، شکل قالب و هم‌زن هم در پدیده زهکشی و ایجاد این لایه بدون حباب در پایین قطعه، اثرگذار هستند. زمان نگه‌داری مناسب و سرعت هم‌زدن بالا می‌تواند فرآیند زهکشی را کند کرده و به باقی ماندن حباب‌ها کمک نماید که سبب تولید فوم‌هایی با تخلخل بالاتر می‌شود [۴،۱]. در اثر زهکشی فلز مذاب در طی انجماد مذاب فوم، اندازه سلول و چگالی نسبی در طول یک نمونه تغییر می‌کند [۲۰].



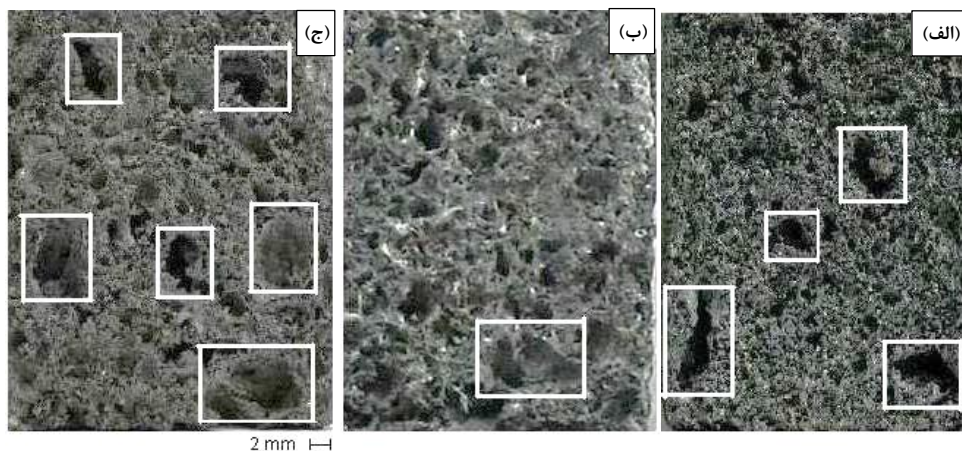
فوم‌ها، موجب کاهش خواص مکانیکی آنها شده و شکست از همین نواحی شروع می‌شود [۲۲،۲۱]. مقایسه‌ای بین فوم‌های بدست آمده از  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{TiH}_2$  نشان می‌دهد که در فوم‌های بدست آمده از  $\text{CaCO}_3$ ، یک مکانیزم پایدارکننده سلول وجود دارد که فرآیند پارگی سلول‌ها را کند کرده و بنابراین از به‌هم‌پیوستن سلول‌ها و درشت شدن آنها جلوگیری می‌نماید. این مکانیزم ناشی از برهم‌کنش مذاب با گاز  $\text{CO}_2$  در طول فرآیند فوم‌شدن است [۱۳]. به طور کلی، هر چه عیوب کم‌تری در فوم وجود داشته باشد، آن فوم دارای خواص مکانیکی همگن‌تری است.

متلاشی شدن هنگامی اتفاق می‌افتد که دو سلول یکی شده و سلول بزرگ‌تری را تشکیل دهند. به نظر می‌رسد که پاره شدن سلول‌ها، دلیل چنین فرآیندی است. چون شاخه‌های فلزی، قابلیت کشیدگی ندارند و همین که ضخامت آنها از یک حد بحرانی کم‌تر شد، پاره می‌شوند [۲۲،۱].

به‌هم‌پیوستن سلول‌ها و در نتیجه پارگی دیواره آنها، یک فرآیند مکانیکی است که به پایداری مکانیکی غشاء آنها بستگی دارد. این یک خاصیت استاتیکی است و اگر نوسان موضعی ضخامت فیلم سبب نازک شدن موضعی سریع‌تر آن شود (به دلیل عدم جبران به وسیله نیروهای جایگزین)، پاره می‌شود. نیروهای فیزیکی بین دو سطح فیلم، مانند واندروالس یا برهم‌کنش‌های الکترومغناطیسی، فقط برای فیلم‌های خیلی نازک (کوچک‌تر از  $1\ \mu\text{m}$ ) صدق می‌کنند. برای فیلم‌های ضخیم‌تر (مانند فوم‌های فلزی)، دو اثر وجود

شکل (۴)، به‌هم‌پیوستن سلول‌ها در فوم‌های تولیدشده توسط  $3/5$  و  $2/5$  درصد وزنی  $\text{CaCO}_3$  را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که عیوب موجود در فوم‌های تولیدشده توسط  $3$  درصد وزنی  $\text{CaCO}_3$ ، نسبت به فوم‌های تولیدشده توسط  $2/5$  و  $3/5$  درصد وزنی کم‌تر است. عیوبی مانند پارگی دیواره سلولی و به‌هم‌پیوستن سلول‌ها و درشت شدن اندازه آنها، توسط مستطیل‌هایی مشخص شده‌اند که به خوبی مشاهده می‌شوند. تحقیقات قبلی انجام شده هم این نتایج را تایید کرده و نشان داده‌اند که همواره برای حداقل شدن این عیب، مقدار ماده پدیدآورنده گاز بهینه‌ای (به‌طور معمول بین  $1$  تا  $4$  درصد وزنی بسته به متغیرهای مختلف فوم‌شدن)، مورد نیاز است [۱۷،۱۵] که در این تحقیق برای ذرات  $\text{CaCO}_3$  مقدار  $2/5$  درصد وزنی است.

در شکل (۵)، ساختار نمونه فوم‌شده توسط  $3/5$  درصد وزنی  $\text{CaCO}_3$  با زمان هم‌زدن  $2$  دقیقه و زمان نگهداری  $10$  دقیقه نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در مکان‌هایی که با مستطیل نشان داده شده است، اندازه حفرات نسبت به بقیه نمونه بزرگ‌تر هستند و ادغام سلول‌ها انجام شده است. زمان هم‌زدن کم، موجب عدم اختلاط مناسب ذرات  $\text{CaCO}_3$  در مذاب می‌شود. در نتیجه مکان‌های جوانه‌زنی حفرات در درون مذاب، به خوبی پخش نشده و در ناحیه‌ای تجمع ذرات  $\text{CaCO}_3$  و در ناحیه دیگر، عدم وجود ذرات مشاهده می‌شود. بنابراین ساختار فوم بدست آمده، دارای اندازه حفرات متغیری است که ممکن است در برخی قسمت‌ها، خیلی بزرگ بوده و یا در قسمت‌هایی از فوم، هیچ حفره‌ای موجود نباشد [۲۱،۳،۱]. وجود این ناهمگنی در



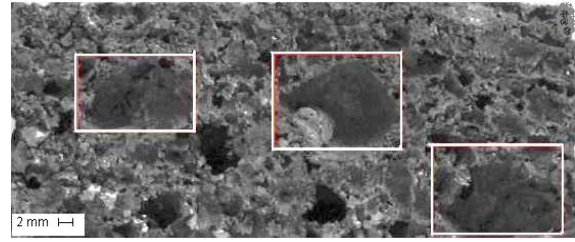
شکل ۴- به‌هم‌پیوستن سلول‌ها در فوم‌های تولیدشده توسط: الف)  $2/5$ ، ب)  $3$  و ج)  $3/5$  درصد وزنی  $\text{CaCO}_3$

انحراف معیار ۰/۷۵ و ۱/۶، همگن‌تر است. این موضوع در شکل (۴) هم مشخص است و این نمونه در این تحقیق دارای کم‌ترین ناهمگنی است.

در جدول (۲)، مقادیر متوسط، حداکثر و حداقل اندازه سلول بدست آمده در فوم‌های تولیدشده با درصد‌های مختلف  $TiH_2$  همراه با انحراف معیار آنها، آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کم‌ترین مقدار انحراف معیار با مقدار ۲/۹۶، مربوط به همگن‌ترین فوم است یعنی فومی که توسط ۱/۵ درصد وزنی  $TiH_2$  در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان نگهداری ۱ دقیقه، تولید شده است. هرچندکه در مقایسه با ماده فوم‌کننده  $CaCO_3$ ، دارای ناهمگنی و انحراف معیار بیشتری است. به عبارت دیگر، براساس آزمایش‌های انجام شده در شرایط تعریف شده برای هر یک از افزودنی‌ها، پراکندگی در اندازه سلول با استفاده از  $CaCO_3$  خیلی کم‌تر از  $TiH_2$  است.

در شکل (۶)، ناهمگنی فوم‌های تولید شده توسط ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی  $TiH_2$  در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری دو دقیقه، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه، توزیع اندازه حفرات به شدت ناهمگن است و در اثر تجمع ذرات  $TiH_2$  ناشی از عدم وجود زمان کافی برای هم‌زدن، در برخی مناطق سلول‌های بزرگی تشکیل شده‌اند و در بعضی از قسمت‌ها، هیچ حفره‌ای هم تشکیل نشده است که این مناطق توسط مستطیل در شکل (۶) مشخص شده‌اند.

برای مقایسه بهتر شکل سلول‌ها و ناهمگنی آنها، ضخامت دیواره سلول‌ها برای سلول‌های با اندازه مختلف در شکل (۷) نشان داده شده است. در فرایند فوم‌شدن، ضخامت دیواره‌ها با رشد سلول‌ها کاهش می‌یابد. هنگامی که دیواره‌های مذاب برای نگهداری ساختار فوم خیلی ضعیف می‌شوند، فوم مذاب تلاشی می‌شود [۲۳، ۱۳]. همان‌طور که در شکل (۸)

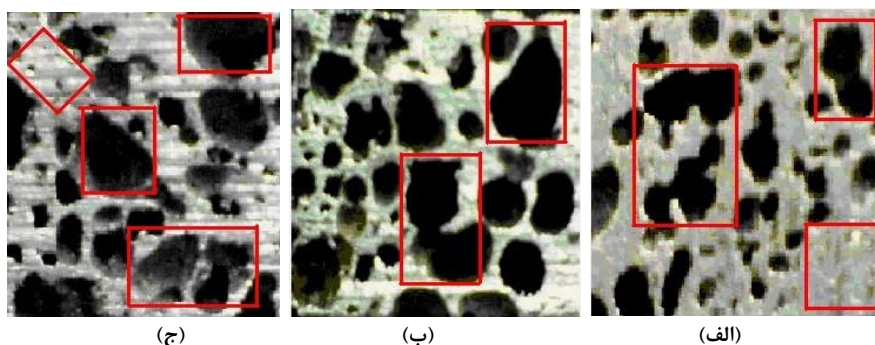


شکل ۵- نواحی معیوب در نمونه فوم شده توسط ۳/۵ درصد وزنی  $CaCO_3$  با زمان هم‌زدن ۲ دقیقه و زمان نگهداری ۱۰ دقیقه.

دارد که ممکن است سبب تغییر شکل الاستیک شوند. اثر گیبس، نازک شدن موضعی غشاء، سبب نازک شدن موضعی سطح می‌شود. در نتیجه، انرژی سطحی در این نقطه افزایش یافته و سبب ایجاد یک نیروی جبران‌کننده می‌شود. اثر ماراگونی هم بیان می‌کند که یک گرادیان از انرژی سطحی موجب جاری شدن فیلم نازک سطحی در جهت غلظت کم‌تر می‌شود [۲۴، ۲۳، ۱].

### ۳-۴- بررسی عیب ناهمگنی اندازه سلول

برای محاسبه میزان عیوب موجود در فوم (شامل متلاشی شدن سلول‌ها و به هم پیوستن آنها) از میزان ناهمگنی در اندازه سلول (انحراف معیار اندازه سلول) استفاده شده است. در جدول (۳)، مقادیر انحراف معیار برای سه نمونه فوم شده توسط ذرات  $CaCO_3$  آمده است. به این منظور، ابتدا سطح مشخصی از فوم انتخاب شد. سپس مقادیر اندازه سلول موجود در این سطح توسط نرم‌افزار پردازش تصویر، اندازه‌گیری و ثبت شده و در نهایت، مقادیر انحراف معیار برای این داده‌ها محاسبه شد. هرچه انحراف معیار کم‌تر بوده و به صفر نزدیک‌تر باشد، میزان همگنی آن فوم، بهتر بوده و عیوب آن کم‌تر است. بنابراین با توجه به جدول (۳) مشاهده می‌شود که ساختار فوم تولید شده با ۳ درصد وزنی  $CaCO_3$ ، با انحراف معیار ۰/۷۳ نسبت به فوم‌های دیگر با



شکل ۶- ناهمگنی در فوم‌های تولید شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری دو دقیقه توسط الف) ۱، ب) ۱/۵ و ج) ۲ درصد وزنی  $TiH_2$



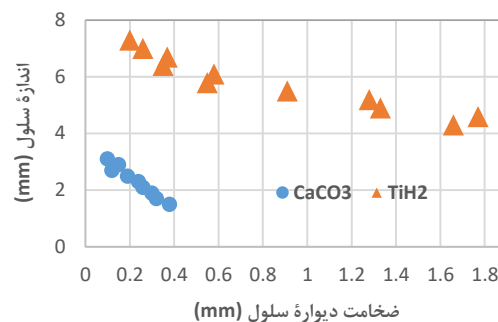
۴- در هر دو روش تولید فوم با  $\text{TiH}_2$  و  $\text{CaCO}_3$ ، با افزایش زمان نگهداری میزان عیوب زهکشی و به هم پیوستن سلول‌ها افزایش می‌یابد.

۵- در نمونه‌های فوم‌شده توسط  $\text{TiH}_2$  با افزایش دمای فوم‌شدن و در نمونه‌های فوم‌شده توسط  $\text{CaCO}_3$ ، با کاهش زمان هم‌زدن، میزان عیوب زهکشی و به هم پیوستن سلول‌ها افزایش می‌یابد.

### مراجع

- [1] Degischer H.P., Kriszt B., Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002.
- [2] Ashby M.F., Evans A.G., Fleck N.A., Gibson L.J., Hutchinson J.W., Wailey H.N.G., Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, 2000.
- [3] Yang C.C., Nakae H., Foaming characteristic control during production of aluminium alloy foam, Journal of Alloys and Compounds, 2000, 313, 188-191.
- [4] Byakova A., Kartuzov I., Nakamura T., Gnyloskurenko S., The role of foaming agent and processing route in mechanical performance of fabricated aluminum foams, Procedia Materials Science, 2014, 4, 109-114.
- [5] Yang C.C., Nakae H., The effects of viscosity and cooling conditions on the foamability of aluminum alloy, Journal of Materials Processing Technology, 2003, 141, 202-206.
- [6] Ma L., Song Z., Cellular structure control of aluminum foams during foaming process of aluminum melt, Scripta Materialia, 1998, 39(11) 1523-1528.
- [7] Wang N., Maire E., Chen X., Adrien J., Li Y., Amani Y., Hu L., Cheng Y., Compressive performance and deformation mechanism of the dynamic gas injection aluminum foams, Materials Characterization, 2019, 147, 11-20.
- [8] Gergely V., Clyne T.W., Drainage in standing liquid metal foams modelling and experimental observations, Acta Materialia, 2004, 52, 3047-3058.
- [9] Deqing W., Ziyuan Sh., Effects of ceramic particles on cell size and wall thickness of aluminum foam, Materials Science and Engineering A, 2003, 361, 45-49.
- [10] Kahani J., Bazzaz S., Moghaddasi F., Kahani A., A study of fabricating and compressive properties of cellular Al-Si (355.0) foam using  $\text{TiH}_2$ , Materials and Design, 2014, 55, 792-797.
- [11] Wubben T., Odenbach S., Stabilization of liquid metallic foams by solid particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 266, 207-213.
- [12] Deqing W., Xiangjun M., Weiwei X., Ziyuan S., Effect of processing parameters on cell structure of an aluminum foam, Materials Science and Engineering A, 2006, 420, 235-239.
- [13] Nayebe B., Mehrabian M., Shahedi-Asl M., Shokouhimehr M., Nanostructural approach to the thickening behavior and oxidation of calcium-stabilized aluminum foams, Materials Chemistry and Physics, 2018, 220, 351-359.

مشاهده می‌شود، در فوم‌های  $\text{CaCO}_3$  ضخامت دیواره سلول به طور میانگین برابر  $0.2$  mm بوده که تقریباً ۵ برابر نسبت به  $\text{TiH}_2$  کم‌تر است (با ضخامت دیواره میانگین ۱ mm). این موضوع نشان می‌دهد که ترکیبات بین‌فلزی Al-Ca که پایدارکننده حباب‌ها در مذاب هستند به مقدار بیشتری در مذاب وجود داشته و از پارگی دیواره حباب‌ها جلوگیری کرده‌اند. همچنین با توجه به اندازه سلول کوچک‌تر در  $\text{CaCO}_3$ ، نتیجه‌گیری می‌شود که ذرات  $\text{CaCO}_3$  توزیع همگن‌تری نسبت به  $\text{TiH}_2$  در مذاب داشته، ذرات بین‌فلزی Al-Ca مانع رشد بیش از حد سلول‌ها شده، در نتیجه حباب‌های تشکیل شده، در زمان کم‌تری به هم رسیده و سلول‌های کوچک‌تر ولی با ضخامت دیواره کم‌تر، تشکیل می‌دهند.



شکل ۸- مقایسه ضخامت دیواره سلول آلومینیم فوم‌شده توسط  $\text{TiH}_2$  و  $\text{CaCO}_3$

### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- با استفاده از عوامل فومی‌ساز  $\text{TiH}_2$  و  $\text{CaCO}_3$  و بدون استفاده از ذرات پایدارکننده سلول‌ها، می‌توان فوم‌های مطلوب با ساختار سلولی همگن از آلیاژهای Al-Si-Mg تولید نمود.
- ۲- تولید فوم مطلوب با استفاده از ترکیبات  $\text{CaCO}_3$ ، با اضافه کردن ۳ درصد وزنی از آن در دمای فوم‌شدن  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، زمان نگهداری ۱۰ دقیقه و زمان هم‌زدن ۴ دقیقه بدست آمده است.
- ۳- تولید فوم مطلوب با استفاده از ترکیبات  $\text{TiH}_2$ ، با اضافه کردن ۱٫۵ درصد وزنی از آن در دمای فوم‌شدن  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، زمان نگهداری ۱ دقیقه و زمان هم‌زدن ۱ دقیقه بدست آمده است.

- [14] Wang N., Maire E., Cheng Y., Amani Y., XiangLi Y., Adrien J., Chen J., Comparison of aluminium foams prepared by different methods using X-ray tomography, *Materials Characterization*, 2018, 138, 296-307.
- [15] Mukherjee M., García-Moreno F., Jiménez C., Rack A., Banhart J., Microporosity in aluminium foams, *Acta Materialia*, 2017, 131, 156-168.
- [16] Situ D.H., Tensile Response of SiC Reinforced Al Based Foam Material, Master Thesis, University of Toronto, 1998.
- [17] Hangai Y., Takada K., Fujii H., Aoki Y., Utsonomiya T., Foaming behavior of blowing and stabilization-agent-free aluminum foam precursor during spot friction stir welding, *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 265, 185-190
- [18] Kenesei P., Kadar Cs., Rajkovits Zs., Lendvai J., The influence of cell-size distribution on the plastic deformation in metal foams, *Scripta Materialia*, 2004, 50, 295-300.
- [19] Duarte I., Banhart J., A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure, *Acta Materialia*, 2000, 48, 2349-2362.
- [20] Gergely V., Curran D.C., Clyne T.W., The FOAMCARP process: Foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors, *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 2301-2310.
- [21] Faxian Z., Haitao H., Zhancheng L., Guoliang D., Experimental study on liquid drainage characteristics of metal foams under sloshing conditions, *International Journal of Refrigeration*, 2019, 99, 351-362.
- [22] Garcia-Moreno F., Babcsan N., Banhart J., X-ray radiography of liquid metal foams: Influence of heating profile, atmosphere and pressure, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 263, 290-294.
- [23] Heim K., García-Moreno F., Banhart J., Particle size and fraction required to stabilize aluminium alloy foams created by gas injection, *Scripta Materialia*, 2018, 153, 54-58.
- [24] Song Z.L., Zhu J.S., Ma L.Q., He D.P., Evolution of foamed aluminum structure in foaming process, *Materials Science and Engineering A*, 2001, 298, 137-143.