



Recubrimientos de carburos de metales de transición obtenidos por difusión termo-reactiva

Coatings of transition metal carbides obtained by thermo-reactive diffusion

■ Fechas de recepción: 17 de marzo de 2015

■ Fecha de aprobación: 30 de julio de 2015



ALEJANDRO ORJUELA G.*
ROSA RINCÓN R. **

Resumen

Los recubrimientos duros sobre aceros para obtener una superficie que resista a la abrasión, el impacto y la corrosión tienen gran importancia para la industria; existen diferentes técnicas para depositar estos recubrimientos, como pulverización catódica (magnetron sputtering), proyección térmica por plasma, deposición por láser pulsado y difusión termo-reactiva (TRD) entre otras. En este artículo se describe en qué consiste el proceso TRD y cómo algunos de los recubrimientos formados sobre los metales logran protegerlos contra la corrosión. Además, se da a conocer la dureza y adherencia que ofrecen los recubrimientos de carburo de niobio y vanadio depositados sobre aceros AISI 1045, AISI H13 y AISI D2.

PALABRAS CLAVES: difusión termo-reactiva, carburos, corrosión, desgaste, dureza.

Abstract

Hard coatings deposited on steel to obtain a surface that resists abrasion, impact and corrosion are of great importance for the industry. There are different techniques for depositing these coatings, such as magnetron sputtering, plasma thermal spraying, pulsed laser deposition and thermo-reactive diffusion (TRD). This article describes what the TRD process is and how some coatings deposited on metals protect them against corrosion. Furthermore, the hardness and adhesion of niobium and vanadium carbide coatings deposited on AISI 1045, AISI H13 and AISI D2 steels is described.

Keywords: Thermo-reactive diffusion, carbides, corrosion, wear, hardness.

*Alejandro Orjuela G. MSc. Ingeniería mecánica. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Mecánica. Bogotá. Colombia. Docente Fundación Universitaria Los Libertadores. Facultad de Ingeniería. Bogotá. Colombia. faorjuelag@unal.edu.co faorjuelag@libertadores.edu.co

**Rosa Rincón R. MSc. Desarrollo sostenible y medio ambiente Universidad de Manizales. Colombia. Docente Fundación Universitaria Los Libertadores. Facultad de Ingeniería. Bogotá. Colombia. ririnconr@libertadores.edu.co

Introducción

Es de suma importancia para el sector aeronáutico, aeroespacial, automotriz, industrial y electrónico, mejorar propiedades como la resistencia al desgaste, la dureza y la resistencia a la corrosión, en las herramientas y elementos de máquinas que soportan cargas de desgaste, ya que un fallo provocado por deterioro haría necesario el mantenimiento, la reposición de la pieza y causaría retrasos en la producción y riesgos en la seguridad, lo que se traduce en pérdidas económicas (Galvele y Duffó, 2006). Los procesos corrosivos y de desgaste en los metales implican grandes pérdidas materiales que en países desarrollados alcanzan el 4% del producto interno bruto (PIB) (Koch, 2002). Esto revela la necesidad de desarrollar estrategias de protección para los aceros empleados en la fabricación de componentes de maquinaria, como ejes, manivelas, pasadores, tuercas, cadenas, cigüeñales, bielas, componentes de válvulas, trenes de aterrizaje, pistones neumáticos y álabes de turbinas; de tal forma que se aumente su vida útil y se evite el incremento de gastos.

Una de las formas empleadas para lograr que los metales tengan un mejor desempeño cuando son sometidos a condiciones agresivas como abrasión, corrosión y altas temperaturas es la aplicación de recubrimientos con capas de materiales duros de tipo cerámico como óxidos, boruros, nitruros o carburos de metales de transición.

Algunas de las técnicas adecuadas para depositar películas delgadas son la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición física en fase vapor (PVD), la proyección térmica combustible-oxígeno de alta velocidad (HVOF) y la deposición difusión termo-reactiva (TRD) (Koch, 2002).

El proceso TRD fue originado en 1968 por Tohru Arai, un ingeniero japonés. Esta consiste en depositar capas de carburo de 1 a 15 μ m sobre la superficie de aceros con porcentajes mayores al 0,3% de carbono, realizando una inmersión del acero en un baño de sales (Arai y Komatsu, 1977; Arai, 1979). Este proceso fue llamado Toyota Diffusion (TD) en Japón, Thermal Diffusion (TD) en Estados Unidos y finalmente Thermo-Reactive Deposition and Diffusion (TRD) o deposición por difusión termo-reactiva (Glowachand, Z., & Jastrzebowski, 1984).

Una vez conocida la técnica TRD para generar capas de carburos con un buen comportamiento frente a la corrosión (Arai, 1979), se popularizó su aplicación, dada la inversión de capital relativamente baja y los costos de operación, en comparación con las técnicas CVD y PVD, que requieren el uso de reactores y sistemas de alto vacío o equipos muy específicos como en la técnica HVOF (Chen, F., & Lee, 1998). De acuerdo con los resultados de investigaciones realizadas, los recubrimientos que se obtienen por medio de TRD muestran excelente adherencia al sustrato, bajo coeficiente de fricción, alta dureza y buena resistencia a la corrosión (Sen y Sen, 2008; Gee et al., 2003; Orjuela, 2013; Orjuela, Rincón y Olaya, 2014).

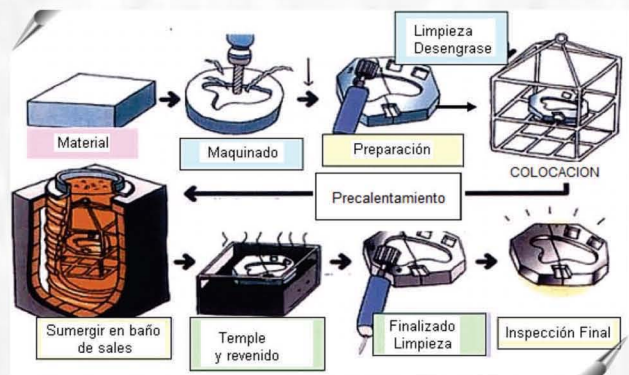
A continuación se explica en qué consiste el proceso de TRD para depositar carburos o boruros y cómo se evalúa la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos. Se describen además las principales propiedades que tienen los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio depositados sobre aceros para herramientas.

Proceso de deposición por difusión termo-reactiva

El proceso TRD inicia con la preparación del acero usado como sustrato, para eliminar la rugosidad y los contaminantes de la superficie, ya que esto influye en la adherencia de las capas; posteriormente se sumerge el acero en un baño de sales, donde está disuelto el elemento formador de carburo que se quiera implantar. Como elemento formador generalmente se utilizan ferroaleaciones de vanadio, niobio o cromo (Oliveira et al., 2006). La temperatura del baño de sales durante el proceso puede ser la correspondiente a la temperatura de austenización del acero, con lo cual es posible templar el sistema sustrato-recubrimiento y luego llevarlo a un proceso de revenido para mejorar la tenacidad del acero recubierto. El diagrama del proceso se ilustra en la figura 1.

Con la técnica TRD se han tratado aceros de herramientas incluidos AISI-A2, AISI-D2, AISI-H13, AISI 1040, 4340, D6, O1 y W1 con muy buenos resultados (C. K. N. Oliveira, 2006; Páez y Navarrete, 1997).

Figura 1. Proceso de deposición por difusión termo-reactiva



Fuente: Orjuela, 2013

Formación de las capas

Las capas duras son formadas por reacción entre los átomos de Carbono que se difunden desde el acero usado como sustrato y los átomos del elemento formador de carburo que se quiera implantar, como vanadio, niobio o cromo. Estos elementos formadores de carburo (EFC) se adicionan en forma de ferroaleación en polvo dentro del baño fundido de bórax. Como se muestra en la figura 2, el Carbono libre en el acero se combina con el EFC para producir la capa superficial dura. La capa crece a medida que el carbono del sustrato llega a la superficie para reaccionar con los átomos del EFC, para obtener finalmente y dependiendo del EFC, capas compuestas de carburos de niobio (NbC), carburos de vanadio (VC), etc., sobre la superficie del acero (Páez y Navarrete, 1997).

Debido a que el crecimiento de la capa depende de la difusión de carbono, el proceso requiere relativamente alta temperatura, entre 800 y 1250 C y un tiempo de inmersión de 0,5 a 10 horas. (Páez y Navarrete, 1997; Aghaie-Khafri, M., & Fazlalipour, 2008; Tang et al., 1997; Arai et al., 1991).

En la figura 3 se observan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM.) de algunas de las capas generadas por medio de la técnica TRD en estudios realizados por los autores del presente trabajo.

Figura. 2. Mecanismo de formación de la capa de carburo

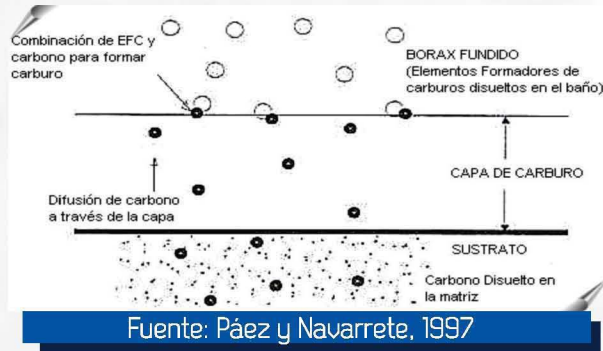
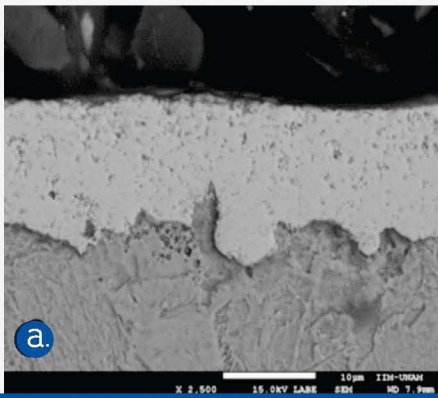
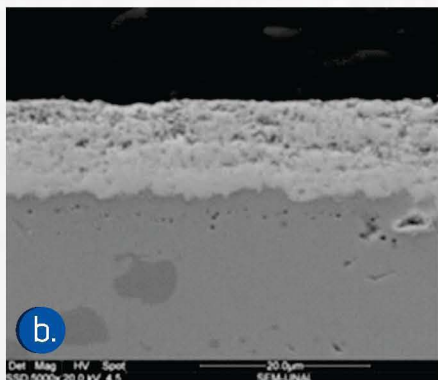


Figura. 3. Imágenes SEM de la sección transversal de las capas de carburo de niobio depositado usando TRD sobre a) acero AISI 1045 y b) acero AISI D2



Fuente: Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J. 2014



Fuente: Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J. 2014

Resistencia a la corrosión

La corrosión es la interacción entre un material, usualmente un metal, y su medio ambiente, el cual causa un deterioro en el metal a través de reacciones químicas o electroquímicas. El caso de la corrosión electroquímica del acero, una de las formas más frecuentes de corrosión, implica el transporte de electricidad a través de un electrolito (sal, álcali o ácido disuelto en agua). Las causas más frecuentes de esta corriente eléctrica son la presencia de fases diferentes de una misma aleación, presencia de óxidos conductores, diferentes grados de aireación de una pieza metálica, etc., los cuales generan en el metal zonas de diferente potencial; es decir, aparecen zonas anódicas y zonas catódicas con un potencial eléctrico negativo y positivo, respectivamente, sobre la superficie metálica, lo que convierte al metal junto con el electrolito en una pila electroquímica (Groysman, 2010).

En los electrodos de la pila ocurren dos tipos de reacción simultáneamente. En la zona anódica se lleva a cabo la reacción de oxidación. Hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del hierro a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción:

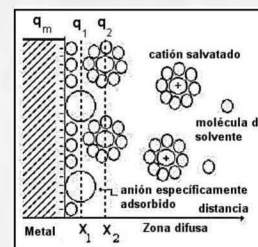


Donde M es el metal y n es la cantidad de electrones que actúan dentro de la reacción. En la zona catódica se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo fluyen hacia la zona catódica y se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones. La reacción es la siguiente.



Las reacciones de oxidación y reducción ocurren en la frontera entre el metal y un electrolito. Esta región se conoce como doble capa electroquímica y actúa como un condensador. La figura 4 representa la formación de esta doble capa. Las cargas eléctricas del electrodo qM y de la solución qS serán siempre iguales y de signos opuestos; por lo tanto, la interfase es eléctricamente neutra. La carga en el metal qM corresponde a un exceso o a una deficiencia de electrones, según sea el signo de la carga, y está ubicada en una capa muy delgada en la superficie del metal. La carga de la solución qS está determinada por un exceso, ya sea de cationes o de aniones en la cercanía del electrodo (Groysman, 2010).

Figura 4. Representación de la doble capa eléctrica.



Fuente: Groysman, 2010

La capa de carburo depositada por TRD en la superficie del metal aísla el ánodo, es decir, impide el contacto del metal con el electrolito, aspecto que disminuye el efecto corrosivo de esta interacción. La porosidad de las capas es importante, ya que cualquier poro presente creará una zona anódica pequeña, donde se concentrará la corrosión de forma localizada perforando el metal.

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos se evalúa usando las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS). Para simular las condiciones de corrosión, se sumergen las muestras del acero recubierto en una solución salina al 3.0 ; así mismo, una muestra sin recubrimiento para poder comparar el comportamiento frente a la corrosión en solución salina (A.S.T.M. International, (2011)

Análisis de la resistencia a la corrosión

Polarización potenciodinámica

Esta técnica permite caracterizar un metal según su correspondiente relación corriente-potencial. En esta el potencial del metal es barrido lentamente en la dirección positiva (sentido anódico). El medio corrosivo puede o no favorecer la formación de una capa de óxido. La velocidad de corrosión se determina midiendo la corriente que circula por el sistema formado por el metal, el electrodo auxiliar, las conexiones eléctricas y el medio electrolítico. Un metal en contacto con un líquido corrosivo sin estar conectado a ninguna clase de instrumentación asume un potencial llamado potencial de corrosión, E_{corr} (relativo a un electrodo de referencia). El espécimen a este potencial E_{corr} tiene presentes ambas corrientes anódicas y catódicas, y la suma algebraica de estas corrientes es igual a la corriente total del circuito. Sin embargo, como no pueden medirse estas corrientes de forma individual y ambas son de igual magnitud, la corriente resultante medida por el potencióstato es igual a cero. Según esto, podemos definir E_{corr} como el potencial al cual la tasa de oxidación y la tasa de reducción son exactamente iguales y se da el proceso de corrosión.

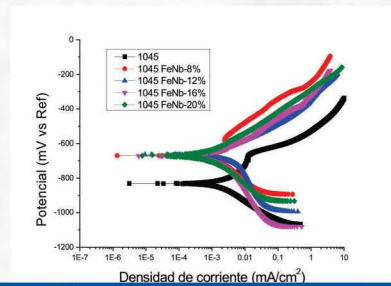
Experimentalmente se miden las características de polarización al graficar la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado y como este potencial puede variar en órdenes de magnitud, usualmente se utiliza el logaritmo de la corriente, que es llamado gráfico de polarización potenciodinámica.

La figura 5 muestra los resultados de las curvas de polarización para acero AISI 1045 sin recubrir y para el acero recubierto a través de la técnica TRD. En este caso se escogió como ferroaleación el ferroniobio, y se varió su composición del 8 al 20 wt (Orjuela et al., 2014).

En general, los recubrimientos de carburo de niobio mejoran la resistencia a la corrosión del acero, que se evidencia en el incremento en el valor de potencial de corrosión que presentan las muestras recubiertas comparadas con la muestra sin

recubrimiento. Igualmente, refleja que la variación del porcentaje de ferroaleación para los recubrimientos de carburo de niobio sobre acero AISI 1045 no influye de manera determinante en la resistencia a la corrosión del sistema sustrato-recubrimiento.

Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica de las capas de CNb depositadas sobre acero AISI 1045



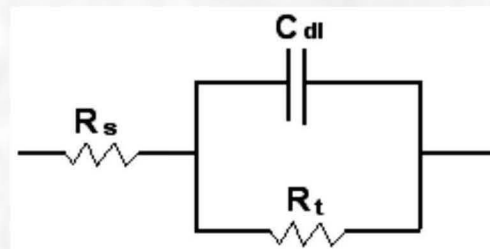
Fuente: Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J, 2014

Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica EIS simula las condiciones en las que se genera corrosión electroquímica. En el procedimiento experimental se aplica una señal de potencial al electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias; el equipo procesa las mediciones y da como resultados los valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. La relación entre los valores de impedancia y los valores de frecuencia se conoce como el "espectro de impedancias". Los espectros de impedancia obtenidos son analizados mediante circuitos eléctricos que están compuestos por resistencias, capacitancias, inductancias, etc., que se combinan de tal forma que reproducen los espectros de impedancias medidos. A estos circuitos se les denomina circuitos equivalentes (CE).

Una reacción electroquímica sencilla se puede representar por medio del circuito equivalente denominado circuito de Randles (Castela y Simoes, 2003), el cual es presentado en la figura 6.

Figura 6. Circuito de Randles.

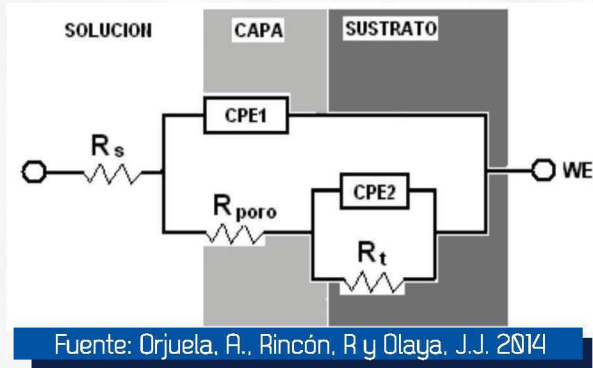


Fuente: Castela y Simoes, 2003

En este circuito equivalente, R_s representa la resistencia del electrolito; R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es un capacitor que representa la doble capa eléctrica en la interfase electrodo solución. Si se conoce la resistencia de polarización, se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica.

Para llevar a cabo esa prueba, las muestras del acero AISI 1045 recubiertas se sumergen en una solución salina durante varias horas (Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J. 2014). El circuito equivalente empleado es el que se muestra en la figura 7.

Figura 7. Circuito equivalente para las capas de carburo depositadas



Este circuito tiene en cuenta los procesos de corrosión, tanto en el sistema recubrimiento-electrolito, como en el sistema recubrimiento-sustrato. Donde R_s es la resistencia de la solución, R_{poro} es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento; CPE1 es el elemento de fase constante del recubrimiento; CPE2 es el elemento de fase constante de la doble capa entre el sustrato y la solución, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato-recubrimiento (Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J. 2014).

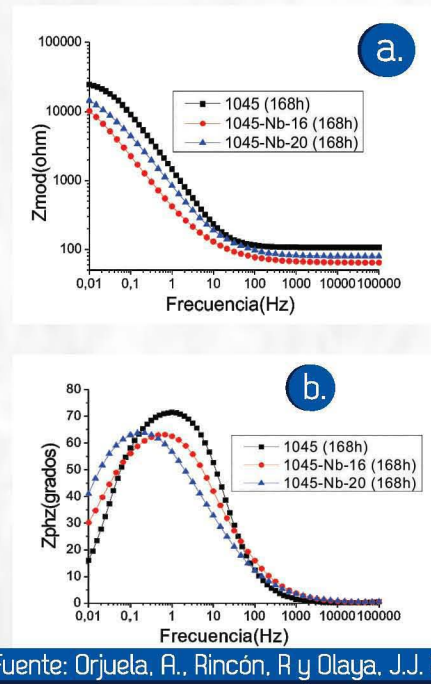
Estudios realizados por los autores (Orjuela, A., Rincón, R y Olaya, J.J. 2014) muestran algunos resultados interesantes respecto al comportamiento electroquímico. Las mediciones de EIS que se muestran en la figura 8 corresponden a la comparación de los resultados obtenidos después de 168 horas de inmersión para el acero AISI 1045 sin recubrir y las muestras recubiertas con 16 y 20 de niobio, las cuales ofrecieron mejor protección contra la corrosión respecto a menores porcentajes de ferroaleación. Se observa que el incremento en la concentración de la ferroaleación hace que las curvas de ángulo de fase vs. frecuencia tiendan a un ángulo de fase alto a bajas frecuencias, y de esta manera se obtiene una baja corriente de corrosión, lo cual evidencia que la presencia de la capa mejora la resistencia a la corrosión del acero AISI 1045, comparada con el acero sin recubrir. Sin embargo, la efectividad de la protección disminuye con el tiempo. Pasadas 24 horas, el ángulo de fase tiende a disminuir; esto puede ocurrir debido a la presencia de poros en la capa, los cuales de acuerdo con los análisis realizados se van incrementando con el tiempo y permiten que el electrolito penetre al sustrato y se genere el proceso de corrosión (Orjuela et al., 2014).

Propiedades de las capas obtenidas por difusión termo-reactiva

La adherencia de la capa al sustrato también es clave para garantizar la efectividad de la protección a través del tiempo. Con la técnica TRD se logra una buena adherencia de las capas, comparable con la adherencia que se consigue con la técnica

magnetron sputtering y deposición por láser pulsado reportada en otras investigaciones (Tang et al., 1997; Arai et al., 1991). El nivel de adherencia se valora conociendo la carga más baja (carga crítica) a la cual el recubrimiento presenta algún tipo de falla. Pruebas de rayado realizadas en recubrimientos de carburo de niobio sobre acero AISI D2 permitieron determinar cargas críticas de 76,5 N, con un comportamiento dúctil en la huella de rayado sin delaminación general de las capas, lo que corrobora la excelente adherencia a los sustratos (Orjuela, 2013).

Figura 8. Comparación de diagramas de Bode para AISI 1045 sin recubrir, 1045-Nb-16 y 1045-Nb-20



Por otro lado, estudios realizados muestran que el desgaste presentado en capas de carburos depositadas sobre aceros AISI H13 y D2 es de tipo abrasivo y por adhesión. La mejor resistencia al desgaste se obtuvo en capas de carburo de niobio depositadas sobre aceros de alto carbono como el acero AISI D2 (Orjuela, 2013).

La alta dureza es otra característica de las capas obtenidas con la técnica TRD (Sen y Sen, 1998; Orjuela, 2013; Arai et al., 1991). Así, algunos análisis de dureza llevados a cabo mostraron resultados de 2372 93 HV y 2461 112 HV para el NbC y para el UC, respectivamente, depositados sobre acero AISI D2 (Oliveira et al., 2006).

Otras aplicaciones de la técnica por difusión termo-reactiva

Frente a las perspectivas que presenta la técnica TRD se han planteado dentro del semillero de investigación en materiales Simat, adscrito al grupo Gimad del programa de Ingeniería Mecánica de la Fundación Universitaria Los Libertadores, otros proyectos de investigación que permiten caracterizar los recubrimientos obtenidos. Uno de los proyectos formulados pretende analizar el desgaste de una broca policristalina de

diamante compacto (PDC) con cortadores recubiertos con carburos ternarios, y otro proyecto busca medir el desgaste en herramientas de corte (buriles e insertos para torno y fresadora) recubiertas con capas depositadas mediante esta técnica, aprovechando los excelentes resultados en adherencia y dureza observados en las investigaciones realizadas por el semillero y por los autores del presente trabajo.

En el sector aeronáutico existen algunas aplicaciones en las que los componentes han de soportar elevadas temperaturas en atmósferas oxidantes. La técnica TRD para depositar recubrimientos duros en componentes de válvulas, trenes de aterrizaje, pistones neumáticos y álabes de turbinas representa un importante campo de investigación.

En general, la aplicación de recubrimientos duros a partes útiles a la industria, que busca incrementar su dureza y resistencia a la corrosión, aumentar la resistencia al desgaste y a la fatiga para lograr un incremento en la vida útil de dicha parte, es un tema atractivo en los nuevos materiales.

Conclusiones

La técnica TRD es ampliamente utilizada para depositar recubrimientos en aceros por la facilidad en las condiciones de trabajo y el bajo costo de los equipos utilizados; así mismo, permite depositar capas duras de carburo de niobio y carburo de vanadio con durezas mayores a 20 Gpa y con una excelente adherencia sobre aceros para herramientas y aceros estructurales como el AISI 1045.

Los resultados obtenidos de los ensayos de polarización potenciodinámica y de EIS evidencian que los recubrimientos obtenidos por la técnica TRD protegen al metal contra la corrosión, la cual se ve afectada por los poros que se forman sobre la capa.

Finalmente, la técnica TRD muestra ser una técnica con importante valor investigativo dentro del ámbito de la protección ante el desgaste y la corrosión, y se presenta como una alternativa económica para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas en el país.

Referencias

- Aghaie-Khafri, M. y Fazlalipour, F. (2008). Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(10), 2465-2470.
- Arai, T. (1979). Carbide coating process by use of molten borax bath in japan. *J. Heat Treat*, 18(2), 15-22.
- Arai, T. y Komatsu, N. (1977). Carbide coating process by use of salt bath and its application to metal forming dies. *Proceedings of the 18th International Machine Tool Design and Research Conference*, 225-231.
- Arai, T., Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., S. H., Arvin TD Center y Arvin Industries. (1991). *Thermoreactive Deposition Diffusion process for surface hardening of steels*. Park, OH, USA: ASM Handbook, 447-448.

- A.S.T.M. International, ASTM Standard G52, (2011), Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater. West Conshohocken: Autor.
- Castela, A y Simoes, A. (2003). An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation. *Corrosion Science*. 2003, (45), 1631-1646.
- Chen, F. y Lee, P. (1998). Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace. *Materials Chemistry and Physics*, 53, 16-21.
- Galvele, J. R. y Duffó, G. F. (2006). Degradación de materiales corrosión (1ra. edición). Buenos Aires: Jorge Baudino Ediciones.
- Gee, M. G., Gant, A., Hutchings, I., Bethke, R. et al. (2003). Progress towards standardisation of ball cratering. *Wear*, 255, (1), 1-13.
- Glowachian, Z. y Jastrzebowski, K. (1984). Karbidbildungen und- umwandlungen beim vanadieren. *Neue Hütte*, 29(6), 220-222.
- Groysman, A. (2010). *Corrosion for everybody*. New York: Springer. pp.2-15.
- Guzman, A. (2011). Evaluación de la resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (sin publicar). Medellín: Universidad nacional de Colombia.
- Koch, G. H., Brongers, M. P. H., Thompson, N. G., Uirmani, Y. P. y Payer, J. H. (2002). *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*. Virginia: Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation.
- Orjuela, A. (2013). Resistencia a la corrosión en recubrimientos de carburo de vanadio y carburo de niobio depositados con la técnica TRD. (sin publicar). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Orjuela, A., Rincón, R. y Olaya, J. J. (2014). Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. *Surface and Coatings Technology*, 259, Part C, 667-675. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.012.
- Oliveira, C. K. N., Riofano, R. M. M. y Casteletti, L. C. (2006). Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. *Surface and Coatings Technology*, 200(16), 5140-5144.
- Páez, J., & Navarrete, U. (1997). Formación de capas de carburos utilizando bórax fundido y ferroaleaciones (sin publicar). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Sen, S. y Sen, U. (2008). Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel. *Wear*, 264(3, 4), 213-219.
- Tang, J., Zabinski, J. S. y Bultman, J. E. (1997). TiC coatings prepared by pulsed laser deposition and magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 91(69), 242-247.