

文章编号: 1008-1542(2021)04-0410-05

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 非晶 AlNiZr 合金成分的优化

张志彬, 周志丹

(中国人民解放军军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071)

**摘要:**为了解决铝基非晶合金在形成过程中容易析出  $\alpha$ -Al 晶体导致玻璃形成能力较低且不易评估的问题, 设计了简单易行的玻璃形成能力评估方法, 对非晶 AlNiZr 合金成分进行优化。首先, 制备 9 种不同组分的 AlNiZr 合金铸锭; 然后, 在相同制备条件下, 用单辊甩带法制备不同组分的合金薄带; 最后, 采用 X 射线衍射仪对薄带进行 XRD 表征, 基于 XRD 结果拟合计算合金薄带的非晶含量。结果表明: 在合金组分  $\text{Al}_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  中, 随着 Ni 含量的增加玻璃形成能力提高, 随着 Zr 含量的增加玻璃形成能力成降低; 当 Zr 含量为 3% 时, 进一步增加 Ni 含量达到 20% 和 25%, 合金的玻璃形成能力降低,  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_3$  具有更好的玻璃形成能力。通过对非晶 AlNiZr 合金成分的优化, 可以为不含稀土元素的铝基合金的玻璃形成能力评估提供新的方法, 拓展其在设备防护领域的应用空间。

**关键词:** 非晶、微晶金属材料; 铝基合金; 非晶合金; 玻璃形成能力; 组分优化; 非晶含量

中图分类号: TG139+.8; TB31

文献标识码: A

doi: 10.7535/hbkd.2021yx04011

## Composition optimization of amorphous AlNiZr alloys

ZHANG Zhibin, ZHOU Zhidan

(National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of PLA, Beijing 100071, China)

**Abstract:** In order to solve the problem that the glass forming ability of Al-based amorphous alloy is not easy to be evaluated because of the easy precipitation of  $\alpha$ -Al crystal in the glass forming process, a simple and feasible glass forming ability evaluation scheme was designed to optimize the composition of amorphous AlNiZr alloy. Firstly, nine kinds of AlNiZr alloy ingots with different compositions were prepared; Then, under the same preparation conditions, the alloy ribbons with different compositions were prepared by single-roll strip casting method; Finally, the ribbons were characterized by XRD, and the amorphous content of alloy ribbon was calculated based on the XRD results. The results show that the glass-forming ability of  $\text{Al}_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  increases with the increase of Ni content and decreases with the increase of Zr content; When the Zr content is 3% and the Ni content is further increased to 20% and 25%, the glass-forming ability of the alloy is reduced, and  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_3$  alloy has better glass-forming ability. By optimizing the compositions of amorphous AlNiZr alloy, a new evaluation scheme of

收稿日期: 2021-05-24; 修回日期: 2021-06-19; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400)

第一作者简介: 张志彬(1982—), 男, 河北邢台人, 高级工程师, 博士, 主要从事铝基非晶材料及应用基础研究工作。

E-mail: eacbia@163.com

张志彬, 周志丹. 非晶 AlNiZr 合金成分的优化[J]. 河北科技大学学报, 2021, 42(4): 410-414.

ZHANG Zhibin, ZHOU Zhidan. Composition optimization of amorphous AlNiZr alloys[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2021, 42(4): 410-414.

glass-forming ability can be provided for the Al-based alloy without rare earth elements, and its application space in the field of equipment protection can be expanded.

**Keywords:** amorphous and microcrystalline metal materials; Al-based alloy; amorphous alloy; glass-forming ability; component optimization; amorphous content

与传统合金相比,非晶合金没有晶界,不存在孪晶和位错等缺陷,因此具有较好的强度和耐腐蚀性能<sup>[1-4]</sup>。近 30 年来,非晶合金的应用得到了飞速发展<sup>[5-9]</sup>。在工业化应用领域推广较好的是铁基非晶合金<sup>[10]</sup>,这主要得益于其高饱和磁感应强度、高磁导率、高玻璃形成能力,以及制备成本低等优势。铝基非晶合金具有较高的强度质量比,在航空航天领域应用前景广阔<sup>[11-12]</sup>。然而,铝基非晶合金的玻璃形成能力较差,非晶态制备困难,严重制约了其发展进程。

早在 1965 年,PREDECKI 等<sup>[13]</sup>首次制备了非晶态的 Al-Si 合金,随后又开发了一系列的二元铝基非晶合金,如 Al-Ge, Al-Cr 和 Al-Cu<sup>[14]</sup>等。然而受当时技术制约,非晶合金中会含有部分晶体相。1981 年,INOUE 等<sup>[15]</sup>和 SUZUKI 等<sup>[16]</sup>在二元铝基非晶基础上,添加元素制备了完全非晶的 Al-(Fe,Co)-B 和 Al-Fe-(Si,Ge)三元铝基非晶合金,但这 2 种合金具有较大脆性,当时并未引起人们的足够重视。直至 1987 年,研究人员才制备出具有高韧性的 Al-Ni-Si 非晶合金<sup>[17]</sup>。随后,铝基非晶合金引起了国际社会的广泛关注,各国学者陆续制备了拉伸强度高达 1 000 MPa、具有较高比强度和韧性的铝基非晶合金<sup>[18-23]</sup>。由于制备过程中铝基非晶合金容易析出  $\alpha$ -Al 晶体,因而大大降低了其玻璃形成能力<sup>[24-26]</sup>。为了提高铝基合金的玻璃形成能力,科研人员进行了大量工作,如在二元铝基合金中掺入稀土元素等<sup>[27-29]</sup>。随着深入研究不同元素对铝基合金玻璃形成能力的影响,铝基合金组分也从三元扩展到了五元。目前所报道的玻璃形成能力最高的铝基合金组分是 Al-Ni-Y-Co-La 五元合金,其全非晶棒材的直径可达 2.5 mm<sup>[30]</sup>。含有稀土的多元铝基合金能够提高玻璃形成能力,但是其组分复杂,且含量不易控制。近年来,随着稀土元素在电池、半导体和军工领域的广泛应用,提升了含有稀土元素铝基非晶合金的制备成本。有研究表明:铝基非晶合金中,含有部分纳米晶能够在保持合金韧性的同时,增加合金的硬度<sup>[15,31]</sup>;通过热喷涂技术,可以较容易制备含有纳米晶的铝基非晶涂层<sup>[32-36]</sup>。对于金属涂层形态而言,其厚度往往只有几百微米,突破了块体非晶合金中尺寸的限制,弱化了对合金玻璃形成能力的要求。不少学者在探究铝基非晶合金在表面防护领域的应用中,选择了不含稀土元素的三元组分<sup>[26,32,34]</sup>。然而,不含稀土元素铝基合金的玻璃形成能力差,很难用常规方法测量其玻璃转变温度( $T_g$ ),三元铝基合金中各元素对合金玻璃形成能力影响的相关研究也较少。

笔者以 Al-Ni-Zr 合金为研究体系,设计不同的合金组分,通过单辊法制备合金薄带,根据薄带的非晶含量评估不同组分合金的玻璃形成能力,分析 Ni 元素和 Zr 元素对 Al-Ni-Zr 合金的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与设备

单质 Al, Ni 和 Zr, 纯度  $\geq 99.95\%$  (质量分数,下同),北京普瑞新材科技有限公司提供。

旋转式真空铜模熔铸系统,型号 NMS-DR II,成都中科新材料科技有限公司提供;真空熔体超速急冷系统,型号为 NMS-GP II,成都中科新材料科技有限公司提供;X 射线衍射仪,D8 型号,德国布鲁克 AXS 公司提供;机械泵;分子泵。

### 1.2 制备合金铸锭

采用单质 Al, Ni 和 Zr, 通过真空电弧熔炼制备  $Al_{100-x-y}Ni_xZr_y$  ( $x=5, 10$  和  $15, y=3, 6$  和  $9; x=20$  和  $25, y=3$ ;若不特别说明,分子式下标均指代原子数)组分的合金锭。熔炼设备采用旋转式真空铜模熔铸系统,熔炼前打开循环水冷系统维持腔体温度为  $15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,清理铜坩埚、炉内壁和钨极杂质,将单质去皮后按照设计组分配比置于坩埚中,其中将低密度的 Al 单质放置在底层。关闭炉门,先后用机械泵和分子泵抽真空,炉内真空度低于  $3\times 10^{-3}$  Pa 时再充入氩气,重复抽真空步骤以确保炉内无氧气及其他杂质。开始熔炼后,先小电流引弧,随后增大电流熔化金属单质,于熔融状态下开启磁力搅拌,迅速实现合金化。熔液凝固后通过翻面进行重熔,再次合金化。反复 5 次合金化过程,制得均匀的母合金锭。

### 1.3 制备合金薄带

采用真空熔体超速急冷系统,通过单辊甩带法制备铝基合金薄带。清理炉腔并抛光铜辊,直至表面光滑如镜面,随后将去除表面氧化皮的合金锭破碎后进行清洗。称取约 3 g,置于底部孔径为 0.9 mm 的石英管中,将石英管置于铜线圈中,距离铜辊 0.02 mm,关闭炉门。预热扩散泵,依次进行抽低真空和高真空操作,使炉内真空度达到  $5 \times 10^{-3}$  Pa,随后充入氩气,重复抽真空操作确保炉腔内无杂质气体。随后缓慢充入氩气,调整石英管内、外压差为 0.02 Pa。进入甩带阶段,打开电机,将铜辊转速调至 38 m/s,打开整流器,调节电流为 46 A,通过铜线圈加热合金。待合金熔化后,打开电磁阀将熔融合金喷射到高速旋转的铜辊表面,熔液快速凝固并被甩出形成合金薄带。

### 1.4 样品表征

用 X 射线衍射仪分析薄带的相组成,仪器以  $\text{CuK}\alpha$  为射线源,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。依据基于薄带的 XRD 衍射图谱,拟合计算非晶含量<sup>[37]</sup>,此方法在非晶涂层领域应用广泛<sup>[32,38-40]</sup>。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为薄带的 XRD 衍射图。

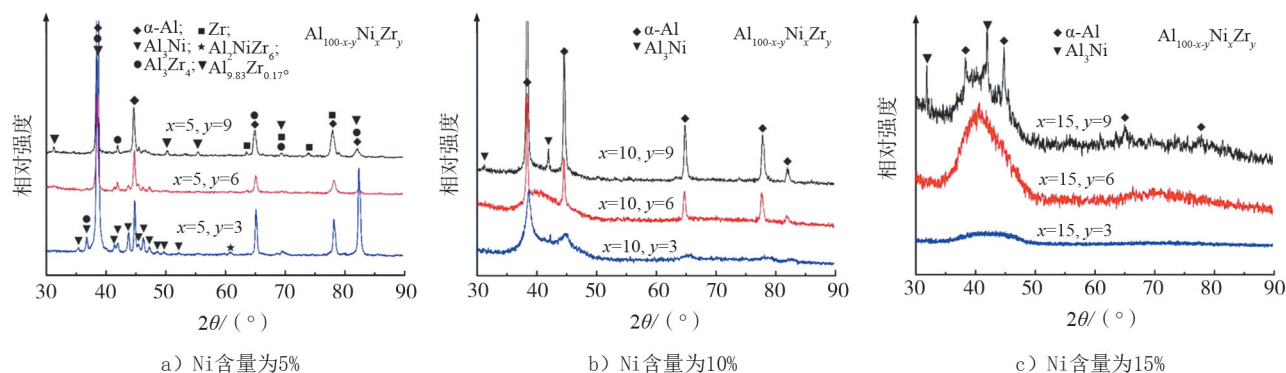


图 1 薄带的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ribbons

图 1 a) 为 Ni 固定为 5% 时,不同 Zr 含量(3%, 6% 和 9%)的铝基合金薄带的 XRD 衍射图。从图 1 a) 可以看出:各合金均由复杂晶体相组成,几乎不含非晶相;当 Zr 含量为 9% 时,由于含量较高,存在明显的 Zr 偏析,因此  $\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Zr}_9$  合金中有 Zr 单质相,此外合金中还有  $\alpha\text{-Al}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_{9.83}\text{Zr}_{0.17}$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相;当 Zr 含量降至 6% 时,合金中的 Zr 单质相消失,合金相的组成为  $\alpha\text{-Al}$  和  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相;当 Zr 含量为 3% 时,晶体峰开始宽化,说明合金开始具有非晶化的倾向,主要相的组成为  $\alpha\text{-Al}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$  和少量  $\text{Al}_2\text{NiZr}_6$ 。图 1 b) 为 Ni 含量为 10% 的合金薄带的 XRD 衍射图。可以看出:Zr 含量为 9% 时,合金有明显的  $\alpha\text{-Al}$  相和少量  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相,另外在  $42^\circ$  附近有一个较小的“馒头峰”,该峰是非晶相的特征。对比 Zr 含量为 6% 和 3% 合金薄带的 XRD 图谱可知,随着 Zr 含量的减少,晶体特征峰强度减弱,而非晶的“馒头峰”更加凸显。图 1 c) 为 Ni 固定为 15% 时的合金薄带的 XRD 衍射图。当 Zr 含量为 9% 时,相较相同 Zr 含量而 Ni 为 10% 时的 XRD 衍射图,合金的非晶特征更为明显;当 Zr 含量降至 6% 时,合金 XRD 图谱中的晶体特征峰基本消失,只有较明显的非晶峰;Zr 含量进一步降低至 3% 时,除了没有晶体峰以外,其代表非晶相的“馒头峰”显得更加宽泛。

依据图 1 中的 XRD 图谱,通过拟合计算,可以得到不同组分的合金薄带的非晶含量,如图 2 所示。

相同条件下制备的铝基合金薄带,非晶含量越高则表示玻璃形成能力越强。在图 2 所示的合金组分的范围内,随着 Ni 含量的增加,玻璃形成能力增大。随着 Zr 含量的升高,玻璃形成能力降低。由此可知, $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_3$  组分合金的玻璃形成能力较高。为进一步优化合金组分,可以增加 Ni 含量或者减少 Zr

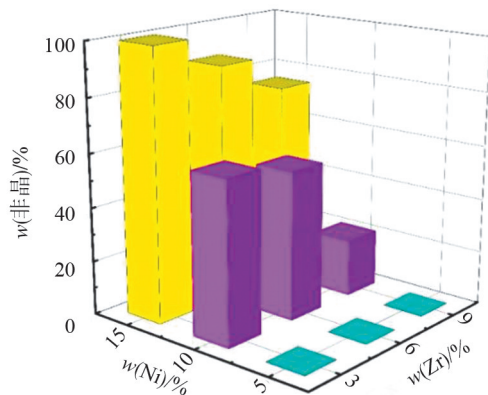


图 2 合金薄带的非晶含量

Fig.2 Amorphous content of ribbons

含量。由于 Zr 含量已经很少,进一步优化的空间很小,因此确定 Zr 的最佳含量为 3%。可以通过进一步增加 Ni 含量来比较其合金薄带的非晶含量。

图 3 所示为 Zr 含量为 3%,Ni 含量为 15%,20%和 25%时的合金薄带的 XRD 衍射图。

从图 3 可以看出,当 Ni 含量为 20%时,合金 XRD 图中开始出现晶体峰的倾向。当 Ni 含量增至 25%时,从对应的 XRD 衍射图可以看出,合金已经没有非晶特征,合金存在 Ni 元素偏析且存在其他合金化合物,如  $\text{Al}_3\text{Ni}$  和  $\text{NiZr}_2$  等。当 Ni 含量大于 15%时,合金的玻璃形成能力开始下降,由此可以确定具有最大玻璃形成能力的合金组分为  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_3$ 。

### 3 结 语

1)以 Al-Ni-Zr 为研究体系,针对 AlNiZr 合金玻璃形成能力不易评估的问题,设计了简单的玻璃形成能力评估方法,对比了不同组分 AlNiZr 合金的玻璃形成能力。

2)通过对 9 组合金组分进行研究,得出了 Ni 和 Zr 元素对合金的影响:随着 Ni 含量的逐步增加,合金的玻璃形成能力越来越大;随着 Zr 含量的增加,合金的玻璃形成能力越来越小。

3)固定 Zr 含量为 3%,当 Ni 含量超过 15%后,合金的玻璃形成能力开始减小。通过优化可知,具有最佳玻璃形成能力的合金组分为  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_3$ 。

4)本文为不含稀土元素的铝基合金的玻璃形成能力评估提供了新方法,该方法也有望应用于 Zr 基、Fe 基等其他体系合金玻璃形成能力的评估中。在今后的工作中,可以基于 AlNiZr 合金组分,加入其他元素的微合金,探寻具有更高玻璃形成能力的多元铝基非晶合金。

### 参考文献/References:

- [1] WANG Z,GEORGARAKIS K,NAKAYAMA K S,et al.Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites[J].Scientific Reports,2016,6:24384-24390.
- [2] ZHOU L C,PANG S J,WANG H,et al.Ductile bulk aluminum-based alloy with good glass-forming ability and high strength[J].Chinese Physics Letters,2009,26(6):66402-66409.
- [3] LI G H,PAN S P,QIN J Y,et al.Insight into thermodynamics and corrosion behavior of Al-Ni-Gd glassy alloys from atomic structure[J].Corrosion Science,2013,66:360-368.
- [4] YANG B J,YAO J H,ZHANG J,et al.Al-rich bulk metallic glasses with plasticity and ultrahigh specific strength[J].Scripta Materialia,2009,61(4):423-426.
- [5] INOUE A,WANG X M,ZHANG W L.Developments and applications of bulk metallic glasses[J].Review on Advanced Materials Science,2008,18(1):1-9.
- [6] LI H X,LU Z C,WANG S L,et al.Fe-based bulk metallic glasses:Glass formation,fabrication,properties and applications[J].Progress in Materials Science,2019,103:235-318.
- [7] INOUE A,TAKEUCHI A.Recent development and application products of bulk glassy alloys[J].Acta Materialia,2011,59(6):2243-2267.
- [8] INOUE A,TAKEUCHI A.Recent progress in bulk glassy,nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys[J].Materials Science and Engineering:A,2004,375/376/377:16-30.
- [9] LIANG X B,CHENG J B,FENG Y,et al.Research progress on Fe-based amorphous coatings[J].Journal of Materials Engineering,2017,45(9):1-12.
- [10] 姚可夫,施凌翔,陈双琴,等.铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景[J].物理学报,2018,67(1):1-8.  
YAO Kefu,SHI Lingxiang,CHEN Shuangqin,et al.Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nano crystalline alloys[J].Acta Physica Sinica,2018,67(1):1-8.
- [11] SUN B A,PAN M X,ZHAO D Q,et al.Aluminum-rich bulk metallic glasses[J].Scripta Materialia,2008,59(10):1159-1162.
- [12] TELFORD M.The case for bulk metallic glass[J].Materials Today,2004,7(3):36-43.
- [13] PREDECKI P,GIESSEN B C,GRANT N J.New metastable alloy phases of gold silver and aluminum[J].Transactions of the Metallurgical Society of AIME,1965,233(7):1438-1439.

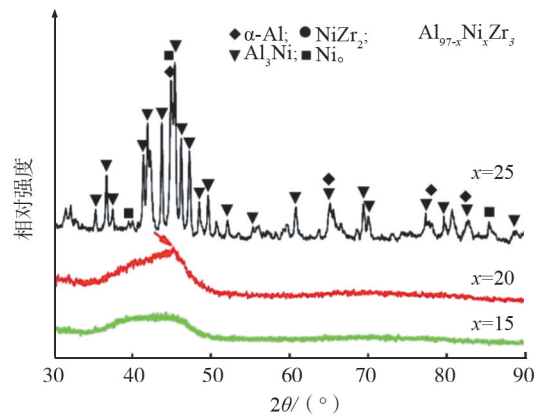


图 3 合金薄带的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ribbons

- [14] FURRER P, WARLIMONT H. Crystalline and amorphous structures of rapidly solidified Al-Cr alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 1977, 281: 127-137.
- [15] INOUE A, KITAMURA A, MASUMOTO T. The effect of aluminium on mechanical properties and thermal stability of (Fe, Co, Ni)-Al-B ternary amorphous alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1981, 16(7): 1895-1908.
- [16] SUZUKI R O, KOMATSU Y, KOBAYASHI K F, et al. Formation and crystallization of Al-Fe-Si amorphous alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1983, 18(4): 1195-1201.
- [17] INOUE A, YAMAMOTO M, KIMURA H M, et al. Ductile aluminium-base amorphous alloys with two separate phases[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6(2): 194-196.
- [18] DUBOIS J M, DE BOISSIEU M, PIANELLI A, et al. Transformation of amorphous Al-Cu-V alloys into a new icosahedral phase[J]. *Scripta Metallurgica*, 1989, 23(7): 1069-1074.
- [19] HE Y, POON S J, SHIFLET G J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum[J]. *Science*, 1988, 241(4873): 1640-1642.
- [20] TSAI A P, INOUE A, MASUMOTO T. Formation of metal-metal type aluminum-based amorphous alloys[J]. *Metallurgical Transactions*, 1988, 19(5): 1369-1371.
- [21] INOUE A, OHTERA K, TSAI A P, et al. Glass transition behavior of Al-Y-Ni and Al-Ce-Ni amorphous alloys[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(9A): L1579-L1586.
- [22] INOUE A, OHTERA K, TSAI A P, et al. Aluminum-based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 kg/mm<sup>2</sup>) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(4A): L479-L486.
- [23] INOUE A, SOBU S, LOUZGUINE D V, et al. Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(5): 1539-1543.
- [24] JUN J H, KIM J M, KIM K T, et al. Glass formability and thermal stability of Al-Ni-Y-Be amorphous alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 434/435: 190-193.
- [25] LOUZGUINE D V, INOUE A. Strong influence of supercooled liquid on crystallization of the Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>4</sub>Nd<sub>4</sub>Co<sub>2</sub> metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(20): 3061-3063.
- [26] ZHOU Z D, ZHANG Z B, CHEN Y X, et al. Composition optimization of Al-Ni-Ti alloys based on glass-forming ability and preparation of amorphous coating with good wear resistance by plasma spray[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 408: 126800-126812.
- [27] INOUE A, OHTERA K, MASUMOTO T. New amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce alloys prepared by melt spinning[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(5A): L736-L744.
- [28] INOUE A, OHTERA K, TSAI A P, et al. New amorphous alloys with good ductility in Al-YM and Al-La-M (M = Fe, Co, Ni or Cu) systems[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(3A): L280-L289.
- [29] INOUE A, OHTERA K, KITA K, et al. New amorphous alloys with good ductility in Al-Ce-M (M = Nb, Fe, Co, Ni or Cu) systems[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(10A): L1796-L1809.
- [30] YANG B J, LU W Y, ZHANG J L, et al. Melt fluxing to elevate the forming ability of Al-based bulk metallic glasses[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 11053-11061.
- [31] ABROSIMOVA G, MATVEEV D, PERSHINA E, et al. Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys[J]. *Materials Letters*, 2016, 183: 131-134.
- [32] CHENG J B, WANG B L, LIU Q, et al. In-situ synthesis of novel Al-Fe-Si metallic glass coating by arc spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 716: 88-95.
- [33] LIU Q, CHENG J B, WANG B L, et al. Effects of substitution of Fe by mischmetal on formation and properties of arc-sprayed AlSi-based amorphous coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(6): 949-958.
- [34] CHENG J B, FENG Y, YAN C, et al. Development and characterization of Al-based amorphous coating[J]. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2020, 72(2): 745-753.
- [35] GAO M H, LU W Y, YANG B J, et al. High corrosion and wear resistance of Al-based amorphous metallic coating synthesized by HVAF spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1363-1373.
- [36] ZHANG L M, ZHANG S D, MA A L, et al. Influence of sealing treatment on the corrosion behavior of HVAF sprayed Al-based amorphous/nanocrystalline coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 353: 263-273.
- [37] MAURYA R S, SAHU A, LAHA T. Quantitative phase analysis in Al<sub>86</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>6</sub> bulk glassy alloy synthesized by consolidating mechanically alloyed amorphous powder via spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*, 2016, 93: 96-103.
- [38] GLORANT T, GICH M, SURINACH S, et al. Evaluation of the volume fraction crystallised during devitrification of Al-based amorphous alloys[J]. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2000, 8: 365-370.
- [39] HENAO J, CONCUSTELL A, CANO I G, et al. Novel Al-based metallic glass coatings by cold gas spray[J]. *Materials & Design*, 2016, 94: 253-261.
- [40] XIE L, XIONG X, ZENG Y, et al. The wear properties and mechanism of detonation sprayed iron-based amorphous coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 366: 146-155.