

等离子喷涂纳米氧化铝钛涂层机械性能研究

石绪忠, 许康威, 武笑宇

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

摘要: **目的** 摸索纳米氧化铝钛喷涂工艺, 并重点研究其机械性能。**方法** 采用大气等离子喷涂方法在金属表面制备了纳米结构的氧化铝钛系陶瓷涂层, 固定喷涂电流、喷涂距离和送粉器转速, 通过调整主气压强和喷涂电压, 制备了四组工艺的热喷涂试样, 优化了制备工艺。表征了优化后涂层的结合强度、显微组织、硬度及断裂韧性、杯突性能和抗热震性能, 并研究了纳米陶瓷涂层在球盘模式下的摩擦和磨损性能。**结果** 综合涂层的显微硬度、裂纹抵抗能力和断裂韧性数据, 确定了喷涂纳米陶瓷涂层 AT13 的最佳工艺。纳米陶瓷涂层结合强度及硬度较高, 原始粉体的纳米组织可在涂层中得以遗传。纳米涂层抗杯突性能优异, 韧性明显好于传统微米涂层, 经过 50 次 400 °C ~ 室温水淬循环试验后, 涂层未出现任何失效。在大载荷的球盘摩擦磨损中, 纳米陶瓷涂层的磨损量小, 摩擦系数平稳, 显示出了良好的耐磨性能。**结论** 纳米氧化铝钛陶瓷涂层的结合强度高、抗杯突性能优异、耐磨损, 其综合机械性能良好, 可用于苛刻工作环境。

关键词: 等离子喷涂; 纳米氧化铝钛; 机械性能; 断裂韧性; 杯突试验; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0096-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.014

Mechanical Behavior of Plasma Sprayed Nano-Al₂O₃/TiO₂ Coatings

SHI Xu-zhong, Xu Kang-wei, WU Xiao-yu

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: The work aims to explore nano-Al₂O₃/TiO₂ spraying process, and study its mechanical properties emphatically. Nanostructured Al₂O₃/TiO₂ ceramic coatings were fabricated on metallic surface in the method of atmospheric plasma spraying. Provided with permanent spraying current, spraying distance and powder feeder speed, thermal sprayed samples were prepared by applying four groups of process and adjusting main pressure intensity and spraying voltage, and the preparation technology was optimized. Bonding strength, microstructure, hardness, fracture toughness, cupping property and thermal shock resistance of the optimized coatings were characterized. Friction and wear properties of the nano-ceramic coatings in ball-disk mode were studied. The optimum process of spraying nano-ceramic coatings AT13 was determined by analyzing microhardness, crack resistance and fracture toughness data of the composite coatings. The bonding strength and hardness of nano-ceramic coatings were both high. The nanostructure in original coating was inherited from the coatings. The nano-coatings exhibited excellent cupping resistance, and better toughness than traditional micron coatings. After 50 cycles of water quenching at 400 °C to room temperature, no failure occurred in the coatings. During frictional wear of large load ball-disk, abrasion loss of nano-ceramic coatings was slight and friction coefficient was stable, the coatings showed good tribological properties. Nano-alumina titanium ceramic coatings feature in high bonding strength, excellent cupping resistance, wear resistance and good overall general me-

收稿日期: 2017-12-05; 修订日期: 2018-03-02

Received: 2017-12-05; Revised: 2018-03-02

作者简介: 石绪忠 (1981—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事舰船及海洋环境下金属的表面处理。

Biography: SHI Xu-zhong (1981—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: surface treatment of metals on ship under marine environment.

chanical performance, hence they are applicable to harsh working environment.

KEY WORDS: plasma spraying; nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; mechanical performance; fracture toughness; cupping test; friction and wear

舰船动力传动轴类工作在苛刻的环境下, 如高速、高压、重载以及腐蚀介质工况, 为实现动力装置可靠而持续地运行, 对轴类的耐磨性、耐蚀性、抗疲劳强度提出了新要求。与微米喷涂喂料喷涂的氧化铝钛涂层相比, 采用纳米喷涂喂料喷涂的氧化铝钛陶瓷涂层具有优异的韧性、耐磨抗蚀性、抗热震性及良好的可加工性^[1-4]。国外大量实验室和工业现场试验数据表明: 纳米结构氧化铝钛陶瓷涂层比目前广泛使用的同类商用涂层(美科 130 涂层)有着高出 1 倍的韧性、高出 4~8 倍的耐磨性、高出 1~2 倍的结合强度和抗热冲(热震)性能和高出约 10 倍的疲劳性能。船舶上长期承受扭转应力的传动轴, 如果使用常规涂层, 则会很快失效, 而纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 涂层由于具有优异的承受扭转应力性能, 而成为解决某些轴类严重磨损的可行方案^[5-6]。

美国 Inframat 公司在世界上较早地研究与生产纳米氧化铝/氧化钛。国内一些高校此前曾应用美国 Inframat 公司的 Nanox S2613P 进行了涂层制备和表征^[7-9]。工艺参数(如喷涂电流、喷涂距离、主气流量和喷涂电压等)对涂层性能有重要影响, 相关文献已进行了一些研究, 但喷涂方法或粉体各有不同, 性能测试的重点也不尽相同^[10-14]。作者此前借助于 Spray watch 2i 粒子状态在线监测仪器, 研究了喷涂电压、主气压强及喷涂距离对纳米陶瓷粒子状态(温度和速度)的影响规律^[15], 为后续实现对涂层性能的精细化控制提供直接依据。

本文采用等离子喷涂方法在金属表面制备了纳

米结构的氧化铝钛系陶瓷涂层, 优化了制备工艺, 并研究了优化涂层的显微组织、硬度、断裂韧性、杯突性能和抗热震性能, 以及纳米陶瓷涂层在球盘模式下的摩擦磨损性能。

1 试验方法

1.1 涂层制备方法

试验用的粘结粉为 Ni20Cr, 安阳天创热喷涂材料公司生产。纳米氧化铝钛陶瓷粉体由哈尔滨工业大学材料学院纳米表面工程研究室研制, 采用 X 射线能谱测得的成分(以质量分数计)为: 6%~7% ZrO_2 , 4%~5% Ce_2O_3 , 9%~11% TiO_2 , Al_2O_3 余量。图 1a 和 b 分别是 1000 倍和 50 000 倍放大倍数下的粉体形貌, 粉体的球形度良好, 尺寸分布适于喷涂。对比试验中所用的微米粉为安阳天创热喷涂材料有限公司的 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉末, 粒度为 20~40 μm 。

喷涂设备为 Praxair3710 型等离子喷涂, 喷枪为 SG-100 型。喷涂试样为钢质金相样(10 mm×20 mm×10 mm)和结合强度样($\phi 40$ mm 钢拉头), 数量均为 8 个。喷涂前试样经除油、喷砂等预处理。喷涂材料为 ZTi60、纯铜、钢等。

粘结层喷涂工艺参数为: 电流 700 A, 送粉器转速 1.5 r/min, 主气压强 0.414 MPa, 电压 40 V, 喷涂距离 90 mm。面层材料为纳米氧化铝钛陶瓷粉体, 以主气压强和喷涂电压作为调节参量, 设定 4 组工艺: 工艺 N-G1——0.414 MPa, 55 V; 工艺 N-G2——0.414

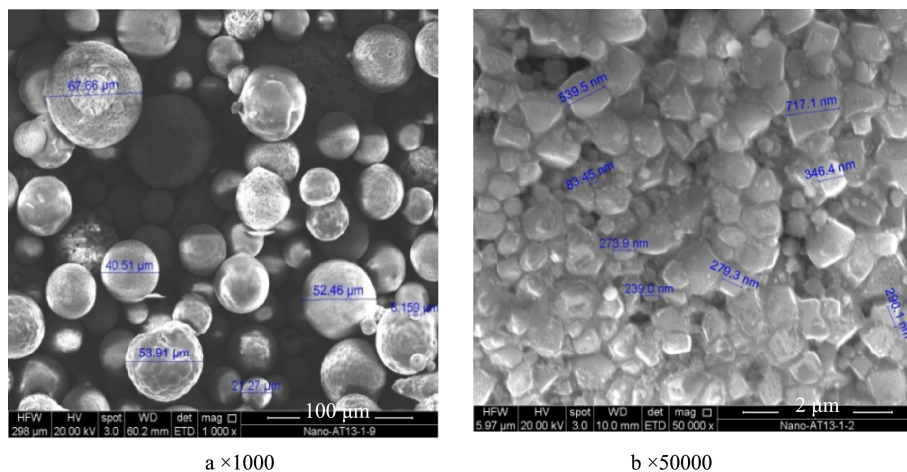


图 1 纳米粉体形貌

Fig.1 Morphology of nano-particles: (a) nano-agglomerated powder ($\times 1000$) and (b) surface topography of nano-particle ($\times 50\,000$)

MPa, 60 V; 工艺 N-G3——0.483 MPa, 55 V; 工艺 N-G4——0.483 MPa, 60 V。其余参数固定: 电流 700 A, 喷涂距离 90 mm, 送粉器转速 2.5 r/min。对比试验中微米涂层粘结层及面层喷涂工艺均与纳米涂层相同。

1.2 性能测试方法

采用 TT270 覆层测厚仪对涂层厚度进行测试。涂层结合强度测试参照 GB/T 8642—2002 进行。采用 Instron 5982 万能力学试验机进行拉伸结合强度测试。

涂层显微硬度测试采用 OLYMPUS GX71 金相显微镜和 VMH-I04 显微硬度计。根据 GB/T 4340.1—2009《金属材料 维氏硬度试验 第 1 部分: 试验方法》, 试验力为 100 g, 进行显微维氏硬度测定, 并测量压痕裂纹长度。

采用 Quanta650FEG 扫描电子显微镜对截面的组织形貌进行观察。

采用 GBW-60HZ 杯突试验机进行杯突值 2 mm 的杯突试验。试验前试样背面涂覆石墨脂作为润滑剂。设定位移速度为 0.5 mm/min。

摩擦磨损试验表征采用 QG-700 摩擦磨损试验机和 Nanofocus AG 型三维表面轮廓仪。试验设计参量及对应数据见表 1。测试纳米氧化铝钛涂层的质量磨损率、体积磨损量和摩擦系数。

表 1 摩擦磨损试验测试参数
Tab.1 Parameters of the tribological test

Item	Value
Tribological method	Ball-and-disk
Coupling material used	Hard alloy ball (YG8, $\phi 6.35$ mm, G5 grade, 89.5HRC)
Test load	982 g
Spin velocity	400 r/min
Turing radius (R)	20 mm
Test time	4 h, weight once every hour

2 结果与讨论

2.1 涂层结合强度

用于结合强度测试的各组工艺的涂层厚度见表 2, 金相样与之同批次。

从结合强度值来看, 各组工艺的结合强度都在 30 MPa 左右, 说明前期 Spraywatch 粒子状态的研究对后续喷涂工艺试验的参数制定奠定了良好的基础, 其中 N-G1 工艺的结合强度最高, 均大于 36 MPa。

2.2 涂层硬度和断裂韧性

根据压痕断裂力学理论, 在这一开裂过程中, 裂

纹扩展的唯一驱动力是压痕附近材料弹/塑性形变失配所导致的残余应力。涂层的裂纹抵抗能力可利用平行于涂层表面的压痕顶端的裂纹长度的倒数 $1/L$ 来表征。压痕顶端裂纹长度的倒数 $1/L$ 越大, 表明涂层的裂纹抵抗能力越高。

表 2 各组工艺的涂层厚度及结合强度
Tab.2 Coating thickness and bond strength of different samples

Sample serial number	Coating thickness/ μm	Bonding strength/MPa
N-G1-1	324	36.6
N-G1-2	337	37.5
N-G2-1	253	32.9
N-G2-2	257	37.0
N-G3-1	322	30.0
N-G3-2	312	29.2
N-G4-1	254	31.9
N-G4-2	259	28.3

利用 EVANS 模型计算断裂韧性^[16]:

$$K_{IC} = 0.079 \cdot \frac{P}{\sqrt{a^3}} \cdot \lg \frac{4.5a}{c}$$

式中: P 为维氏硬度施加载荷 (N); a 为压痕对角线半长 (μm); c 为裂纹长度, 且 $c=a+L$ (L 为裂纹顶端到压痕边界的距离), 本式需满足 $0.6 \leq c/a \leq 4.5$ 。用 Vickers 硬度计在涂层截面压制压痕并使周围产生裂纹, 见图 2。

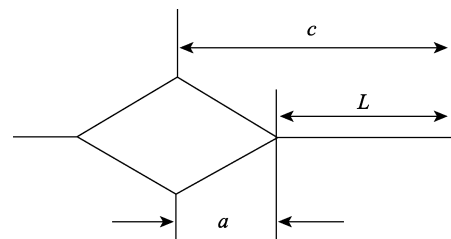


图 2 Vickers 硬度压痕参数示意图
Fig.2 The schematic diagram of a Vickers hardness indentation

借助显微镜观察压痕及其裂纹的形态, 对涂层的硬度、裂纹抵抗能力及断裂韧性进行表征与计算, 其平均值结果见表 3。

表 3 显微硬度、裂纹抵抗能力和 K_{IC}
Tab.3 Coating hardness, reciprocal value of crack length and K_{IC}

Spraying parameter serial number	Average hardness/($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)	Average value of crack resistance capability- $K_{IC}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	Average value of crack resistance capability- $K_{IC}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
N-G1	1180	7.74×10^{-2}	0.756
N-G2	1098	7.19×10^{-2}	0.714
N-G3	1078	6.78×10^{-2}	0.62
N-G4	990	5.76×10^{-2}	0.42

综合涂层的显微硬度、裂纹抵抗能力和断裂韧性数据，N-G1 工艺均优于其他 3 组工艺。后续性能测试所用的纳米陶瓷涂层试样均采用该工艺。

2.3 涂层微观形貌

制备涂层金相样，进行涂层截面的 SEM 观察，发现涂层存在纳米组织，见图 3。与原始粉体相比，尺寸有所增大，内部颗粒出现进一步烧结。经过等离子焰流的高温熔融后，原始粉体的纳米组织仍可在涂层中得以遗传。

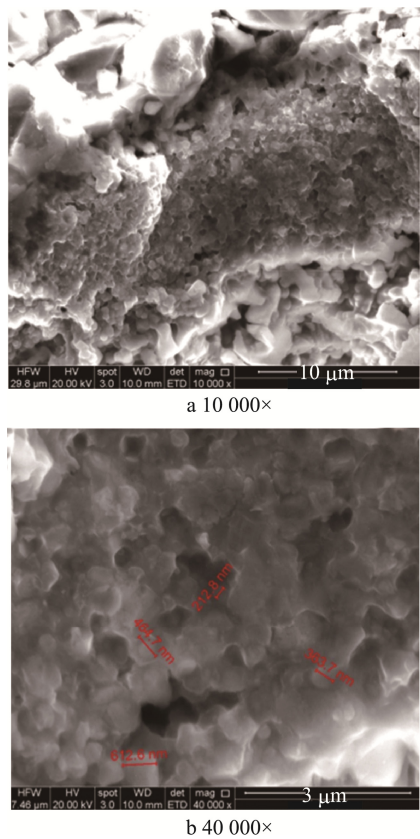


图 3 纳米涂层的截面扫描形貌
Fig.3 Cross-sectional SEM images of nano coating (a) in lowmagnification and (b) in high magnification

2.4 涂层杯突性能

图 4 为涂层试样杯突试验后的形貌，图 4a 为微米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 陶瓷涂层，图 4b 为纳米陶瓷涂层。可以看出，微米涂层表面出现了明显的开裂和层裂，直径范围为 28 mm；而纳米涂层仅出现局部的微小开裂，其直径范围为 6 mm 左右。

根据文献[1]解释，纳米涂层残留的纳米颗粒能够起到钉扎作用，使裂纹尖端的应力集中得到释放，阻止了裂纹进一步扩展。本试验结果表明，纳米结构涂层的韧性要好于传统涂层。

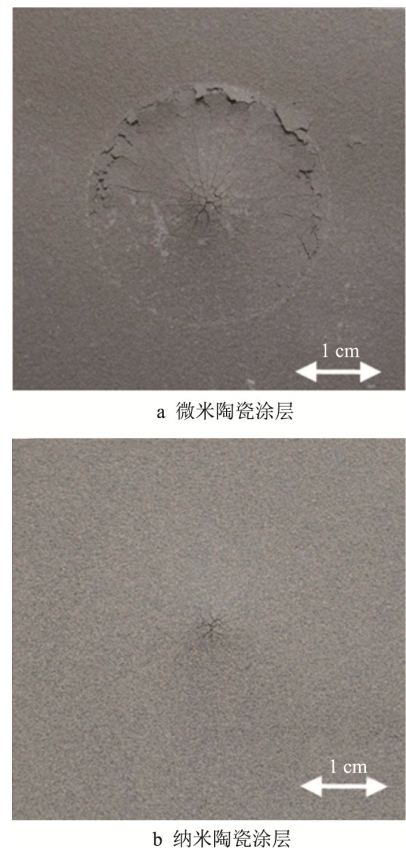


图 4 2 mm 杯突试验后涂层外观
Fig.4 Typical images observed for plasma sprayed coating (a) microstructured AT13 and (b) nanostructured alumina-titania coatings after the 2 mm cupping tests

2.5 热震性能

图 5 为纳米涂层经过 50 次“400 ℃~室温水淬”热震循环试验后的外观形貌。纳米涂层外观颜色均匀，表面状况良好，无任何开裂、剥落等失效现象。50 次热震循环之后，涂层试样的质量几乎无变化，表明纳米涂层可在 400 ℃下长期稳定服役而不失效。



图 5 纳米涂层经过 50 次循环试验后的外观形貌
Fig.5 Nano-coating images after 50 thermal cycling test

2.6 摩擦磨损性能研究

摩擦磨损试样的直径为 $\phi 70$ mm, 基材材料为 ZTi60, 选用钛合金作为基材的目的是避免基材产生腐蚀而影响涂层的质量测定。试样涂层厚度为 $673\text{ }\mu\text{m}$, 表面粗糙度 Ra 为 $0.82\sim 1.06\text{ }\mu\text{m}$ 。

试样在摩擦磨损过程中的失重随时间的变化见图 6。400 r/min 转速条件下, 涂层前 2 h 的失重呈线性增加, 后 2 h 的磨损量区域稳定。在大载荷的球盘磨损模式下, 纳米涂层的失重较低。4 h 试验期间内, 涂层的质量磨损率为 $3.68\times 10^{-2}\text{ g/h}$ 。在陶瓷涂层的磨损过程中, 涂层的耐磨性能主要取决于其内聚结合强度和硬度。纳米涂层的孔隙少, 层间结合好, 说明其

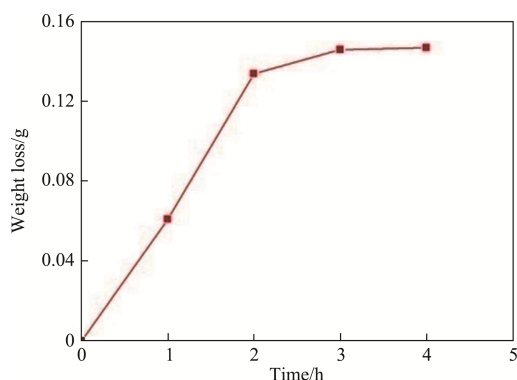


图 6 纳米涂层磨损量与时间的关系
Fig.6 Relationship between abrasion loss and time of nano-coating

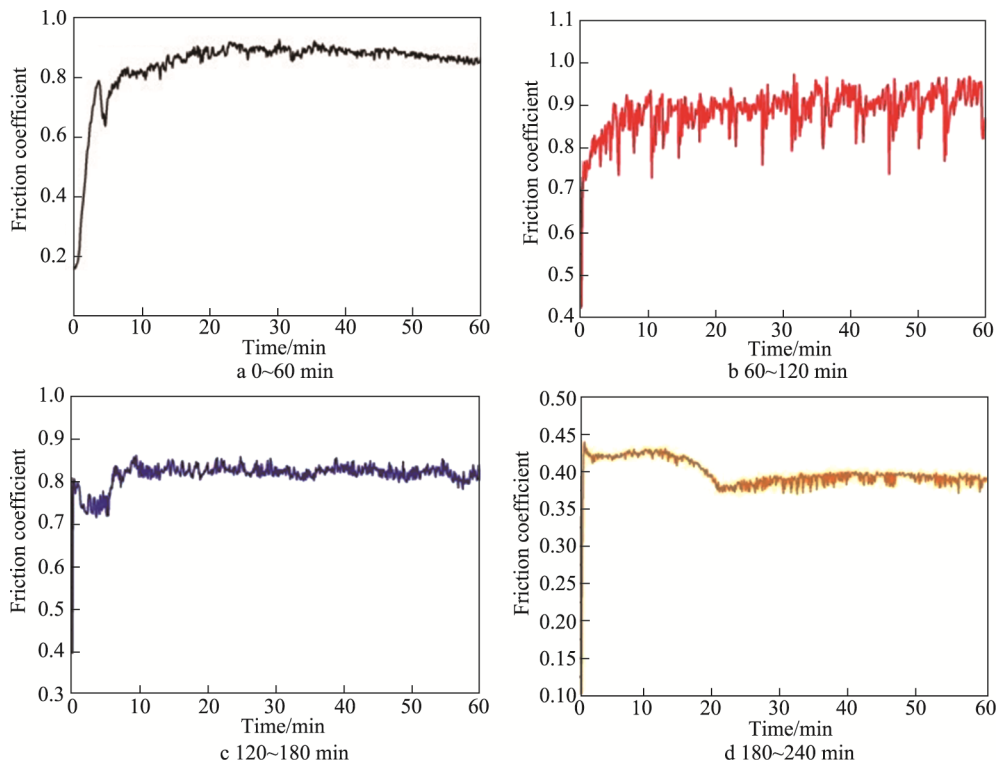


图 8 纳米陶瓷涂层的球盘摩擦系数
Fig.8 Ball-disk friction coefficient of nano-coating

内聚结合强度好, 而纳米涂层的显微硬度也高, 这都有利于提高纳米涂层的耐磨性能。采用三维表面轮廓仪对磨损区域的三维形貌进行观察, 并测试磨损截面轮廓的尺寸分布, 见图 7。磨损最大宽度为 3.09 mm , 最大深度为 $146.9\text{ }\mu\text{m}$ 。导出磨损区域的表面轮廓数据, 利用 Origin 图像软件的积分处理计算出磨损区域的面积, 再根据磨损周长值, 计算出磨损体积。经过计算, 陶瓷涂层的磨损体积为 47.15 mm^3 。4 h 试验期间内, 陶瓷涂层的体积磨损为 $11.79\text{ mm}^3/\text{h}$ 。

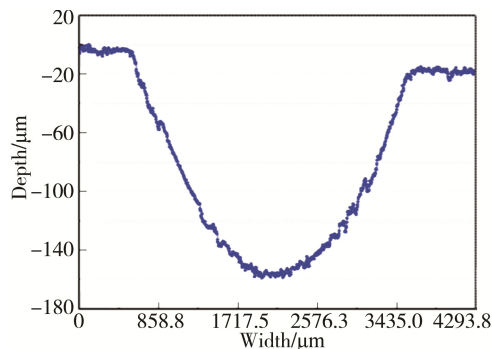


图 7 纳米涂层磨损截面尺寸
Fig.7 Sectional dimension of nano-coating after abrasion

纳米涂层在各个试验阶段的摩擦系数见图 8a—d, 摩擦系数均是先增大后趋于平稳, 在一定范围内发生波动达到动态平衡。第 1 个小时期间, 涂层的摩擦系数在 $0.8\sim 0.85$ 之间, 跳动不明显; 第 2 个小时期

间, 涂层的摩擦系数在 0.8~0.9 之间, 有明显的跳动, 摩擦系数起伏较大; 第 3 个小时期间, 摩擦系数稳定在 0.85 左右; 第 4 个小时, 摩擦系数明显下降, 最终稳定在 0.37~0.40。纳米陶瓷涂层在大载荷的球盘摩擦磨损试验中, 磨损量小, 中后期摩擦系数平稳, 显示出了很好的耐磨性能。

3 结论

1) 综合涂层的显微硬度、裂纹抵抗能力和断裂韧性数据, 确定出了喷涂纳米陶瓷涂层 AT13 的最佳工艺: 主气压强 0.414 MPa, 喷涂电压 55 V, 电流 700 A, 喷涂距离 90 mm, 送粉器转速 2.5 r/min。

2) 原始粉体的纳米组织可在涂层中得以遗传。

3) 纳米涂层抗杯突性能优异, 韧性好于传统微米涂层。

4) 纳米涂层经过 50 次 400 °C~室温水淬循环试验后, 涂层未出现任何失效。

5) 在大载荷的球盘摩擦磨损中, 纳米陶瓷涂层磨损量小, 摩擦系数平稳, 显示出了良好的耐磨性能。

参考文献

- [1] JORDAN E H, GELL M, SOHN Y H, et al. Fabrication and Evaluation of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina-Titania Coatings with Superior Properties[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301: 80-89.
- [2] 武创, 郝雨林, 王其红, 等. 纳米陶瓷涂层的性能及应用[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(3): 78-83.
WU Chuang, XI Yu-lin, WANG Qi-hong, et al. Properties and Applications of Nanostructured Ceramic Coatings[J]. Development and Application of Materials, 2011, 26(3): 78-83.
- [3] GELL M, JORDAN E, SOHN Y, et al. Development and Implementation of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coatings[J]. Surface Coating Technology, 2001, 146-147: 48-54.
- [4] 王铀. 纳米结构涂层与纳米改性材料[J]. 金属热处理, 2010, 35(1): 9-14.
WANG You. Nano-structured Coatings and Nano-modified Materials[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(1): 9-14.
- [5] WANG You, JIANG Stephen, WANG Mei-dong, et al. Abrasive Wear Characteristics of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina/Titania Coatings[J]. Wear, 2000, 237: 176-185.
- [6] 王铀, 杨勇. 热喷涂纳米结构涂层的研究进展及在外军舰艇上的应用[J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 6-15.
WANG You, YANG Yong. Research Progress of Thermal Sprayed Nanostructured Coatings and Their Application in Foreign Warships[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(1): 6-15.
- [7] 田宗军, 王东生, 沈理达, 等. 等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(10): 1740-1744.
TIAN Zong-jun, WANG Dong-sheng, SHEN Li-da, et al. Study on Nanostructured Al_2O_3 -13% TiO_2 Ceramic Coatings by Plasma-spraying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(10): 1740-1744.
- [8] 王东生, 田宗军, 沈理达, 等. 激光重熔纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层组织及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1542-1546.
WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, SHEN Li-da, et al. Microstructure and Properties of Laser-remelted Nanostructured Al_2O_3 -13% TiO_2 Ceramic Coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(9): 1542-1546.
- [9] 魏振毅, 叶辉, 赵小健, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 纳米涂层的组织性能[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 146-151.
WEI Zhen-yi, YE Hui, ZHAO Xiao-jian, et al. Structure and Properties of Plasma Sprayed Nanostructured Al_2O_3 -13% TiO_2 Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2): 146-151.
- [10] 刘前, 王优强, 苏新勇, 等. 工艺参数对大气等离子喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层性能影响[J]. 热喷涂技术, 2014, 6(4): 40-44.
LIU Qian, WANG You-qiang, SU Xin-yong, et al. The Impact on Performances of Al_2O_3 -40% TiO_2 Coating by Atmospheric Plasma Spraying Process[J]. Thermal Spray Technology, 2014, 6(4): 40-44.
- [11] 马建龙, 李国禄, 王海斗, 等. 超音速等离子喷涂工艺对纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(2): 126-130.
MA Jian-long, LI Guo-lu, WANG Hai-dou, et al. Influence of Supersonic Plasma Spraying Process on Nanostructure Al_2O_3 -13% TiO_2 Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(2): 126-130.
- [12] 张建新, 阎殿然, 何继宁, 等. 喷涂参数对 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 纳米涂层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(2): 135-139.
ZHANG Jian-xin, YAN Dian-ran, HE Ji-ning, et al. Influence of Plasma Spray Parameter on Microstructure and Properties of Nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(2): 135-139.
- [13] 李任伟, 宫文彪. 等离子喷涂 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 纳米陶瓷涂层的热震性能的研究[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(5): 478-481.
LI Ren-wei, GONG Wen-biao. Thermal Shock Resistance of Nanostructured $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramic Coating Prepared by Plasma Spraying[J]. Journal of Ceramics, 2016, 37(5): 478-481.
- [14] 杜三明, 靳俊杰, 肖宏滨, 等. 纳米 Al_2O_3 等离子喷涂涂层的制备及性能分析[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 1-5.
DU San-ming, JIN Jun-jie, XIAO Hong-bin, et al. Preparation and Properties Analysis of Plasma Sprayed Nano Alumina Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 1-5.
- [15] 石绪忠, 武笑宇, 许康威, 等. 等离子喷涂纳米氧化铝钛粉体粒子状态研究[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(6): 70-74.
SHI Xu-zhong, WU Xiao-yu, XU Kang-wei, et al. Study on the Particle State of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Powder by Plasma Spray[J]. Development and Application of Materials, 2016, 31(6): 70-74.
- [16] 武创, 郝雨林, 王其红, 等. 陶瓷涂层断裂韧性的表征[J]. 热加工工艺, 2010, 39(4): 109-112.
WU Chuang, XI Yu-lin, WANG Qi-hong, et al. Characterization on Fracture Toughness of Ceramic Coatings[J]. Hot Workings Technology, 2010, 39(4): 109-112.