

ÖSTENİTLEME SICAKLIĞININ EN-GJS-600-3 KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRİN ÖSTEMPERLENME DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI



^{1,2}Atılım Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, TÜRKİYE ¹erkan.konca@atilim.edu.tr, ²kazim.tur@atilim.edu.tr

(Geliş/Received: 17.03.2020; Kabul/Accepted in Revised Form: 20.05.2020)

ÖZ: Bu çalışmada östenitleme sıcaklığının EN-GJS-600-3 (GGG-60) küresel grafitli dökme demirin östemperlenme davranışına etkisi araştırılmıştır. Y bloklarına dökülen % 0,5 Cu alaşımlı EN-GJS-600-3 küresel grafitli dökme demirden çıkarılan numuneler kullanılarak iki farklı östenitleme sıcaklığı (850 ve 950°C) ve iki farklı östemperleme sıcaklığının (290 ve 320°C) dört ayrı kombinasyonunda östemperleme deneyleri yapılmıştır. Östemperleme deneyleri sonrası numunelerin sertlik ölçümleri, çekme testleri ve iç yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Her iki östemperleme sıcaklığında da 950°C'de östenitlenmiş numunelere göre daha yüksek sertlik, akma ve çekme dayanımı değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, 950°C'de yapılan östenitlemenin 850°C'ye göre östenit matris içinde hem daha çok karbonun çözünmesini hem de östenitin daha iri taneli olmasını sağlayarak östemperlenmeye daha elverişli östenit yapısı oluşturabilmesiyle ilişkilendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EN-GJS-600-3, östemperlenmiş sünek dökme demir, östemperleme, östenitleme sıcaklığı, östenit tane boyutu, östenit karbon içeriği, segregasyon

Investigation of the Effects of Austenitizing Temperature on the Austempering Behavior of EN-GJS-600-3 Spheroidal Graphite Cast Iron

ABSTRACT: The effect of austenitizing temperature on the austempering behavior of EN-GJS-600-3 (GGG-60) spheroidal graphite cast iron was investigated. 0.5% Cu alloyed EN-GJS-600-3 spheroidal graphite cast iron samples obtained from Y-blocks were subjected to four different austempering experiments as a combination of two different austenitizing (850 and 950°C) and two different austempering temperatures (290 and 320°C). Hardness measurements, tensile tests and microstructural examinations were performed after the austempering experiments. The samples austenitized at 950°C produced higher hardness, yield and tensile strength values as compared to the samples austenitized at 850°C. This observation was linked to the fact that as compared to 850°C austenitizing at 950°C provided both more carbon to dissolve in the austenite matrix and larger austenite grain size resulting in better austemperability.

Key Words: EN-GJS-600-3, austempered ductile iron, austempering, austenitizing temperature, austenite grain size, austenite carbon content, segregation

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Östemperleme ısıl işlemi uygun kimyasal kompozisyona sahip küresel grafitli dökme demirin mukavemetini çok ciddi oranda arttırmakta ve kırılma tokluğunu da yükseltmektedir. Böylece üstün mekanik özelliklere sahip ve üretim kolaylığı, hafiflik, daha iyi sönümleme kabiliyeti gibi yönlerden çeliklere göre daha avantajlı olan yeni bir mühendislik malzemesi ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda otomotiv ve iş makineleri sektörlerinde bazı çelik ve sfero döküm malzemelerden üretilmekte olan parçalar avantajlı özelliklerinden dolayı östemperlenmiş sünek dökme demir (Austempered Ductile Iron - ADI) malzemeden üretilen parçalarla değiştirilmeye başlanmıştır (Keough ve Hayrynen, 2000), (Harding, 2007), (Lefevre ve Hayrynen, 2013). Endüstriyel uygulamalarda her geçen gün daha çok yer bulan östemperlenmiş dökme demirler hem Avrupa (EN 1564, 2011) hem de Amerikan (ASTM A897, 2003) standardlarıyla düzenlenmiştir.

Şekil 1'de gösterildiği üzere dökme demirlerin östemperlenmesi çeliklerin östemperlenmesine benzer olarak üç adımda gerçekleştirilmektedir: 1) dökme demirin östenitlenmesi (genel olarak 850-950°C arası), 2) perlit oluşumuna fırsat vermeyecek şekilde izotermal işlem sıcaklığına (genel olarak 250-450°C arası) hızlı soğutma ve 3) izotermal ısıl işlem sıcaklığında yeteri kadar süre bekletme. Ancak çeliklerden farklı olarak dökme demir malzeme izotermal işlem sıcaklığında beynit iç yapısı (ferrit + sementit) oluşturmak amacıyla bekletilmez. Burada amaç, ferrit ve yüksek karbonlu östenitten (γyk) oluşan ösferrit iç yapısını elde etmektir. Östemperlenmiş dökme demirlerin sahip olduğu üstün mekanik özellikler işte bu ösferrit iç yapılı matris sayesindedir.



Şekil 1. Östemperleme işlem adımları *Figure 1. Austempering treatment steps*

Östemperlemenin yapılacağı sıcaklık nasıl bir ösferrit iç yapısı elde edileceğini belirleyen en önemli parametredir. Zira östemperleme sırasında oluşacak ferritin miktarı ve buna bağlı olarak östenitin karbon bakımından ne kadar zenginleşebileceği (yani γ_{yk} 'nin karbon içeriği) östemperleme sıcaklığına bağlıdır (Li ve diğ. 2019). Östemperleme sıcaklığı düştükçe yüksek karbonlu östenitin karbon içeriği artmakta ve bu durum mekanik özellikleri etkilemektedir (Öztürk ve Yıldırım, 2019). Yüksek östemperleme sıcaklıkları (T > ~350°C) görece yumuşak ve sünek ösferritik iç yapılar üretirken düşük östemperleme sıcaklıklarında (T < ~350°C) ortaya daha sert ve daha gevrek iç yapılar çıkmaktadır (Voigt ve Loper, 1984).

Sünek dökme demir malzemenin östemperleme sıcaklığında ne kadar süre tutulacağı da diğer kritik parametredir (Şekil 2). Eğer malzeme östemperleme sıcaklığında gereğinden az süre tutulursa östenitten ösferrite dönüşen oran az olmakta, dolayısıyla dönüşüme girmemiş "kalan" östenit miktarı çok olmaktadır. Yeteri kadar karbon içermeyen bu östenitin termodinamik kararlılığı da az olduğundan oda sıcaklığına inildiğinde martensite dönüşmekte veya termal/mekanik aktivasyonla her an dönüşme potansiyeli taşımaktadır (Panneerselvam, 2015). Östemperleme işlem süresinin çok uzun tutulması durumunda ise oluşan ösferritik iç yapı içindeki yüksek karbonlu östenit beynit dönüşümünü tamamlamak üzere bozunarak ferrit ve sementite dönüşmeye ve bununla beraber mekanik özellikler de kötüleşmeye başlamaktadır (Bayati ve Elliot, 1995).

İşlem penceresi (Processing Window) terimi dökme demir matrisin hedeflenen ösferritik yapıya dönüşümünü (1. Dönüşüm) tamamladığı ancak beynit oluşumunun (2. Dönüşüm) henüz başlamadığı ısıl işlem koşul aralıklarını (sıcaklık ve süre) tanımlamak için kullanılmaktadır (Bayati ve Elliot, 1999), (Eric, 2010).



Şekil 2. Östemperleme işleminin dökme demir matrisin temsili TTT diyagramı üzerinde gösterimi. *Figure 2. Schematic representation of austempering treatment on a representative TTT diagram of the ductile cast iron matrix.*

1. Dönüşüm: $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_{yk}$ (Östenit \rightarrow Ferrit + Yüksek Karbonlu Östenit) 2. Dönüsüm: $\gamma_{yk} \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (Yüksek Karbonlu Östenit \rightarrow Ferrit + Sementit)

Krank mili örneğinde olduğu gibi döküm parçalar çoğu zaman farklı kesit kalınlıklarında ve karmaşık geometrilerde olduklarından bu parçalar için östemperleme koşullarının iyi belirlenmesi gerekmektedir. Östemperlemede hedef, parçanın bütününde yaşanan koşulların işlem penceresi içinde kalmasını sağlamaktır. Zira döküm parçaların değişik yerlerindeki kesit alanı farklılıkları hem parçanın döküm aşamasında katılaşma davranışını etkileyerek iç yapı farklılıkları doğurmakta hem de parçanın ısıl işlem performansını etkilemektedir. İyi seçilmeyen östemperleme koşulları parçanın bir tarafında istenen ösferritik iç yapıyı üretirken başka bir yerinde o iç yapının henüz istenen düzeyde oluşmamasına (tamamlanamayan 1.Dönüşüm) diğer bir yerinde ise oluşan ösferritik iç yapının bozunarak 2. Dönüşümün başlamasına neden olabilmektedir (Eric, 2010).

Ancak burada 1. Dönüşümün tamamlanması izotermal işlem sıcaklığında tutulan parçanın tamamında yapının %100 ösferrite dönüşmesi anlamında değildir. 1.Dönüşümün tamamlanmasından kastedilen eldeki başlangıç östenitten, bu östenitin karbon içeriği ve östemperleme sıcaklığına bağlı olarak, yüksek karbonlu östenite dönüşecek kısmının bu dönüşümünü tamamlaması, daha uzun süre beklenildiğinde yüksek karbonlu östenit miktarının artmak yerine 2. Dönüşümün başlamasıyla azaldığı durumdur.

Östenitleme Sıcaklığının Östenitin Karbon İçeriğine Etkisi (Effect of austenitizing temperature on the austenite carbon content)

Eldeki dökme demirden östemperleme işlemiyle en iyi sonucun alınabilmesi östenitleme ve östemperleme koşullarının bir bütün olarak ele alınmasıyla mümkündür (Voigt ve Loper, 1984), (Górny, 2019). Zira östemperleme sonunda elde edilecek iç yapı östemperleme sıcaklık ve süresine bağlı olduğu kadar östemperlemeye tabi tutulacak östenitin içindeki özellikle karbon ve diğer elementlerin konsantrasyonları ve dağılımlarına da bağlıdır (Konca ve diğ., 2017). Burada östenitin karbon içeriği östenitleme sıcaklığıyla doğrudan ilişkilidir. Şekil 3'te gösterilen Fe-C-Si dengesi uyarınca östenitleme sıcaklığı yükseldikçe ($T_1 \rightarrow T_2$), östenitin denge karbon içeriği artmakta ($C_1 \rightarrow C_2$) ve karbon atomu arayer atomu olması nedeniyle östenit matris içinde hızla yayınmaktadır (Voigt ve Loper, 1984), (Chang, 2003), (Ławrynowicz ve Dymski, 2007), (Radulovic ve diğ., 2000), (Batra ve diğ. 2003).

Östenitin içinde çözünecek karbon, küresel grafitli dökme demirin ne tür bir matrise sahip olduğuna bağlı olarak, iki kaynaktan sağlanabilmektedir. Ferrit matrisli dökme demirlerde karbon kaynağı olarak sadece grafit nodülleri vardır. Dolayısıyla karbon, grafit nodül-östenit matris ara yüzeylerinden matrisin içine doğru difüzyon yoluyla taşınmak durumundadır. Dökme demirin perlitli matrise sahip olması



Şekil 3. Östenitleme sıcaklığı ile dökme demirin östenit matrisinin karbon içeriği arasındaki ilişkinin temsili Fe-C-Si diyagramı üstünde gösterimi.

Figure 3. Schematic representation of the relation between the austenitizing temperature and the carbon content of the ductile cast iron matrix on a representative Fe-C-Si phase diagram

durumunda ise birincil karbon kaynağı perlitin içindeki sementit olmaktadır. Isıtılan dökme demir parçanın sıcaklığı üç fazlı (ferrit + östenit + grafit) bölgeye ulaştığında östenit oluşumu ve ötektoid reaksiyonun tersi olacak şekilde sementitin bozunup östenite karbon sağlaması gerçekleşmeye başlar. Ancak östenitleme sıcaklığı östenitin içinde sementitin sağlayabildiğinden daha yüksek denge karbon konsantrasyonu gerektirmesi durumunda diğer karbon kaynağı olan grafit nodülleri devreye girmektedir.

Östenitleme sıcaklığına (T_{γ}) bağlı olarak dökme demirin östenit matris içinde çözünecek denge karbon konsantrasyonunu (C_{γ}^{o}) bulmak için çeşitli formülasyonlar geliştirilmiştir (Voigt ve Loper, 1984), (Chang, 2003). Aşağıda verilen (1) numaralı formül sadece Fe-C-Si sistemini baz alırken (2) numaralı formül dökme demir içinde bulunabilecek diğer alaşım elementlerini de dikkate almaktadır.

$$C_{\gamma}^{o} = \frac{T_{\gamma}}{420} - 0.17(\% Si) - 0.95 \dots (1)$$

$$C_{\gamma}^{o} = -1.70 + 0.0028 * T_{\gamma} + 0.11 * \% Mn - 0.057 * \% Si - 0.058 * \% Ni + 0.013 * \% Cu - 0.12 * \% Mo \dots (2)$$

Diğer Alaşım Elementlerinin Durumu (Situation of other alloying elements)

Östenitleme sıcaklığı ile östenitin karbon içeriği arasında önceki bölümde bahsedilen ilişki dökme demir içindeki diğer elementler (Si, Mn, Cu, Ni, Mo vs) için geçerli değildir. Bu elementlerin dökme demir matrisi içindeki toplam miktarları esas olarak döküm öncesi ocak kompozisyon değerleri olup, sabittir. Ancak söz konusu elementlerin dökme demir matrisi içindeki dağılımları homojen olmayıp küresel dökme demirin katılaşması sürecinde gerçekleşen segregasyonlara bağlı olarak oldukça heterojen bir dağılım söz konusudur (Rivera, 1995), (Jincheng ve Elliott, 1999). Katılaşma sırasında ötektik reaksiyonla grafit nodülü ve onu çevreleyen östenit oluşurken bazı elementler, sıvı-katı dağılım katsayıları uyarınca, oluşan östenitle beraber daha çok katı faza geçmekte (positif segregasyon), bazı elementler ise geriye kalan ve daha sonra katılaşacak olan sıvı fazda birikmektedir (negatif segregasyon) (Bayati ve Elliot, 1995) (Akbarzadeh, 2016). Küresel grafitli dökme demir matrisinde çeşitli elementlerin konsantrasyonlarının iki

grafit nodülü mesafesinde nasıl değişebildiği Şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre grafit nodüllerine yakın bölgeler Si, Cu ve Ni içeriği açısından zengin, C, Mn ve Mo açısından fakir iken en son katılaşan hücre sınırı bölgesinde ise durum tam tersidir (Rivera, 1995), (Akbarzadeh, 2016), (Schissler ve Saverna, 1985).



Şekil 4. Küresel grafitli dökme demirde çeşitli element konsantrasyonlarının iki grafit nodülü arası mesafedeki değişimi. (Schissler ve Saverna, 1985) kaynağından uyarlanmıştır.
 Figure 4. The variation of the concentrations of various elements between two graphite nodules in spheroidal graphite cast iron. Adopted from

Figure 4. The variation of the concentrations of various elements between two graphite nodules in spheroidal graphite cast iron. Adopted from (Schissler and Saverna, 1985))

Karbon dışındaki diğer tüm bu elementlerin atomları yer alan atomlar oldukları için yayınımları karbon atomlarıyla karşılaştırılamayacak kadar yavaş gerçekleşmekte (Çizelge 1) ve pratikte uygulanan östenitleme sıcaklık ve süreleri bu elementlerin dökme demir matris içindeki dağılımlarını anlamlı bir seviyede değiştirmeye yetmemektedir (Schissler ve Saverna, 1985). Dolayısıyla, söz konusu elementlerin katılaşmayla oluşan dağılımları daha sonraki östenitleme ve östemperleme işlemleri sırasında da esas olarak korunmaktadır. Bu durum, östemperlemeye girecek östenitin kimyasal kompozisyonunun bölgesel olarak her yerde aynı olmamasına ve dolayısıyla östemperleme sırasındaki dönüşümlerin östenit matris içinde her yerde aynı anda başlayıp aynı anda bitememesine neden olmaktadır.

Çizelge 1. 1000°C'de Fe, C, Si ve Mn elementlerinin östenit fazı içindeki difüzyon katsayıları (Bazhenov ve Pikunov, 2018)

Table 1. Diffusion coefficients of Fe, C, Si and Mn in austenite at 1000°C (Bazhenov and Pikunov, 2018)

Element	Difüzyon Katsayısı (m²/s)		
Fe	1,6x10 ⁻¹⁶		
С	4,3x10-11		
Si	8,7x10 ⁻¹⁶		
Mn	2,3x10 ⁻¹⁶		

Sonuç olarak, ilk katılaşan ve görece yüksek Si, düşük C ve Mn içeren grafit nodüllerine yakın bölgelerle katılaşması en sona kalan düşük Si, yüksek C ve Mn içeren ötektik hücreler arası bölgelerin östemperleme sonrası iç yapılarında büyük farklar görülmektedir (Lin ve diğ., 1998), (Boneti ve diğ., 2017).

Ösferrit iç yapısının oluşmasını sağlayan 1. Dönüşümün özellikle en son katılaşan bölgelerde tamamlanamadığı birçok çalışmada tespit edilmiştir (Ławrynowicz ve Dymski, 2007), (Boneti ve diğ., 2017).

Östenitleme Sıcaklığının Östenit Tane Boyutuna Etkisi (Effect of austenitization temperature on the austenite grain size)

Östenitin karbon içeriğini belirlemenin yanı sıra östenitleme sıcaklığının östemperleme sonunda elde edilecek iç yapıya ikinci büyük etkisi östenit tane büyüklüğü üzerinden olmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi östemperleme işlemindeki üç ana aşamadan ikincisi östenitlenen parçayı östenitleme sıcaklığından perlit oluşumuna fırsat vermeyecek hızda izotermal işlem sıcaklığına soğutmaktır (Şekil 1).

Perlitin çekirdeklenmesi östenit tane sınırları boyunca gerçekleşmektedir. Östenit taneleri ufaldıkça toplam tane sınırı arttığından perlit oluşumu gittikçe daha kısa sürede başlar ve tamamlanır (TTT diyagramı sola kayar). Bu da, çeliklerin ısıl işleminden bilindiği gibi, sertleşebilirliğin azalması demektedir. Eldeki dökme demir parçanın östenitleme sıcaklığını yükselterek ve/veya östenitleme süresini uzatarak ortalama östenit tane büyüklüğünü arttırmak ve böylece östemperleme sıcaklığına inerken perlit oluşma riskini azaltmak mümkündür.

Özetlenecek olursa, östemperleme öncesi östenitin karbon içeriği ve tane boyutu östenitleme sıcaklık ve süresine bağlıdır. Bu durumda, farklı koşullarda östenitlenmiş özdeş numunelere aynı koşullarda östemperleme uygulandığında iç yapı gelişiminde farklılıklar olması, bunun da farklı mekanik özelliklere yol açması beklenmelidir. Bu çalışmada, aralarında 100°C fark olan iki östenitleme sıcaklığı (850°C ve 950°C) kullanılarak küresel grafitli dökme demirin östemperlenmesinde östenitleme sıcaklığının etkisini araştırılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Malzeme (Material)

Östemperleme deneyleri için 2,5x2,5x19,5 cm boyutlarında % 0,5 Cu içeren EN-GJS-600-3 (GGG- 60) küresel grafitli dökme demir numuneler kullanılmıştır (Şekil 5.a). Bu numuneler, Ekstrametal Döküm Ltd. Şti'nin (Ankara) kompozisyonunu (Çizelge 2) kendi EN-GJS-600-3 pratiğine uygun olarak hazırladığı ocaktan döküm yapılan Y blokları (Şekil 5.b) kesilerek çıkarılmıştır. Numunelerin östemperleme deneyleri öncesine ait ham (döküldüğü haliyle) iç yapı görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Bu görüntülerden ham numunelerin dana gözü (bull's eye) olarak adlandırılan ferrit sarılı grafit nodüllerine sahip perlit matrisli iç yapıda oldukları görülmektedir. Dağlanmamış numune görüntüleri üzerinden ImageJ yazılımı (Rasband, 2016) kullanılarak yapılan sayıma göre grafit nodül sayısı 236 nodül/mm²'dir. Yine aynı yazılımla ham numunelerin matrisinde ferrit/perlit oranı 19/81 olarak belirlenmiştir. Ham numunelerin ortalama yüzey sertliği 235 Brinell, akma dayanımı 424 MPa, çekme dayanımı 709 MPa ve uzaması % 7,3 olarak ölçülmüştür.



Şekil 5. a) Östemperleme denemelerinde kullanılan EN-GJS-600-3 numuneler, **b)** Numunelerin çıkarıldığı Y blok döküm parçalar

Figure 5. (a) EN-GJS-600-3 samples used in austempering experiments, b) Y-blocks from which the austempering samples were obtained)

Çizelge 2. Östemperleme denemelerinde kullanılan dökme demirin kimyasal kompozisyonu (% ağ.) *Table 2. Chemical composition of the cast iron used in the austempering experiments (wt.%)*

Element	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cu	Мо	Mg	Fe
%	3,64	2,16	0,297	0,031	0,015	0,014	0,51	<0,001	0,051	kalan



Şekil 6. EN-GJS-600-3 numunelerin östemperleme denemeleri öncesine ait ham iç yapı görüntüleri: a) Dağlama öncesi ve b) % 2 nital ile dağlama sonrası. Görüntüler 200x büyütmede alınmıştır.
 Figure 6. The optical images of the as-cast microstructure of the EN-GJS-600-3 samples before the austempering experiments: a) without etching, and b) after etching with 2% nital. The images were taken at 200x magnification.

Östemperleme Deneyleri (Austempering Experiments)

Bu çalışmada 2 farklı östenitleme sıcaklığı (850 ve 950°C) ve 2 farklı östemperleme sıcaklığının (290 ve 320°C) kombinasyonları olarak 4 ayrı ısıl işlem koşulu denenmiştir (Çizelge 3). Tüm koşullar için östenitleme ve östemperleme süreleri 90'ar dakika olmuştur. Östemperleme süresi belirlenirken literatürde benzer sınıf malzemelerle yapılan östemperleme çalışmalarının sonuçlarından yararlanılmıştır. Uzun östemperleme süresinin ikinci dönüşümü (yüksek karbonlu östenitin beynite dönüşümü) başlatma ihtimalinden dolayı işlem penceresi içinde kalmak amacıyla tüm numuneler için 90

dakikalık sabit östemperleme süresi seçilmiştir. Uygulanan ısıl işlem koşulları Şekil 7'de şematik olarak gösterilmiştir. Her deney koşulu için iki numune kullanılmıştır.

	Östemperleme Sıcaklığı (°C)				
Östenitleme Sicakligi (°C)	320	290			
850	850-320	850-290			
950	950-320	950-290			

Çizelge 3. Uygulanan ısıl işlem koşulları

Tüm numuneler için östenitleme ve östemperleme süreleri 90'ar dakika olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 7. Uygulanan ısıl işlem koşullarının şematik gösterimi *Figure 7.* Schematic representation of the applied heat treatment conditions

Östemperleme deneyleri özel yapım izotermal ısıl işlem düzeneği (Şekil 8) kullanılarak yapılmıştır. Bu düzenek östenitleme fırını ve tuz banyosu olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Sürekli karıştırma sistemine sahip 200 litre hacimli tuz banyosunda Petrofer AS135 (NaNO₂-KNO₃ karışımı) ısıl işlem tuzu kullanılmaktadır.

Östemperleme deneylerinden sonra numunelerin bir yüzeyinden yaklaşık 1 mm malzemenin freze ile alınmasından sonra yüzey sertlik ölçümleri yapılmıştır. Kesit yüzey üzerinden iç yapı incelemeleri ve sertlik ölçümleri için numunelerin bir ucundan 2 cm kalınlıkta parçalar alınmış, kalan kısımlar (yaklaşık 17,5 cm) işlenerek çekme test çubukları çıkarılmıştır.

% 2 nital dağlanmış ve dağlanmamış numunelerin metalografik incelemeleri için Nikon LV 150 optik mikroskobu (Nikon Corporation, Miyagi, Japan) kullanılmıştır. Verilen Brinell sertlik değerleri beş ölçümün (HBW 2.5/187.5) ortalaması olup ölçümler için EMCO M4U 025 G3 universal sertlik test makinası (EMCO-TEST GMBH, Kuchl, Avusturya) kullanılmıştır. Çekme testleri ASTM E8'e uygun olarak Alşa marka çekme testi cihazında (Alşa Laboratuar Cihazları, İstanbul) yapılmıştır.



Şekil 8. Östemperleme deneylerinin gerçekleştirildiği özel ısıl işlem düzeneği *Figure 8.* Custom designed heat treatment setup used to perform austempering experiments

BULGULAR (RESULTS)

Mekanik Test Sonuçları (Mechanical test results)

4 ayrı koşulda gerçekleştirilen östemperleme deneyleri sonucunda numunelerden elde edilen sertlik, akma dayanımı, çekme dayanımı ve % uzama değerleri Çizelge 4'te toplu olarak verilmiştir. 850°C'de östenitlenip 320°C'de östemperlenen numunelerde ortalama akma ve çekme dayanımı değerleri sırasıyla 965 MPa ve 1180 MPa olarak belirlenmiştir. Bu değerler GGG 60 numunenin başlangıç akma ve çekme dayanımı değerleri olan 424 ve 709 MPa ile karşılaştırıldığında, akma dayanımında yaklaşık 2,3 kat çekme dayanımında ise yaklaşık 1,7 kat artış sağlandığı görülmektedir. 235 Brinell olan numunenin sertliği de 391 Brinell değerine çıkmıştır. Öte yandan uzama % 7,3'ten % 4,3'e inmiştir. 950°C'de östenitlenip 320°C'de östemperlenen numunelerde ise mukavemet değerleri çok daha fazla artmış ve akma dayanımı 1057 MPa, çekme dayanımı da 1321 MPa değerine ulaşmıştır. Numunelerin ortalama sertliği de 402 Brinell'e çıkmıştır. Bununla birlikte uzama % 3,1'e inmiştir.

Östenitleme sıcaklığının etkisi bu çalışmada denenen diğer östemperleme sıcaklığı olan 290°C'de daha da belirgin hale gelmiştir. 850°C'de östenitlenip 290°C'de östemperlenen numunenin sertlik, akma ve çekme dayanımı değerleri 320°C'de östemperlenen numunenin değerlerine göre (391 Brinell, 965 MPa ve 1180 MPa) yaklaşık % 5 civarında artarak sırasıyla 412 Brinell, 1014 MPa ve 1244 MPa değerine yükselmiştir. Bununla birlikte 320°C'de % 4,3 olan % uzama değeri ise 290°C'de % 1,5'e kadar inmiştir.

Numune	Sertlik (Brinell)	Akma D. (MPa)	Çekme D. (MPa)	Uzama (%)
Ham	235 ± 2,9	$424\pm1,\!5$	$709\pm5,\!5$	7,3 ± 1,6
850-320	391 ± 6,6	$965\pm29{,}5$	$1180\pm24{,}0$	$4,3\pm0,5$
950-320	$402 \pm 4,2$	$1057\pm22{,}0$	1321 ± 27,2	3,1 ± 1,1
850-290	412 ± 9,1	$1014\pm38{,}5$	$1244\pm29{,}0$	1,5 ± 0,3
950-290	452 ± 3,6	1237 ± 18,0	$1532 \pm 32,5$	2,0 ± 0,4

Çizelge 4. Östemperlenmiş numunelerin sertlik değerleri ve çekme test sonuçları *Table 4. Hardness values and tensile test results of the austempered samples*

Diğer taraftan, 950°C'de östenitlenip 290°C'de östemperlenen numunelerin ortalama sertlik ve mukavemet değerleri çok daha yüksek oranda artmıştır. 320°C numunesinde 402 Brinell olan sertlik 290°C numunesinde 452 Brinell'e yükselmiştir. 320°C numunesinde 1057 MPa ve 1321 MPa olan akma ve çekme dayanımı değerleri, 290°C numunesinde %15'in üzerinde artışlarla sırasıyla 1237 MPa ve 1532 MPa değerine çıkarak bu çalışmadaki en yüksek değerlere ulaşmıştır. Mukavemet tarafında bu yüksek değerlere çıkılırken uzama % 2,0 seviyesine düşmüştür.

İçyapı İncelemeleri (Microstructural examinations)

4 ayrı koşulda östemperlenmiş numunelerin optik iç yapı görüntüleri Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. 950°C'de östenitlenip 320°C'de östemperlenen numunenin esas olarak ösferrit iç yapısında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9.a-c). Aynı sıcaklıkta östenitlenip 290°C'de östemperlenen numunenin de yine ösferrit iç yapısında olduğu ve belirlenen daha yüksek mukavemet değerleriyle uyumlu olacak şekilde ösferritteki ferrit plakalarının daha kısa ve daha ince/rafine şekilde oluştuğu görülmüştür (Şekil 9.d-f).

Öte yandan, östenitlemenin 950°C yerine 850°C'de yapılması östemperleme sonrası çok farklı iç yapıların oluşmasına yol açmıştır (Şekil 10). 850°C'de östenitlenip 320°C'de östemperlenen numunede hedeflenen ösferrit iç yapısı yerine beynit içeren karışık iç yapı oluştuğu görülmüştür (Şekil 10.a-c). 290°C'de yapılan östemperleme de yine beynitli iç yapı üretmiş ve 320°C'ye göre iç yapının heterojenliği daha belirgin hale gelmiştir (Şekil 10.d-f).





Şekil 9. 950°C'de östenitlenip (a-c) 320°C'de ve (d-f) 290°C'de östemperlenen numunelerin optik iç yapı görüntüleri. Görüntüler 200x (a ve d), 500x (b ve e) ve 1000x (c ve f) büyütmelerde alınmıştır. 500x büyütmede alınan görüntülerin konumları 200x büyütmede alınan görüntülerde, 1000x büyütmede alınan görüntülerin konumları ise 500x büyütmede alınan görüntülerde çerçevelenmiştir.

Figure 9. Optical microstructural images of the samples austenitized at 950°C and austempered at 320°C (a-c) and 290°C (d-f). Images were taken at 200x (a and d), 500x (b and e) and 1000x (c and f), respectively. The locations of the 500x images are framed in 200x images and the locations of the 1000x images are framed in 500x



Şekil 10. 850°C'de östenitlenip (a-c) 320°C'de ve (d-f) 290°C'de östemperlenen numunelerin optik iç yapı görüntüleri. Görüntüler 200x (a ve d), 500x (b ve e) ve 1000x (c ve f) büyütmelerde alınmıştır. 500x büyütmede alınan görüntülerin konumları 200x büyütmede alınan görüntülerde, 1000x büyütmede alınan görüntülerin konumları ise 500x büyütmede alınan görüntülerde çerçevelenmiştir
 Figure 10. Optical microstructural images of the samples austenitized at 850°C and austempered at 320°C (a-c) and 290°C (d-f). Images were taken at 200x (a and d), 500x (b and e) and 1000x (c and f),, respectively. The locations of the 500x images are framed in 200x images and the locations of the 1000x images are framed in 500x images

SONUÇLARIN İRDELENMESİ (DISCUSSION)

Östenitleme ve östemperleme sıcaklıklarının numunelerin sertlik, mukavemet ve % uzama değerlerini nasıl etkilediğinin daha iyi görülebilmesi için Çizelge 4'te verilen değerler Şekil 11'de grafikler halinde gösterilmiştir. Şekil 11.a-b incelendiğinde, 950°C'de östenitlenen numunelerin mukavemet değerlerinde görece çok daha yüksek artışların gerçekleştiği net olarak görülmektedir. Östenitleme sıcaklığının etkisi sertlik değerlerinin verildiği Şekil 11.c'de de kendini göstermektedir. Öte yandan Şekil 11.d incelendiğinde östemperlenen numunelerde ham numuneye göre % uzama değerlerinin ciddi şekilde azaldığı görülmektedir.



Şekil 11. Uygulanan östenitleme ve östemperleme sıcaklıklarına göre numunelerin a) akma dayanımı, b) çekme dayanımı, c) sertlik ve d) % uzama değerlerinin değişimi.

Figure 11. The variation of the a) yield strength, b) tensile strength, c) hardness, and d) % elongation values with respect to the applied austenitization and austempering temperatures

950°C'de yapılan östenitlemenin 850°C'de yapılan östenitlemeye göre aynı östemperleme koşulları altında bariz daha yüksek mekanik dayanıma sahip numuneler ürettiği ortadadır. Bu durum, 950°C'de yapılan östenitlemenin 850°C'ye göre östemperlenmeye daha elverişli östenit yapısı oluşturduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçları östenitleme sıcaklığının östenitin karbon içeriği ve tane boyutuna olan etkileri üzerinden değerlendirmek gerekmektedir.

Östenit Karbon İçeriğinin Etkisi (Effect of austenite carbon content)

Östenitleme sıcaklığına bağlı olarak küresel grafitli dökme demirde östenit matrisin denge karbon konsantrasyonunun hesaplanabileceği (1) ve (2) numaralı formüller daha önce verilmişti. Bu formüller kullanılarak çalışılan dökme demirin kimyasal kompozisyonu baz alındığında 850°C'de yapılan östenitleme sonunda östenitin karbon içeriği ortalama % 0,65 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5). Östenitleme 950°C'de yapıldığında ise östenitin karbon içeriği % 0,91'e yükselmektedir. Dolayısıyla 950°C'de östenitlenen numunelerin 850°C'de östenitlenen numunelere göre östenit matris içinde çok daha fazla karbona (% 0,91'e karşı % 0,65) sahip olarak östemperlemeye girdiği açıktır.

Çizelge 5. (1) ve (2) numaralı formüllere göre bu çalışmada kullanılan dökme demirin östenitleme sıcaklığına bağlı olarak östenit matrisinin karbon içeriği

Östenitleme Sıcaklığı	Östemperleme Öncesi Östenitin Karbon İçeriği, C^o_γ (% ağ.)				
	(1)'e göre	(2)'ye göre	Ortalama		
850°C	0,71	0,59	0,65		
950°C	0,94	0,88	0,91		

Table 5. The carbon content of the austenite matrix of the ductile cast iron used in this work according to formulas (1) and (2))

Östenit Tane Boyutunun Etkisi (Effect of austenite grain size)

Östenitleme sıcaklığının östemperleme sonunda elde dilen iç yapılara olan ikinci etkisinin östenit tane büyüklüğü üzerinden olduğu görülmektedir. Literatürde küresel grafitli dökme demirlerin östenitlenme davranışına yönelik çalışmalar olsa da spesifik olarak östemperleme öncesi östenit tane boyutunun belirlendiği çalışmalar, içerdiği belirsizlik ve zorluk nedeniyle, çok kısıtlıdır (Solntsev ve diğ., 1977). Alaşım elementlerinin dökme demirin içinde katılaşma sürecinden kaynaklanan heterojen dağılımları ve diğer komplikasyonlar bir an için göz ardı edilirse, eldeki küresel grafitli dökme demirin matrisi perlit iç yapılı çelik malzeme gibi düşünülebilir. Bu şekilde, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak oluşacak östenitin ortalama tane boyutu hakkında kabaca bir tahminde bulunmak mümkün olabilir.

Tek fazlı metallerde tane büyümesi kinetiğinin aşağıda genel formu (eş. 3) verilen ilişkiyi takip ettiği bilinmektedir (Porter ve Easterling, 1992):

$$D_t^n - D_0^n = K * t \tag{3}$$

Burada, D_0 ilk tane boyutunu, D_t belli bir (t) süresi sonundaki tane boyutunu, K ise değeri sıcaklığa ve atom sıçramaları için gerekli aktivasyon enerjisine Arhenyus tipi eşitlikle bağlı olan katsayıyı ifade eder. Sabit östenitleme sıcaklığında belli bir süre sonunda tanelerin ulaşacağı büyüklüğü hesaplamak üzere (3) numaralı eşitlik aşağıdaki (eş.4) gibi yeniden düzenlenebilir:

$$D = A^* e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} * t^n \tag{4}$$

Bu eşitlikte D tane boyutu (μm), A eşitlik sabiti, Q aktivasyon enerjisi (J/mol), R gaz sabiti (8.314 J/mol.K), T sıcaklık (Kelvin) ve t (saniye) süredir. Çeliklerde östenit tane büyümesi için bu formata göre düzenlenmiş literatürde mevcut bilgiler (Lee ve Lee, 2008) kullanıldığında 850°C'de 90 dakikalık östenitleme sonunda östenit tane boyutunun 23 μm civarında olması beklenmektedir. 850°C'de östenitlenip 320 ve 290°C'de östemperlenen numunelerin Şekil 10'da verilen optik iç yapı görüntüleri de bu değeri yaklaşık olarak doğrulamaktadır. Dolayısıyla 850°C'de östenitlenen numunelerde dönüşüm

öncesi östenitin küçük taneli yapısıyla östemperleme sırasında oluşan öbeklerin ulaşabilecekleri büyüklüğü, öbekler bir östenit tanesinden diğerine geçemeyeceğinden, sınırladığı anlaşılmaktadır.

Öte yandan, söz konusu hesaplama 950°C'de 90 dakikalık östenitleme süresi için yapıldığında ise ortalama östenit tane büyüklüğü 57 µm çıkmaktadır. Ancak 850°C'den farklı olarak 950°C'de östenitlenip 320°C ve 290°C'de östemperlenen numunelerin Şekil 9'da verilen optik iç yapı görüntülerinde bu değere karşılık gelecek dönüşüm öncesi tane sınırları ayırt edilememektedir. Bu durumu numunelerde grafit nodülleri arası mesafenin çoğunlukla 57 µm'den az olmasıyla ilişkilendirmek gerekir. Zira ösferritteki ferrit plakaları en fazla bir grafit nodülünden diğerine kadar olan mesafe boyunca büyüyebilmiştir. Dolayısıyla 950°C'de östenitlenen numunelerde östenit tane boyutunun ösferrit içindeki ferrit plakalarının uzunluğu üzerinde belirleyiciliğinin olmadığı görülmektedir. Bu numunelerde ösferrit plakalarının uzunluğu ösferritin kendi oluşum mekanizması tarafından belirlenmiştir. 950°C'de östenitlenip 290°C'de östemperlenen numunede 320°C'de östemperlenen numuneye göre ösferritteki ferrit plakaları daha kısadır (Şekil 9). Buradaki boy farkı daha düşük östemperleme sıcaklığında dönüşüm için isteğin daha yüksek olması ve dolayısıyla çekirdeklenmenin daha çok sayıda yöreden başlamasıyla ilişkilendirilebilir. Çekirdeklenme hızındaki artışın hem ösferrit oluşumunu hem de devamında beynit yapısına dönüşümü hızlandırdığı anlaşılmaktadır. Görüldüğü üzere östenit tane boyutu sertleşebilirliği etkilediği gibi (Sikora ve Boeri, 1999) östemperlenebilirliği de etkilemektedir.

Özetle, iki farklı sıcaklıkta (850 ve 950°C) östenitlenmiş özdeş numunelere aynı koşullarda östemperleme işlemi uygulandığında 950°C'de östenitlenen numunelerde yüksek mekanik özelliklere sahip ösferrit iç yapısı elde edilirken, 850°C'de östenitlenen numunelerde görece daha düşük mekanik özelliklere sahip beynit içeren karışık iç yapılar elde edilebilmiştir.

SONUÇLAR (CONCLUSION)

Y bloklarından çıkarılan % 0,5 Cu alaşımlı EN-GJS-600-3 küresel grafitli dökme demir numuneler 2 farklı östenitleme sıcaklığı (850 ve 950°C) ve 2 farklı östemperleme sıcaklığının (290 ve 320°C) kombinasyonları olarak 4 ayrı ısıl işlem koşulunda östemperlenmiştir.

- 1. 950°C'de östenitlenmiş numunelerde 850°C'de östenitlenmiş numunelere göre daha yüksek sertlik, akma ve çekme dayanımı değerlerine ulaşılmıştır.
- Her iki östenitleme sıcaklığında da östemperleme sıcaklığı olarak 320°C'den 290°C'ye inildiğinde numunelerin akma ve çekme dayanımları artmış ancak 950°C'de östenitlenmiş numunelerde görülen artışlar çok daha yüksek olmuştur.
- 3. Ham numune ile karşılaştırıldığında yapılan östemperleme işlemleri sonucunda % uzamalar ciddi oranda düşmüştür.
- 4. 950°C'de östenitlenmiş numunelerde 90 dakikalık östemperleme sonrasında hedeflenen ösferrit iç yapısı elde edilmiş ancak 850°C'de östenitlenmiş numunelerde aynı östemperleme süresi sonunda beynit iç yapısı oluşumu görülmüştür.
- 5. 850°C'de yapılan östenitlemede ufak tane yapılı ve görece az karbon içeren östenit elde edilmesinin ösferrit oluşumunu ve devamında beynit yapısına dönüşümü hızlandırdığı değerlendirilmiştir.
- 6. Östenitlemenin 950°C'de yapılmasının hem östenit tanelerinin daha büyük olmasını hem de bu tanelerin daha yüksek karbon içerikli olmalarını sağlayarak östemperlenebilirliği arttırdığı sonucuna varılmıştır.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

 C_{ν}^{o} = östenit denge karbon konsantrasyonu

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

EN-GJS-600-3 alaşımından Y blokların döküldüğü Ekstrametal Döküm İzabe ve Mak. San. Tic. Ltd. Şti'ne, metalografik numune hazırlıkları için Özdemir Dinç'e, sertlik ölçümleri için Yaşar Kazanç'a ve çekme testleri için Erkin Koç'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akbarzadeh C.E., Iranipour, N., Yazdani, S., 2016, "Effect of nodule count and austempering heat treatment on segregation behavior of alloying elements in ductile cast iron", China Foundry, 13, 217-222. https://doi.org/10.1007/s41230-016-6034-6,
- ASTM A897/A897M-03 Standard Specification for Austempered Ductile Iron Castings; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2003.
- Batra U., Ray S., Prabhakar S.R., 2003, "Effect of Austenitization on Austempering of Copper Alloyed Ductile Iron, Journal of Materials Engineering and Performance", 12 (5), 597-601, https://doi.org/10.1361/105994903100277120
- Bayati H., Elliot R., 1995, "Austempering process in high manganese alloyed ductile cast iron", Materials Science and Technology, 11 (2), 118-130.
- Bayati, H., Elliott, R., 1999, "The Concept of an Austempered Heat Treatment Processing Window", International Journal of Cast Metals Research, 11:5, 413-417, DOI: 10.1080/13640461.1999.11819309
- Bazhenov V.E., Pikunov M.V. 2018, "Microsegregation of Silicon in Cast Iron", Izvestiya. Ferrous Metallurgy, 61(3):230-236. (Rusça) https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-3-230-236
- Boneti L.L.T., Hupalo M.F., Junior S.V., Rosário A.M., 2017, "Influence of casting heterogeneities on microstructure and mechanical properties of austempered ductile iron (ADI)", Revista Materia, 22 (3), 11858. DOI: 10.1590/S1517-707620170003.0192
- BSI (British Standards Institution). EN 1564:2011 Founding—Ausferritic Spheroidal Graphite Cast Irons; BSI:London, UK, 2011.
- Chang L.C., 2003, "An Analysis of Retained Austenite in Austempered Ductile Iron", Metallurgical and Materials Transactions A, 34A (2), 211-217.
- Eric O., Brdaric T., Stojsavljevic N., Tonic M., Grahovac N., Duricic R., 2010, "Determination of Processing Window for ADI Materials Alloyed with Copper", MJoM, Metallurgical and Materials Engineering, 16 (2), 91-102, 2010.
- Górny M., Angella G., Tyrała E., Kawalec M., Paź S., Kmita A., 2019, "Role of Austenitization Temperature on Structure Homogeneity and Transformation Kinetics in Austempered Ductile Iron", Metals and Materials International, 25, 956–965. https://doi.org/10.1007/s12540-019-00245-y
- Harding R. A., 2007, "The production, properties and automotive applications of austempered ductile iron", Kovove Mater. 45, 1–16.
- Jincheng L., Elliott R., 1999, "The influence of cast structure on the austempering of ductile iron", International Journal of Cast Metals Research, 11:5, 407-412, DOI: 10.1080/13640461.1999.11819308
- Keough J.R., Hayrynen K. L., 2000, "Automotive Applications of Austempered Ductile Iron (ADI): A Critical Review", Journal of Materials & Manufacturing, SAE Transactions, 109 (5), 344-354.
- Konca, E., Tur, K., Koç, E. 2017, "Effects of Alloying Elements (Mo, Ni, and Cu) on the Austemperability of GGG-60 Ductile Cast Iron", Metals, 7, 320.
- Ławrynowicz Z., Dymski S., 2007, "Carbon Concentration of Austenite in Austempered Ductile Iron (ADI)", Arhieves of Foundry Engineering, 7 (3), 93 – 98.
- Lee, S-J., Lee, Y-K., 2008, "Prediction of austenite grain growth during austenitization of low alloy steels", Materials and Design, 29 1840–1844, doi:10.1016/j.matdes.2008.03.009
- Lefevre J., Hayrynen K.L., 2013, "Austempered Materials for Powertrain Applications", Journal of Materials Engineering and Performance, 22 (7), 1914-1922. DOI: 10.1007/s11665-013-0557-4

- Li, X.; Wagner, J.N.; Stark, A.; Koos, R.; Landesberger, M.; Hofmann, M.; Fan, G.; Gan, W.; Petry, W., 2019, "Carbon Redistribution Process in Austempered Ductile Iron (ADI) During Heat Treatment— APT and Synchrotron Diffraction Study", Metals, 9, 789. https://doi.org/10.3390/met9070789
- Lin B.Y., Chen E.T., and Lei T.S., 1998, "The Effect of Segregation on the Austemper Transformation and Toughness of Ductile Irons", Journal of Materials Engineering and Performance, 7(3), 407-419.
- Öztürk E., Yıldırım M., 2019, "Östemperleme Sıcaklık ve Süresinin Östemperlenmiş Sünek Dökme Demirlerin Mikto Yapı ve Sertliğine Etkisi", Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(3), 604-611. https://doi.org/10.36306/konjes.613878
- Panneerselvam, S., Martis, C.J., Putatunda, S.K., Boileau, J.M., 2015, "An investigation on the stability of austenite in Austempered Ductile Cast Iron (ADI)", Materials Science and Engineering: A, 626, 237-246, https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.038
- Porter, D.A., Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, UK, 1992; p. 139.
- Radulovic B., Bosnjak B., Harding R., Pop-Tonev K., Asanovic V., 2000, "The Influence of Austenitising Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Low-Alloyed Ni-Mo-Cu Austempered Ductile Iron", Mater. Tehnol., 34 (5), 207-212.
- Rasband, W., ImageJ; U.S. National Institutes of Health: Bethesda, MD, USA, 1997-2016
- Rivera, G. L., Boeri, R. E., Sikora, J. A., 1995, "Revealing the solidification structure of nodular iron", Cast Metals, 8:1, 1-5, DOI: 10.1080/09534962.1995.11819186
- Schissler J. M., Saverna J., 1985, "The Effect of Segregation on the Formation of Austempered Ductile Iron", J. Heat Treating, 4 (2), 167-176.
- Sikora J., Boeri R., 1999, "Solid state transformations in ductile iron—influence of prior austenite matrix microstructure", International Journal of Cast Metals Research, 11:5, 395-400, DOI: 10.1080/13640461.1999.11819306
- Solntsev, L.A., Pavlyuchenko, A.A., Minyailo, T.L. et al., 1977, Effect of alloying on austenite grain size of magnesium cast iron, Met Sci Heat Treat 19, 316–317. https://doi.org/10.1007/BF00700821
- Voigt R. C., Loper C. R., 1984, "Austempered Ductile Iron Process Control and Quality Assurance", J. Heat Treating, 3 (4), 291-309.