

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1'3:539.89:539.422.52

СТРУКТУРА И УПРОЧНЕНИЕ СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА СТАЛЬ/МЕДЬ/СТАЛЬ ПОСЛЕ СОВМЕСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2019 г. С. О. Рогачев^а, *, Р. В. Сундеев^б, Д. А. Козлов^а, Д. В. Халидова^а

^аНациональный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049 Россия, Москва, Ленинский пр., 4

^бМосковский технологический университет (МИРЭА),
107996 Россия, Москва, ул. Стромынка, 20

*e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

После доработки 13.08.2018 г.

Изучено влияние деформации методом кручения под высоким давлением (КВД) на структуру и упрочнение трехслойного гибридного материала сталь/медь/сталь и его компонентов. В результате КВД трехслойной заготовки сталь/медь/сталь формируется прочная преимущественно гладкая граница раздела между слоями и повышается их прочность, однако не достигаются предельно возможные значения микротвердости в наружных стальных слоях гибрида как результат отсутствия в них развитой ультрамелкозернистой структуры.

Ключевые слова: кручение под высоким давлением, металлические слоистые гибриды, медь, сталь, микроструктура, упрочнение

DOI: 10.1134/S0015323019020165

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к объемным металлическим материалам с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой обусловлен тем, что их свойства существенно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов [1]. Обычно получение нано- и субмикроструктур в металлических материалах формирует уникальный комплекс механических и функциональных свойств [2]. Такие структуры могут быть сформированы при сверхбольших пластических (мегапластических) деформациях с использованием методов равноканального углового прессования, равноканальной угловой экструзии, винтовой экструзии, мультиосевой деформации, кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КВД), аккумулируемой прокатки с соединением или их модификаций [1, 3–7]. Обычно эти методы используют для получения УМЗ-структуры в сплошных заготовках. В тоже время мегапластическая деформация может одновременно являться способом сцепления разнородных металлических материалов, т.е. использоваться для создания композитов и гибридов с одновременным получением в их компонентах УМЗ-структуры [8–11].

Хотя мегапластическая деформация позволяет создавать новые многофункциональные материа-

лы с высокими прочностными характеристиками, которые имеют перспективы дальнейшего практического применения, в работах отмечают технологические трудности при деформировании ряда материалов. Эта проблема особенно актуальна в случае совместной мегапластической деформации, когда одновременно деформируются разнородные металлы, существенно отличающиеся по механическим свойствам. Поведение разнородных металлов в условиях совместной мегапластической деформации требует систематического изучения.

Например, одними из наиболее распространенных являются слоистые композиты железо + медь или сталь + медь, ввиду особого комплекса свойств, сочетающего электро- и теплопроводность с высокой прочностью и коррозионной стойкостью [12, 13]. Наиболее освоено изготовление таких композитов методами пакетной или аккумулируемой прокатки [10, 14]. Представляет интерес использовать метод КВД для получения таких материалов, так как он позволяет достигать экстремально высоких степеней деформации, что является необходимым условием получения нанокристаллических структур [15].

Задача работы — исследование влияния больших деформаций методом кручения под высоким

Таблица 1. Химический состав стали 08X17T

Массовая доля легирующих элементов, вес. %							
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Ti
0.06	0.43	0.52	0.46	0.01	0.03	16.6	0.32

давлением на структуру и упрочнение трехслойного гибридного материала сталь/медь/сталь и его компонентов.

МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения трехслойного гибридного материала методом кручения под высоким давлением использовали плоские образцы стали 08X17T и чистой меди марки М0 (99.97% Cu). Химический состав стали приведен в табл. 1.

Исходные плоские образцы диаметром 8 мм вырезали методом электроэрозионной резки из листа стали толщиной 0.5 мм (в отожженном состоянии) с размером зерна 25 ± 4 мкм и прутка меди диаметром 20 мм (в холоднодеформированном состоянии) с размером зерна 188 ± 11 мкм. Микротвердость стали и меди в исходном состоянии составила 180 ± 5 HV и 124 ± 1 HV соответственно.

Перед КВД собирали трехслойную заготовку: нижний стальной слой толщиной 0.3 мм, средний слой из меди толщиной 0.2 мм и верхний стальной слой толщиной 0.5 мм. КВД трехслойной заготовки проводили в “лунке” глубиной 0.5 мм и диаметром 8 мм, расположенной в нижней вращающейся наковальне, при комнатной температуре, квазигидростатическом давлении $P = 6$ ГПа и числе оборотов $N = 5$.

Дополнительно для сравнения подвергали деформации методом КВД образцы чистой меди М0 и стали 08X17T диаметром 8 мм и толщиной 1 мм с числом оборотов $N = 5$ и $N = 0$ (т.е. с приложением только давления, без поворота наковальни).

Для приготовления продольного шлифа дискообразные образцы после КВД стачивали с нижней стороны на глубину около 50 мкм. Далее поверхность подвергали механической шлифовке и полировке. Для приготовления поперечного шлифа выполняли запрессовку разрезанных вдоль диаметра фрагментов образцов в специальную смесь эпоксидной смолы.

Измерение микротвердости образцов гибрида и его компонентов проводили с целью оценки упрочнения материала в ходе КВД. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера-микроскопа Micromet 5101 при нагрузке 50 г. Анализировали распределения значений микротвердости по толщине образца гибридного материала после КВД (на поперечном шлифе). Измерения

микротвердости осуществляли с шагом 0.5 мм в направлении от края образца к его центру и с шагом 50 мкм в направлении от нижней поверхности образца к верхней. Дополнительно измеряли микротвердость по двум взаимно-перпендикулярным диаметрам образцов (на полированной нижней поверхности) с шагом 0.5 мм. На каждую анализируемую точку делали по 3 отпечатка индентора с расчетом среднего арифметического значения микротвердости и среднеквадратичного отклонения.

Анализ структуры на поперечных шлифах образцов гибрида проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6610LV (JEOL) в отраженных электронах.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры отдельных слоев гибрида и его компонентов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL). Для подготовки фольг фрагмент дискообразного КВД-образца механическим шлифованием утоняли до толщины ~ 100 мкм. Затем из области, соответствующей середине радиуса образца, вырезали диски диаметром 3 мм и далее их утоняли с помощью струйной электрополировки на приборе Struers Lectropol-5. Пробоподготовку фольг из медного слоя гибрида проводили методом фокусированного ионного пучка на сканирующем ионном микроскопе Strata 201 SIMSmapIIIxP с помощью галлиевого жидкометаллической ионной пушки по методике, описанной в работе [16]. Данный способ был выбран по причине малой толщины медного слоя и невозможностью получения из него фольги механическим способом.

Рентгеновский структурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М с использованием излучения $\text{CoK}\alpha$ в интервале углов 2θ от 40° до 115° с экспозицией в каждой точке 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макроструктура гибрида после КВД. Совместная деформация исходной трехслойной заготовки “сталь/медь/сталь” методом КВД привела к прочному соединению стальных и медного слоев с формированием преимущественно гладкой границы раздела между слоями (рис. 1). В работах последних лет отмечается, что когда деформации методом КВД подвергается образец, состоящий из слоев различных металлов, может происходить перемешивание слоев, а также формирование так называемых “вихревых” структур, предположительно из-за наличия градиентов деформаций (градиентов скорости сдвига) и разницы скоростей пластического течения слоев [8, 11]. В нашем случае деформационные вихри наблюдались только в единичных областях на границе раздела

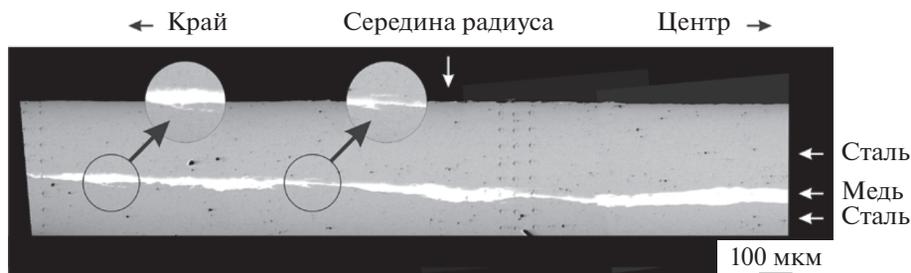


Рис. 1. Поперечное сечение гибрида “сталь/медь/сталь” после КВД (СЭМ в отраженных электронах).

сталь/медь (см. увеличенные фрагменты на рис. 1). Толщина медного слоя гибрида после КВД уменьшилась до ~ 30 мкм, т.е. на 85% (в локальных областях образца медный слой утонился до 3–10 мкм). Толщина стальных слоев уменьшилась на 45–55%. Такое сильное утонение медного слоя свидетельствует о том, что большая часть меди ушла в облой, и таким образом медный слой деформировался в т.ч. по схеме радиальной раздачи.

Упрочнение гибрида и его компонентов после КВД. На рис. 2а показаны графики распределения микротвердости по поверхности медного образца в исходном состоянии и после приложения квазигидростатического давления 6 ГПа, а также после КВД с числом оборотов $N = 5$. КВД привело к повышению значений микротвердости меди с 124 до 180–210 HV , т.е. в 1.4–1.7 раз. Приложение только квазигидростатического давления без сдвиговой деформации привело к повышению значений микротвердости меди с 124 до 140–160 HV , что в 1.2–1.4 раза меньше значений микротвердости меди после КВД. В центре медного образца после КВД микротвердость ниже, чем на краях, и ее значения соответствуют микротвердости медного образца после приложения квазигидростатического давления без поворота наковальни, что свидетельствует об отсутствии сдвиговой деформации в центре образца, подвергнутого КВД.

На рис. 2б приведены графики распределения микротвердости по поверхности образца из стали 08Х17Т в исходном состоянии, после приложения квазигидростатического давления 6 ГПа, а также после КВД с числом оборотов $N = 5$. КВД привело к повышению значений микротвердости стального образца с 180 до 600 HV , т.е. более чем в 3 раза. Неоднородности распределения значений микротвердости по поверхности образца обнаружено не было: значения на краю образца соответствуют значениям в центре образца, что свидетельствует о хорошей проработке микроструктуры образца в ходе КВД. Приложение только квазигидростатического давления в отсутствие сдвиговой деформации привело к повышению значений микротвердости стали с 180 до 255–280 HV , что в 2.1–

2.3 раза меньше значений микротвердости образца стали, подвергнутого КВД.

Таким образом, относительный вклад КВД в повышение значений микротвердости по сравнению с приложением давления для образца стали 08Х17Т существенно больше, чем для образца ме-

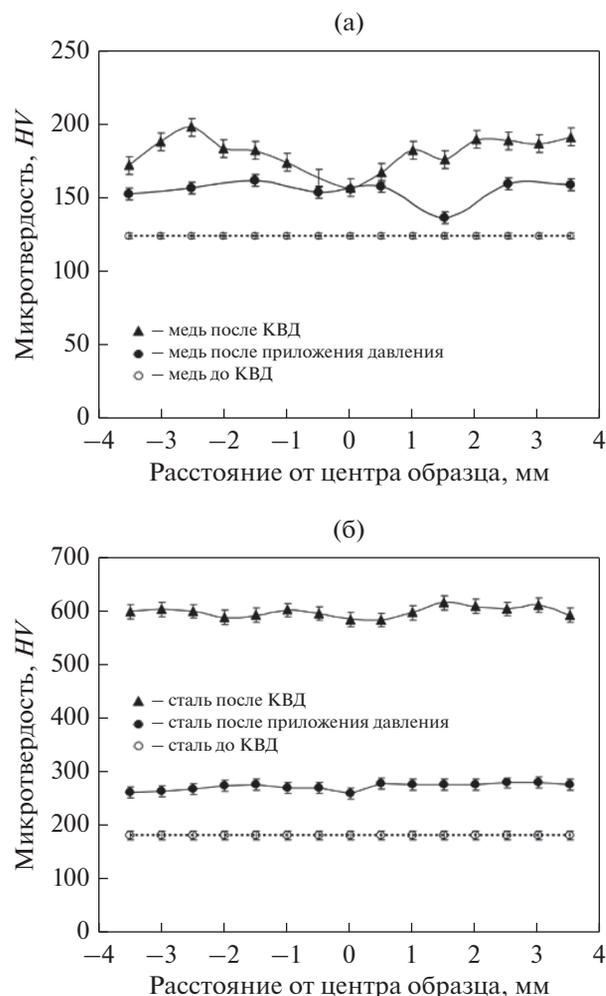


Рис. 2. Распределение микротвердости по поверхности медного (а) и стального (б) образца в исходном состоянии, после приложения давления 6 ГПа и после КВД.

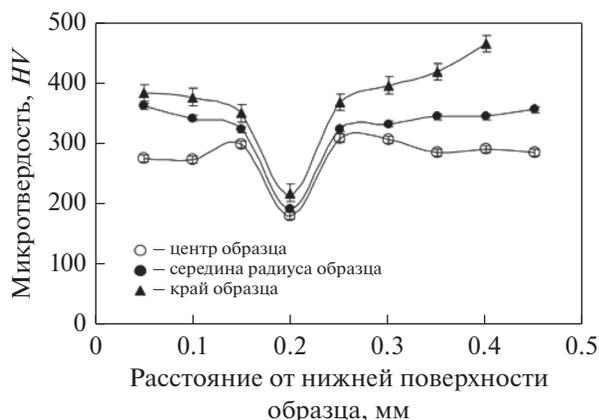


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине трехслойного гибрида сталь/медь/сталь после КВД.

ди М0, что связано с различными механизмами структурообразования в меди и стали 08Х17Т в ходе КВД при комнатной температуре и ранее подробно исследовалось в ряде работ [17, 18].

Микротвердость медного слоя гибридного материала “сталь/медь/сталь” после КВД с числом оборотов $N = 5$ повысилась с 124 до 190–210 НВ, что близко к значениям микротвердости, достигнутой на образцах меди М0 после КВД по аналогичному режиму (комнатная температура, давление 6 ГПа, число оборотов $N = 5$) (ср. рис. 3 и 2а). Существенной разницы в значениях микротвердости медного слоя на краях и в центре гибридного образца не наблюдалось. Микротвердость стальных слоев повысилась с 180 до 320–350 НВ (на середине радиуса образца). Эти значения микротвердости в 1,7–1,9 раз ниже, чем значения микротвердости, достигнутые на образцах такой же стали после КВД по аналогичному режиму (комнатная температура, давление 6 ГПа, число оборотов $N = 5$), но существенно выше, чем значения микротвердости, полученные после приложения давления (без вращения) (ср. рис. 3 и 2б). При этом наблюдается тенденция к увеличению значений микротвердости стальных слоев при удалении от центра гибридного образца к его краям.

Таким образом, при использовании меди в качестве материала для среднего слоя гибрида формируется преимущественно гладкая граница раздела между слоями и повышается их прочность в результате КВД, однако не достигаются предельно возможные значения микротвердости в наружных стальных слоях гибрида.

Микроструктура гибрида и его компонентов после КВД. Для понимания причины повышения твердости исследуемых материалов после КВД была изучена их микроструктура методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, деформация методом КВД образцов меди привела к формированию субмикроструктуры с большим количеством равноосных зерен с преимущественным размером 160–320 нм (что может быть следствием процесса динамической рекристаллизации) и большой плотностью дефектов. Присутствуют зерна размером менее 100 нм и более 400 нм. Наибольший размер зерен достигает 640 нм. Анализ микроструктуры позволяет судить о преимущественно большеугловой разориентировке границ структурных элементов, т.е. о формировании зеренной структуры, по наличию множественных точечных рефлексов на кольцевой электронограмме, а также по контрасту на темнопольном изображении (рис. 4а–4в). Однако на электронограмме некоторые рефлексы имеют азимутальное размытие, что говорит также о наличии структурных элементов с малоугловыми разориентировками. На изображениях микроструктуры многие границы зерен видны отчетливо, но они, как правило, искривлены. Вместе с тем присутствуют слабо различимые границы. Дифракционный контраст в зернах неоднороден, что может указывать на повышенный уровень внутренних напряжений. Такой контраст присутствует как в зернах, содержащих дислокации, так и бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются преимущественно границы зерен [1].

Деформация методом КВД образцов стали 08Х17Т привела к формированию преимущественно нанокристаллической структуры со средним размером структурных элементов (зерен, субзерен, фрагментов) 90 нм и большой плотностью дефектов (рис. 4г–4е). Минимальный размер структурных элементов (поперечный размер) составил 40 нм, максимальный – 160 нм.

Таким образом, существенное измельчение зеренной структуры в результате КВД (почти на 3 порядка в медном образце и более чем на 2 порядка в стальном образце), повышение плотности дефектов и увеличение протяженности неравновесных границ приводит к повышению значений микротвердости материала, что согласуется с более ранними работами [17, 19]. При этом большее (по сравнению с исходным состоянием) повышение микротвердости при КВД характерно для стали 08Х17Т, чем для меди М0, из-за большего измельчения зеренной структуры в стали, а также из-за большей склонности стали к накоплению дефектов в процессе деформации при комнатной температуре.

Приложение только квазигидростатического давления 6 ГПа (без вращения) привело к формированию в образцах меди и стали деформированной структуры с высокой плотностью дислока-

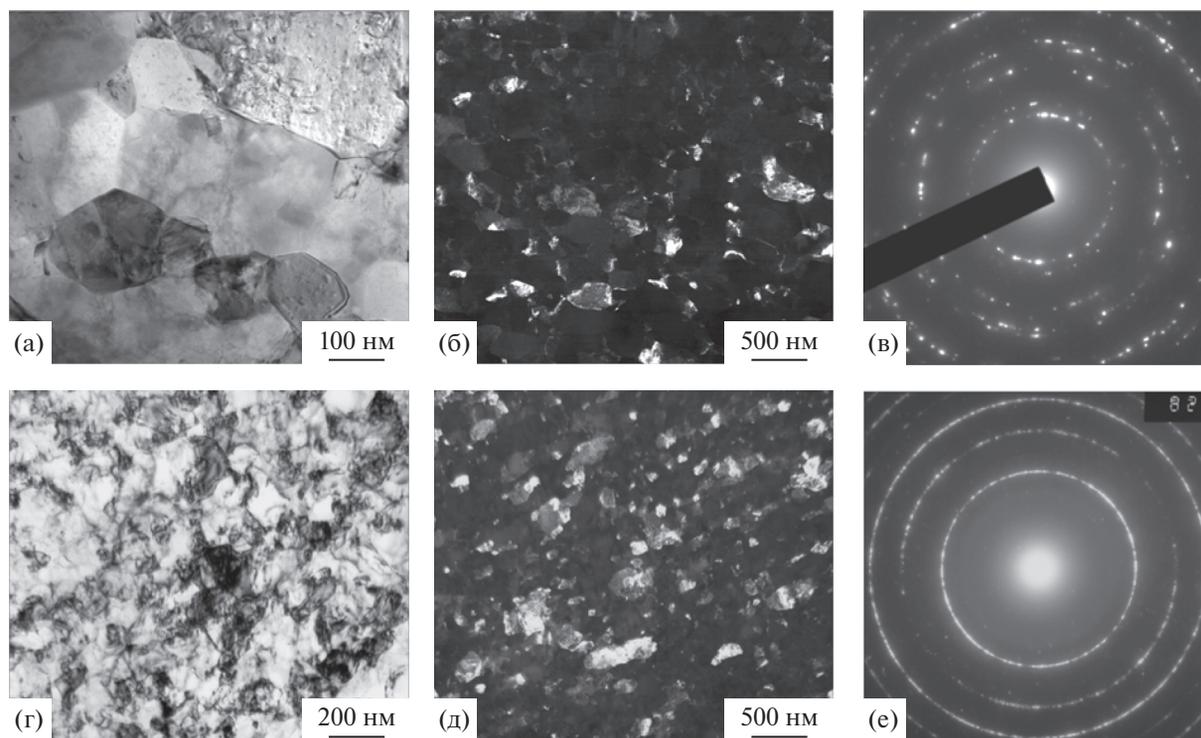


Рис. 4. Микроструктура меди М0 (а–в) и стали 08Х17Т (г–е) после КВД, ПЭМ (а, г – светлопольные изображения; б, д – темнопольные изображения; в, е – электронограммы).

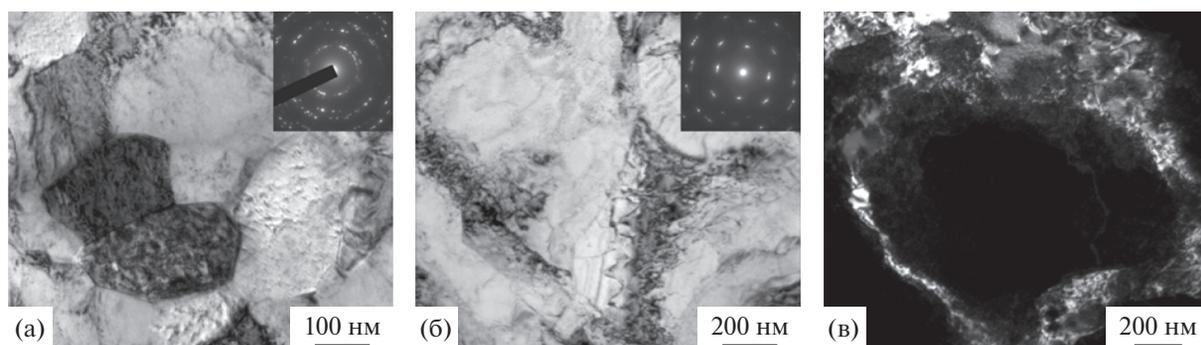


Рис. 5. Микроструктура слоев гибрида после КВД: а – медный слой; б, в – стальной слой, ПЭМ (а, б – светлопольные изображения; в – темнопольное изображение).

ций. При этом формирование такой структуры в медном образце приводит к более существенному относительному упрочнению, чем в случае стального образца.

Микроструктура среднего (медного) слоя гибрида “сталь/медь/сталь” после КВД качественно и количественно подобна микроструктуре медного образца после КВД (рис. 5а). Преобладающий размер зерен 140–280 нм, но присутствуют зерна размером менее 100 и более 400 нм. Наибольший размер зерен достигает 560 нм.

В стальных слоях гибрида в результате КВД сформировалась сильно деформированная струк-

тура ячеистого типа с малоугловыми разориентировками и большой плотностью дефектов на границах ячеек (рис. 5б, 5в). Средний размер ячеек составил 680 нм. Подобная структура ячеистого типа ранее наблюдалась при малых степенях деформации КВД (при числе оборотов от 1/4 до 1/2) образцов чистого железа или низкоуглеродистых сталей с ОЦК-решеткой на базе α -твердого раствора [1]. Таким образом, формирование такой структуры в стальных слоях гибрида “сталь/медь/сталь” свидетельствует о затруднении в них сдвиговой деформации при КВД из-за наличия между ними мягкой медной прослойки (т.е. накопленная в

Таблица 2. Значения уширения дифракционных линий гибрида сталь/медь/сталь и его компонентов

Материал	2θ	Исходное состояние	КВД, $N = 0$	КВД, $N = 5$
Медный образец	49°–51°	0.308°	0.344°	0.341°
Стальной образец	98°–101°	0.445°	0.707°	1.154°
Верхний стальной слой гибридного материала	98°–101°	0.445°	–	0.855°
Медный (средний) слой гибридного материала	49°–51°	0.308°	–	0.333°
Нижний стальной слой гибридного материала	98°–101°	0.445°	–	0.827°

стальных слоях сдвиговая деформация после 5 оборотов КВД эквивалентна сдвиговой деформации после 1/4–1/2 оборота).

Был проведен анализ структуры компонентов гибрида и его отдельных слоев (стальных и медного) методом рентгеновской дифрактометрии с расчетом уширений дифракционных линий. Уширение дифракционных линий в данном случае может быть связано как с повышением плотности дислокаций в структуре деформированного материала, так и с измельчением зеренной структуры. Поэтому результаты анализа структуры методом рентгеновской дифрактометрии были сопоставлены с результатами анализа микроструктуры и измерения микротвердости.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения уширений дифракционных линий для образцов стали 08X17T, меди и слоев гибрида “сталь/медь/сталь” в исходном состоянии и после различной деформационной обработки.

Приложение только квазигидростатического давления к образцам меди приводит к небольшому уширению линий на дифрактограмме. В частности ширина линии (111) меди после приложения давления увеличилась только на ~12%. При этом ширина линии почти не изменяется при дальнейшей обработке образца меди методом КВД.

В случае стального образца приложение квазигидростатического давления приводит к существенному уширению дифракционных линий. В частности ширина линии (211) α -Fe после приложения давления увеличилась в 1.6 раза. КВД стального образца приводит к дополнительному уширению дифракционных линий (в 1.6 раза).

Уширения дифракционных линий медного слоя гибридного материала “сталь/медь/сталь” и медного образца после КВД близки. Уширения дифракционных линий стальных слоев гибридного материала “сталь/медь/сталь” после КВД меньше, чем в случае стального образца после КВД (в ~1.4 раза), но больше, чем в случае стального образца после приложения давления (в ~1.2 раза).

Таким образом, уширения рентгеновских линий меди и стали хорошо коррелируют с изменением структуры и микротвердости.

ВЫВОДЫ

1. Методом деформации кручением под высоким давлением (КВД) получен гибридный материал “сталь/медь/сталь” с преимущественно гладкой границей раздела между слоями.

2. В медном слое гибрида в результате КВД формируется субмикроструктурная структура с преимущественно большеугловыми разориентировками и преобладающим размером зерен 140–280 нм. В стальных слоях гибрида сформировалась сильно деформированная структура ячеистого типа с малоугловыми разориентировками. Формирование такой структуры свидетельствует о затруднении в стальных слоях сдвиговой деформации из-за наличия между ними мягкой медной прослойки.

3. В результате КВД существенно повышается прочность слоев гибридного материала, однако не достигаются предельно возможные значения микротвердости в наружных стальных слоях гибрида как результат отсутствия в них развитой ультрамелкозернистой структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (№ МК-6239.2018.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New Jersey, Canada. John Wiley & Sons, Inc., 2014. 470 p.
2. Valiev R.Z., Zhetbauer M.J., Estrin Y.S., Hoepfel H.W., Ivanisenko Y., Hahn H., Wilde G., Roven H.J., Sauvage X., Langdon T.G. The innovation potential of bulk nanostructured materials // Adv. Eng. Mater. 2007. V. 9. P. 527–533.
3. Столяров В.В., Бейгельзимер Я.Е., Орлов Д.В., Валиев Р.З. Измельчение микроструктуры и механические свойства титана, подвергнутого винтовой экструзии и последующей прокатке // ФММ. 2005. Т. 99. № 2. С. 92–99.
4. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zhetbauer M.J., Zhu Y.T. Fundamentals of superior properties in Bulk NanoSPD materials // Materials Research Letters. 2016. V. 4. P. 1–21.
5. Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Пулюгин В.П., Толмачев Т.П. Структура алюминиевого сплава АМц после кручения под высоким давлени-

- нием в жидком азоте // ФММ. 2013. Т. 114. № 8. С. 725–730.
6. *Nikulin S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B., Gorshenkov M.V., Kopylov V.I., Dobatkin S.V.* Resistance of alloy Zr–2.5% Nb with ultrafine-grain structure to stress corrosion cracking // *Metal Sci. Heat Treatment*. 2012. V. 54. P. 407–413.
 7. *Estrin Y., Vinogradov A.* Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 782–817.
 8. *Rogachev S.O., Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Khatkevich V.M., Nechaykina T.A., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V.* Multilayer “steel/vanadium alloy/steel” hybrid material obtained by high-pressure torsion at different temperatures // *Metal. Mater. Trans. A*. 2017. V. 48. P. 6091–6101.
 9. *Beygelzimer Y., Estrin Y., Kulagin R.* Synthesis of hybrid materials by severe plastic deformation: A New Paradigm of SPD Processing // *Advanced engineering materials*. 2015. V. 17. P. 1853–1861.
 10. *Huang B., Ishihara K., Shingu P.* Bulk nano-scale Fe/Cu multilayers produced by repeated pressing-rolling and their magnetoresistance // *J. Mater. Sci. Letters*. 2000. V. 19. P. 1763–1765.
 11. *Kulagin R., Beygelzimer Y., Ivanisenko Yu., Mazilkin A., Straumal B., Hahn H.* Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion // *Mater. Letters*. 2018. V. 222. P. 172–175.
 12. *Leedy K.D., Stubbins J.F.* Copper alloy–stainless steel bonded laminates for fusion reactor applications: tensile strength and microstructure // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V. 297. P. 10–18.
 13. *Leedy K.D., Stubbins J.F.* Copper alloy–stainless steel bonded laminates for fusion reactor applications: crack growth and fatigue // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V. 297. P. 19–25.
 14. *Yang Y., Wang D., Lin J., Khan D.F., Lin G., Ma J.* Evolution of structure and fabrication of Cu/Fe multilayered composites by a repeated diffusion-rolling procedure // *Mater. Design*. 2015. V. 85. P. 635–639.
 15. *Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications // *Progress in Mater. Sci*. 2008. V. 53. P. 893–979.
 16. *Nikulin S.A., Pansyrnyi V.I., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Khlebova N.E., Nechaikina T.A., Khatkevich V.M.* Possibilities of scanning and transmission electron microscopy for comparative analysis of the microstructure of in situ nanocomposite high-strength conductors based on a copper matrix and bcc-metals // *Metal Sci. Heat Treatment*. 2016. V. 58. P. 209–213.
 17. *Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Романова М.Ю., Воронова Л.М.* Динамическая рекристаллизация в меди, деформированной сдвигом под давлением // ФММ. 2004. Т. 98. № 6. С. 98–107.
 18. *Дегтярев М.В.* Стадийность эволюции структуры железа и конструкционных сталей при сдвиге под давлением // ФММ. 2005. Т. 99. № 6. С. 47–60.
 19. *Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Воронова Л.М.* Влияние давления на эволюцию структуры меди при большой пластической деформации. // ФММ. 2010. Т. 109. № 2. С. 216–224.