

氢在 Gasar 工艺常用纯金属中的溶解度*

张华伟 李言祥 刘源

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 对于氢在纯金属中的溶解度, 文献中的大量数据存在分散性, 不便选用. 本文搜集到了大量氢在 Gasar 工艺常用的五种纯金属 Al, Mg, Cu, Ni 和 Fe 中的溶解度数据及其经验公式, 按照 $\lg[H] = -A/T + B + 0.5\lg(p_{H_2}/101325)$ 统一形式与单位后, 考虑其溶解度常数 A 和 B 的波动, 选择溶解度比较接近的数据, 对其 A 和 B 值求平均, 得到了新的溶解度计算公式, 作为 Gasar 试样气孔率预测、浓度场计算、气孔生长数值模拟及多元合金中气体溶解度计算等工作的基础.

关键词 溶解度, 氢气, 多孔金属, 藕状结构, Gasar

中图法分类号 TG14, TG11

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)02-0113-06

HYDROGEN SOLUBILITY IN PURE METALS FOR GASAR PROCESS

ZHANG Huawei, LI Yanxiang, LIU Yuan

Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: LI Yanxiang, professor, Tel: (010)62773640, E-mail: yanxiang@tsinghua.edu.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2004CCA05100) and National Natural Science Foundation of China (No.50674061)

Manuscript received 2006-08-01

ABSTRACT Many data on hydrogen solubility in pure metals usually used in Gasar process, such as Al, Mg, Cu, Ni and Fe, have been compiled. All data were transformed into the same form as $\lg[H] = -A/T + B + 0.5\lg(p_{H_2}/101325)$, and good results for calculating solubility have been gained by averaging the values of solubility constant A and B respectively.

KEY WORDS solubility, hydrogen, porous metal, lotus-type structure, Gasar

通过金属 / 气体共晶定向凝固制备长圆柱定向排列孔的规则多孔金属的方法, 因其允许对气孔方向、气孔尺寸和孔隙率的有效控制, 而吸引了广泛的关注. 该方法被称为“Gasar”工艺, 由它所制得的气孔沿凝固方向平行排列的多孔金属因形似藕根而常被称为“lotus-type porous metals”, 即藕状多孔金属. Gasar 工艺很重要的基础是利用了气体在金属液、固相中的较大溶解度差, 为此常选用氢气和纯金属. 因为相对于其它气体来说, 氢在金属液、固相中的溶解度绝对值和溶解度差值都较大, 凝固时过饱和的氢易于转变成气孔; 而纯金属凝固易于维持宏观平界面定向生长, 实现稳态或准稳态生长过程, 使金属固相和气相能够相互协同, 获得均匀的藕状多孔结构.

准确计算氢在纯金属的液相和固相中的溶解度, 是确定溶质平衡分配系数, 进行金属 / 气体共晶定向凝固浓度场计算和气孔生长相关数值模拟, 以及准确预测 Gasar 工艺所制得的规则多孔金属试样气孔率及气孔尺寸的前提, 也是由活度和元素相互作用系数进行多元合金中气体溶解度计算的基础. 关于金属中气体溶解度的测定方法有化学分析、真空萃取、光谱分析、同位素、第一气泡法等多种^[1]. 不同的研究者由于其采用的方法不同, 试样纯度、形状、尺寸、晶粒大小、缺陷、测定环境等不同, 所得到的结果之间波动较大; 即使选择其中比较接近的数据, 依然存在较大的分散性, 如图 1 所示的氢在 Al 中的溶解度 (图中数字代表不同的文献) 即为例证, 致使无法随意选用. 为此, 本文搜集了大量的实验结果及经验公式, 通过将各回归公式按 $\lg[H] = -A/T + B + 0.5\lg(p_{H_2}/101325)$ 统一形式和单位, 对其中的溶解度常数 A 和 B 分别求平均值, 得到了氢在 Gasar 工艺常用金属 Al, Mg, Cu, Ni 和 Fe 中的新的溶解度计算公式. 这种数据处理方式可减少随机误差, 当数据量增大后平均值趋向于真值.

* 国家重点基础研究发展计划项目 2004CCA05100 和国家自然科学基金项目 50674061 资助

收到初稿日期: 2006-08-01

作者简介: 张华伟, 男, 1980 年生, 博士生

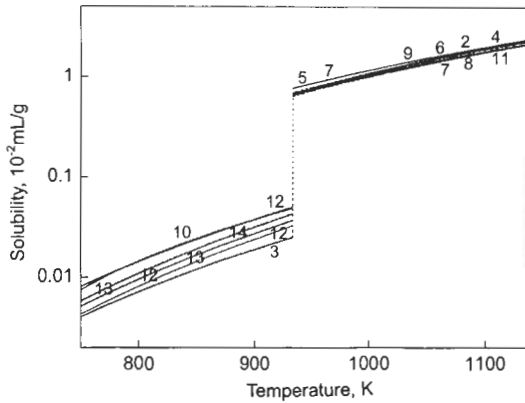


图 1 氢在纯 Al 中的溶解度随温度的变化

Fig.1 Solubility curves of hydrogen in pure Al, numbers corresponding to reference Nos

1 单位换算及数据处理方法

气体溶解度的单位常用的有：质量分数，%；质量分数， 10^{-6} ；100 g 金属中溶解的气体在标况 (101325 Pa, 273 K) 下的体积， 10^{-2} mL/g；气体与金属的原子比，mol/mol；原子分数，% 和摩尔浓度，mol/mL 等。为了比较的方便，本文将各种溶解度单位全部换算为 10^{-2} mL/g，同时将温度单位换算为 K，气压单位换算为 Pa。单位换算过程中所用到的物理量列于表 1 中。

表 1 氢和几种常用纯金属的摩尔质量、密度及其熔点 [2]
Table 1 Mole mass, density and melting temperature of hydrogen and several pure metals [2]

Element	Mole mass	Density ρ	Melting temperature
	g/mol	g/cm ³ (293 K)	T_m , K
H	1.0079	-	-
Al	26.9815	2.70	933
Mg	24.305	1.74	923
Cu	63.546	8.96	1356
Ni	58.71	8.90	1726
Fe	55.847	7.86	1809

为了便于对溶解度计算公式进行筛选，根据 Arrhenius 方程和 Sieverts 定律，将文献中给出的溶解度公式全部转换为

$$\lg\left(\frac{[H]}{[H]^\circ}\right) = \frac{-A}{T/T^\circ} + B + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right) \quad (1)$$

式中， A, B 为无单位的溶解度常数，温度 T 的单位为 K，氢气压力 p_{H_2} 的单位为 Pa，氢的溶解度 $[H]$ 的单位为 10^{-2} mL/g，标准温度 $T^\circ=1$ K，标准压力 $p^\circ=101325$ Pa，标准溶解度 $[H]^\circ=1 \times 10^{-2}$ mL/g (在 273 K 和 101325 Pa 下)。式 (1) 常常简写成如下形式：

$$\lg[H] = \frac{-A}{T} + B + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (2)$$

式中的各物理量只要按式 (1) 的单位代入即可。

此外，以下叙述中将出现的下标 L, S 分别指金属液相和金属固相， $[H_L], [H_S]$ 分别表示氢在金属液相和固相中的溶解度，AV, SD, RSD 分别表示平均值 (average value)、标准偏差 (standard deviation) 和相对标准偏差 (relative standard deviation)。

2 氢在 Al 中的溶解度

将氢在纯 Al 中的溶解度常数 A 和 B 汇总示于表 2 中。

对 A 和 B 分别求平均值和偏差，得到 H 在 Al 中溶解度公式如下：

$$\lg[H_{L,Al}] = \frac{-2675}{T} + 2.713 + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (3)$$

$$\lg[H_{S,Al}] = \frac{-3250}{T} + 2.077 + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (4)$$

表 2 氢在纯 Al 中的溶解度常数
Table 2 Constants for calculating hydrogen solubility in pure Al

	Reference	Constant A	Constant B
Liquid Al	[2]	2760	2.797
	[4]	2692	2.726
	[5]	2550	2.62
	[6]	2760	2.799
	[7]	2700	2.720
	[8]	2585	2.620
	[8]	2550	2.62
	[9]	2760	2.796
	[11]	2716	2.720
	AV	2675	2.713
	Solid Al	SD	89
RSD		3.3%	2.8%
[3]		3042	1.661
[10]		3255	2.202
[12]		3040	1.961
[12]		3301	2.110
[12]		3390	2.150
[13]		3340	2.215
[13]		3288	2.093
[14]		3340	2.220
AV		3250	2.077
SD	135	0.188	
RSD	4.2%	9.1%	

3 氢在 Mg 中的溶解度

将氢在纯 Mg 中的溶解度常数 A 和 B 汇总示于表 3 中。

对 A 和 B 分别求平均值和偏差，得到 H 在 Mg 中溶解度公式如下：

$$\lg[H_{L,Mg}] = \frac{-1100}{T} + 2.848 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (5)$$

$$\lg[H_{S,Mg}] = \frac{-961}{T} + 2.487 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (6)$$

4 氢在 Cu 中的溶解度

将氢在纯 Cu 中的溶解度常数 A 和 B 汇总示于表 4 中。

对 A 和 B 分别求平均值和偏差，得到 H 在 Cu 中溶解度公式如下：

$$\lg[H_{L,Cu}] = \frac{-2325}{T} + 2.442 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (7)$$

$$\lg[H_{S,Cu}] = \frac{-2640}{T} + 2.223 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (8)$$

5 氢在 Ni 中的溶解度

将氢在纯 Ni 中的溶解度常数 A 和 B 汇总示于表 5 中。

对 A 和 B 分别求平均值和偏差，得到 H 在 Ni 中溶解度公式如下：

$$\lg[H_{L,Ni}] = \frac{-1126}{T} + 2.266 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (9)$$

表 3 氢在纯 Mg 中的溶解度常数

Table 3 Constants for calculating hydrogen solubility in pure Mg

	Reference	Constant A	Constant B
Liquid Mg	[1]	680	2.405
	[3]	1546	3.300
	[11]	1320	3.038
	[15]	680	2.409
	[16]	716	2.424
	[17]	700	2.41
	[18]	1242	2.978
	[20]	1139	2.975
	[21]	1400	3.21
	[22]	1575	3.328
	AV	1100	2.848
	SD	372	0.394
	RSD	33.8%	13.8%
	Solid Mg	[3]	1008
[19]		606	1.868
[20]		1087	2.756
[21]		1100	2.69
[22]		1003	2.562
AV		961	2.487
SD		203	0.356
RSD		21.1%	14.3%

$$\lg[H_{S,Ni}] = \frac{-982}{T} + 1.796 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{p_{H_2}}{101325}\right) \quad (10)$$

6 氢在 Fe 中的溶解度

取 $T_{\delta \leftrightarrow \gamma} = 1665$ K, $T_{\gamma \leftrightarrow \alpha} = 1184$ K, 将氢在纯 Fe 中的溶解度常数 A 和 B 汇总示于表 6 中。

表 4 氢在纯 Cu 中的溶解度常数

Table 4 Constants for calculating hydrogen solubility in pure Cu

	Reference	Constant A	Constant B
Liquid Cu	[1]	2600	2.632
	[11]	2227	2.361
	[23]	2250	2.399
	[23]	2276	2.401
	[24]	2273	2.407
	[25]	2370	2.483
	[26]	2282	2.414
	AV	2325	2.442
	SD	129	0.091
	RSD	5.5%	3.7%
Solid Cu	[23]	2426	1.979
	[23]	2541	2.101
	[23]	3040	2.626
	[24]	2554	2.186
	AV	2640	2.223
	SD	273	0.282
	RSD	10.3%	12.7%

表 5 氢在纯 Ni 中的溶解度常数

Table 5 Constants for calculating hydrogen solubility in pure Ni

	Reference	Constant A	Constant B
Liquid Ni	[25]	1195	2.300
	[26]	1176	2.305
	[27]	1016	2.175
	[27]	1053	2.214
	[27]	1194	2.308
	[27]	1141	2.310
	[27]	1108	2.251
	AV	1126	2.266
	SD	71	0.054
	RSD	6.3%	2.4%
Solid Ni	[28]	1191	1.927
	[29]	918	1.779
	[30]	1166	1.821
	[31]	812	1.808
	[32]	825	1.644
	AV	982	1.796
	SD	184	0.102
	RSD	18.7%	5.7%

对 A 和 B 分别求平均值和偏差, 得到 H 在 Fe 中溶解度公式如下:

$$\lg[H_{L,Fe}] = \frac{-1741}{T} + 2.381 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{P_{H_2}}{101325}\right) \quad (11)$$

表 6 氢在纯 Fe 中的溶解度常数

Table 6 Constants for calculating hydrogen solubility in pure Fe

	Reference	Constant A	Constant B	
Liquid Fe	[3]	1810	2.415	
	[26]	1663	2.315	
	[33]	1600	2.335	
	[34]	1905	2.455	
	[35]	1670	2.366	
	[37]	1720	2.365	
	[40]	1820	2.414	
	AV	1741	2.381	
	SD	108	0.049	
	RSD	6.2%	2.1%	
Solid δ - Fe	[26]	1504	1.885	
	[34]	1418	1.677	
	[40]	1376	1.637	
	[42]	1316	1.637	
	[42]	1376	1.677	
	AV	1398	1.703	
	SD	70	0.104	
	RSD	5.0%	6.1%	
	Solid γ - Fe	[3]	1880	2.145
		[26]	1563	1.913
[33]		1410	1.865	
[34]		1182	1.677	
[38]		1920	2.16	
[39]		1881	2.069	
[40]		1411	1.834	
AV		1607	1.952	
SD		291	0.179	
RSD		18.1%	9.2%	
Solid α - Fe	[3]	1387	1.655	
	[34]	1418	1.677	
	[36]	1454	1.992	
	[38]	1167	1.374	
	[39]	1318	1.55	
	[40]	1376	1.637	
	[41]	1501	1.570	
	[42]	1316	1.637	
	[42]	1376	1.677	
	AV	1368	1.641	
SD	96	0.162		
RSD	7.0%	9.9%		

$$\lg[H_{S,\delta-Fe}] = \frac{-1398}{T} + 1.703 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{P_{H_2}}{101325}\right) \quad (12)$$

$$\lg[H_{S,\gamma-Fe}] = \frac{-1607}{T} + 1.952 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{P_{H_2}}{101325}\right) \quad (13)$$

$$\lg[H_{S,\alpha-Fe}] = \frac{-1368}{T} + 1.641 + \frac{1}{2} \lg\left(\frac{P_{H_2}}{101325}\right) \quad (14)$$

7 讨论

将以上得到的氢在 Al, Mg, Cu, Ni, Fe 中溶解度常数 A 和 B 的平均值及其偏差示于图 2 中, 并将根据以上所得公式绘制的溶解度与温度的关系曲线示于图 3 中. 从图 2 可以看出, 一般液相中溶解度数据的标准偏差要小于固相中溶解度数据的标准偏差, 也就是说液相中溶解度数据彼此之间较为接近, 这与液相中气体溶解度相对容易测量而固相中不容易测量的实际情况是吻合的. 此外, 从图 2 中 B 值分布可以看出, 液相中 B 值要高于固相中 B 值, 而 B 的大小决定了图 3 中溶解度曲线的高低位置, 因此这与气体在液相中溶解度要高于在固相中溶解度 (气体与金属不发生化合反应) 的规律是吻合的. 注意到 A 值的变化随着 $Al \rightarrow Cu \rightarrow Fe \rightarrow Ni \rightarrow Mg$ 减小, 而 A 的大小

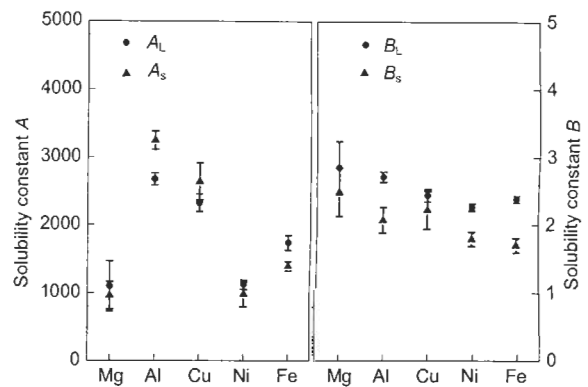


图 2 氢在 Al, Mg, Cu, Ni, Fe 中的溶解度常数及其偏差

Fig.2 Solubility constants A and B of hydrogen in Al, Mg, Cu, Ni and Fe

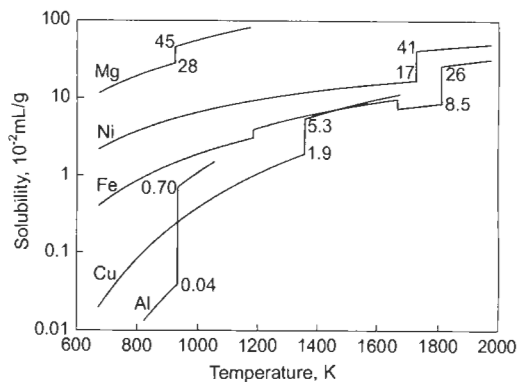


图 3 氢在 Al, Mg, Cu, Ni, Fe 中的溶解度与温度的关系

Fig.3 Solubility curves of hydrogen in Al, Mg, Cu, Ni and Fe

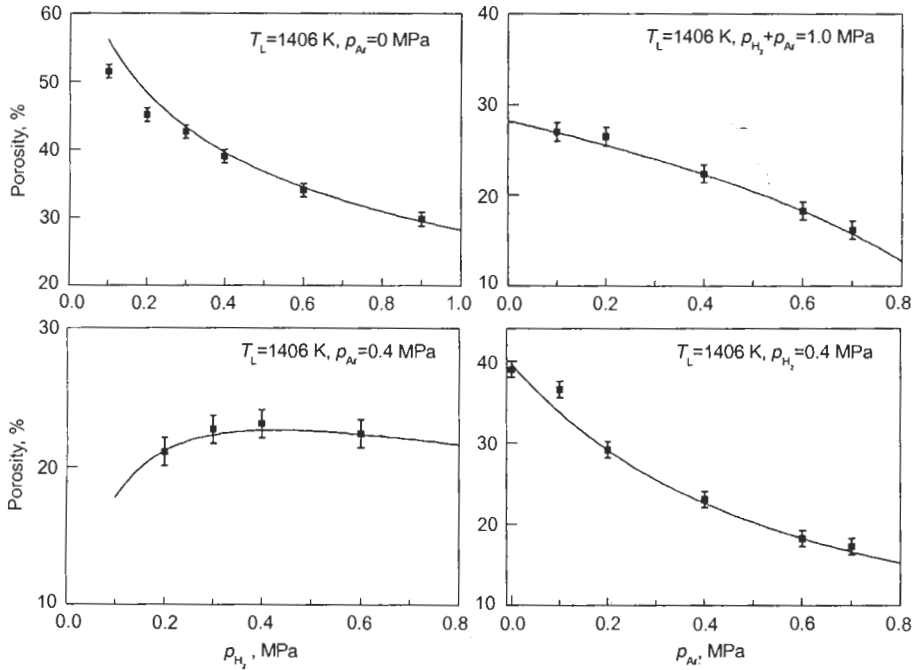


图 4 藕状多孔 Cu 气孔率预测值与实验点的比较

Fig.4 Comparisons between the predicted porosity values and the experimental points of Gasar Cu under different conditions

决定了图 3 中溶解度曲线的斜率, 说明氢溶解度的温度敏感性随着 Al→Cu→Fe→Ni→Mg 逐渐降低. 从图 3 中可以得到氢在 Al, Mg, Cu, Ni, Fe 中的溶质平衡分配系数分别为 0.057、0.52、0.36、0.41、0.33. 关于溶解度常数的相对标准偏差, 除 Mg 数据较分散外, 对于其它金属, 液相中 RSD 均在 7% 以内, 固相中 RSD 均在 20% 以内. 为了检验本文中给出的新的溶解度公式是否可用, 以 Cu 为例对藕状多孔试样气孔率进行了理论预测^[43], 并与实验测得的气孔率进行了对比, 如图 4 所示. 可以看出, 预测值与实验值吻合.

8 结论

通过将搜集到的大量氢在 Gasar 工艺常用纯金属 Al, Mg, Cu, Ni 和 Fe 中的溶解度计算公式统一形式和单位后, 针对每一种体系, 对其中的溶解度常数 A 和 B 分别求平均值, 获得了新的溶解度计算公式, 并给出了相应的置信区间. 以 Cu-H 体系为例, 用新的溶解度计算公式准确预测了藕状多孔 Cu 试样气孔率.

参考文献

[1] Чернега ДФ et al. Translated by Huang L Y, Yan M S. *Gas in Non-ferrous Metals and Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 126, 75, 65, 68 (Чернега ДФ等著. 黄良余, 严名山译. 有色金属及其合金中的气体. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 126, 75, 65, 68)

[2] Foundry Institute of Chinese Mechanical Engineering So-

ciety. *Foundry Handbook Vol.3 Non-ferrous Cast Alloys*. Beijing: China Machine Press, 1999: 2, 29 (中国机械工程学会铸造专业学会. 铸造手册, 第 3 卷: 铸造非铁合金. 北京: 机械工业出版社, 1999: 2, 29)

[3] Manchester F D. *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000: 4, 83, 46

[4] Anyalebechi P N. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 1209

[5] Dong R J. *Principles of Cast Alloy Melting*. Beijing: China Machine Press, 1991: 151 (董若璋. 铸造合金熔炼原理. 北京: 机械工业出版社, 1991: 151)

[6] Lu W H, Li L S, Huang L Y. *Cast Alloy & Melting*. Beijing: China Machine Press, 1996: 303, 306 (陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼. 北京: 机械工业出版社, 1996: 303, 306)

[7] Talbot D E J, Anyalebechi P N. *Mater Sci Technol J*, 1988; 4: 1

[8] Yin Z X. *Light Met*, 2006; (1): 53 (尹卓湘. 轻金属, 2006; (1): 53)

[9] Zhou J R. *Questions and Answers about Melting and Casting of Aluminium Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 55 (周家荣. 铝合金熔铸问答. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 55)

[10] Eichenauer W, Hattenbach K, Pebler A. *Z Metallkd*, 1961; 52: 682

[11] Lin R Y, Hoch M. *Metall Trans*, 1989; 20A: 1785

[12] Scully J R, Young G A Jr, Smith S W. *Mater Sci Forum*, 2000; 331-337: 1583

[13] Ichimura M, Sasajima Y, Imabayashi M. *Mater Trans, JIM*, 1991; 32: 1109

- [14] Ichimura M, Katsuta H, Sasajima Y, Imabayashi M. *J Phys Chem Solids*, 1988; 49(10): 1259
- [15] Zhang C F, Gong J S, Huang X R, Wang K G. *Purification & Modification of Liquid Metals*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1989: 60
(张承甫, 龚建森, 黄杏蓉, 王凯歌. 液态金属的净化与变质. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 60)
- [16] Fromm E, Gebhardt E. *Gase und Kohlenstoff in Metallen. (Gas and Carbon in Metals)*. Berlin: Springer-Verlag, 1976
- [17] Shapovalov V I, Semik A P, Timchenko A G. *Russia Metallurgy*. 1993; (3): 25
- [18] Øvrelid E, Fløistand G B, Rosenqvist T, Bakke P, Engh T A. *Scand J Metall*, 1998; 27(3): 133
- [19] Nishimura C, Komaki M, Amano M. *J Alloy Comps*, 1999; 293(1): 329
- [20] Bakke P, Lauritzen J L, Engh T A, Oymo D. *Light Metals*. New Orleans, Louisiana, 1991: 1015
- [21] Huang Y C, Watanabe T, Komatsu R. In: Saito T ed, *Proc 4th Int Conf Vacuum Metall*, Tokyo, Japan: The Iron and Steel Institute of Japan, 1974: 176
- [22] San-Martin A, Manchester F D. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1987; 8(5): 431
- [23] Verbetsky V N, Mitrokhin S V. In: Lewis F A, Aladjem A eds, *Diffusion and Defect Data, Part B: Solid State Phenomena*, (Vol.73-75) Switzerland: Scitec Publications Ltd, 2000: 503
- [24] Yamamura S, Shiota H, Murakami K. *Mater Sci Eng*, 2001; A318: 137
- [25] Sokolov V M, Fedorenko I V. *Int J Hydrogen Energy*, 1996; 21: 931
- [26] Schenck H, Lange K W. *Arch Eisenhüttenwes*, 1966; 37: 739
- [27] Schürmann E, Sittard M, Vöiker R. *Z Metallkd*, 1987; 78: 457
- [28] Brandes E A, Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*. 7th ed., Boston: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992: 12-5
- [29] McLellan R B, Oates W A. *Acta Metall*, 1973; 21: 181
- [30] Staeford S W, McLellan R B. *Acta Metall*, 1974; 22: 1463
- [31] Robertson W M. *Z Metallkd*, 1973; 64: 436
- [32] Louthan M R, Donovan J A, Caskey G R. *Acta Metall*, 1975; 23: 745
- [33] Serdyuk N P, Trofimenko V V, Dukelskii Y M. *Metally*, 1992; (5): 201
(Сердюк Н П, Трофименков В В, Дукельский Ю М. Металлы, 1992; (5): 201)
- [34] Lei Y Q. *Chemicophysics of Casting Process*. Beijing: New Times Press, 1982: 161
(雷永泉. 铸造过程物理化学. 北京: 新时代出版社, 1982: 161)
- [35] Svoboda J M et al. Zhu P Y etc., trans. *Gases in Cast Metals*. Beijing: China Machine Press, 1984: 18
(Svoboda J M 等著. Zhu P Y 等译. 铸造金属中的气体. 北京: 机械工业出版社, 1984: 18)
- [36] Shi L. *Thermodynamics of Metals and Alloys*. Beijing: China Machine Press, 1992: 166
(石霖. 合金热力学. 北京: 机械工业出版社, 1992: 166)
- [37] Froberg M G, Anik S. *Arch Eisenhüttenwesen*, 1984; 55(2): 45
- [38] Da Silva J R G, McLellan R B. *J Less-Common Met*, 1976; 50(1): 1
- [39] Da Silva J R G, Stafford S W, McLellan R B. *J Less-Common Met*, 1976; 49: 407
- [40] Kubaschewski O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Berlin: Springer-Verlag, 1982: 46
- [41] Quick N R, Johnson H H. *Acta Metall*, 1978; 26: 903
- [42] Fujita F E. In: Oriani R A, Hirth J P, Smialowski M eds, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, New Jersey: Noyes Publications, 1985: 1
- [43] Zhang H W, Li Y X, Liu Y. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 1165
(张华伟, 李言祥, 刘源. 金属学报, 2006; 42: 1165)