

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA BRONZE ALUMÍNIO NÍQUEL CUAL10NI5FE5

Vinicius Torres dos Santos, vinicius.ts1@hotmail.com ^{1,2,3}

Givanildo Alves dos Santos, givanildo@ifsp.edu.br ¹

Francisco Yastami Nakamoto, nakamoto@ifsp.edu.br ¹

Márcio Rodrigues da Silva, marcio.rdrgrs.slv@gmail.com ^{2,3}

Antonio Tadeu Rogerio Franco, afranco@ifsp.edu.br ¹

Antonio Augusto Couto, acouto@ipen.br ⁴

¹Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo, Rua Pedro Vicente, 625-Canindé, São Paulo, SP

²Centro Educacional da Fundação Salvador Arena, Estrada dos Alvarengas, 4001, São Bernardo do Campo, SP

³Termomecânica São Paulo S.A., Avenida Caminho do Mar, 2600, Rudge Ramos, São Bernardo do Campo, SP

⁴Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Avenida Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP

Resumo: O objetivo deste trabalho é obter correlações entre a microestrutura e dureza da liga Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 em função das variáveis térmicas de solidificação. Estas variáveis são responsáveis pela formação das fases e intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel, os quais interferem diretamente nas propriedades mecânicas do material. A liga CuAl10Ni5Fe5 foi solidificada em um dispositivo com sistema ascendente sob condições não-estacionárias de fluxo de calor. O calor foi extraído direcionalmente através de uma base de aço ABNT 1020 refrigerada a água. No que diz respeito à análise da microestrutura, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura, permitindo a verificação das morfologias das fases e intermetálicos. As variáveis térmicas de solidificação geram resultados referentes à velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e à taxa de resfriamento. A propriedade mecânica foi avaliada por meio de ensaio de dureza em toda extensão longitudinal da peça solidificada, a qual apresenta a formação das fases e intermetálicos formados por meio das condições de solidificação impostas pelo sistema metal/molde. A microestrutura e dureza são correlacionadas com as variáveis térmicas de solidificação, enfatizando a importância das taxas de resfriamento na formação das fases e intermetálicos da liga CuAl10Ni5Fe5. O resultado deste trabalho demonstra que, quanto maior a taxa de resfriamento, maior é o resultado obtido de dureza.

Palavras-chave: Bronze Alumínio Níquel, Solidificação, Dureza

1. INTRODUÇÃO

O Cobre e suas ligas constituem um dos principais grupos de metais comerciais, os quais vêm sendo amplamente utilizados na indústria, devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, além de elevada resistência à corrosão. O cobre comercialmente puro é muito utilizado para fabricação de fios e cabos, contatos elétricos, e vários outros componentes condutores de energia elétrica. O cobre ligado a outros elementos forma ligas como os bronzes alumínio, que expandem o campo de aplicação do cobre (ASM, 1992 *apud* Silva, 2015). Conforme Santos (2015), a resistência mecânica do cobre puro é relativamente baixa, alcançando valores de resistência à tração na ordem de 170 MPa, porém, ao adicionar elementos de liga, as propriedades mecânicas se elevam. A história do bronze alumínio iniciou-se em 1856 quando o metalurgista inglês John Percy observou que uma pequena fração de alumínio eleva a dureza das ligas de cobre e desde então, o alumínio foi adicionado em proporções maiores na busca de propriedades mecânicas diferenciadas (Richardson, 2016).

O nome “Bronze Alumínio” inicialmente dado a essas ligas, é um termo considerado impróprio, visto que o termo “bronze” é considerado para as ligas de cobre-estanho, portanto, o termo “Cupro-Alumínio” tem sido utilizado notavelmente na França, porém, nos demais países, especialmente os que contêm o idioma inglês, mantiveram o termo original (Meigh, 2000). As ligas bronze alumínio são à base de cobre e podem apresentar percentuais de alumínio na ordem de até 14%, porém, adições inferiores de níquel e ferro também são praticadas para proporcionar diferentes características à liga, como resistência, ductilidade e resistência à corrosão (Vaidyanath, 1968; Culpan and Rose, 1978; Meigh, 2000; Richardson, 2016).

Entre todas as ligas bronze alumínio, destaca-se a CuAl10Ni5Fe5, que faz parte do grupo Bronze Alumínio Níquel, também conhecido em ordem mundial como NAB (Nickel Aluminium Bronze) que, na condição fundida, é muito aplicada nos setores navais, *off-shore* e militar da Marinha, sendo utilizadas como buchas de rolamento, componentes de propulsão e hélice de baixo ruído (Wharton *et al.*, 2005; Richardson, 2016). Portanto, tendo em vista o grande campo de aplicação industrial das ligas fundidas de Bronze Alumínio Níquel, torna-se indispensável à realização de estudos metalúrgicos detalhados em que se busca o desenvolvimento de liga e consequentemente o aprimoramento das

Figura 2 - (a) Micrografia óptica da estrutura Widmanstätten do Bronze Alumínio Níquel com ampliação de 100x (Cortesia da Termomecanica São Paulo S/A); (b) Micrografia óptica do Bronze Alumínio Níquel fundido com ampliação de 370x, ilustrando a fase α na região com cor verde claro (Adaptado de Faires, 2003).

Kappa III é um intermetálico localizado dentro da matriz α , e forma-se a partir da resultante da transformação eutetoide ($\beta \rightarrow \alpha + \text{kappa III}$) durante o resfriamento lento e ocorre em temperaturas próximas de 800°C (Howell, 2000). Entre todos os intermetálicos Kappa's presentes na liga CuAl10Ni5Fe5, considera-se o kappa III como o único precipitado rico em níquel e alumínio (NiAl) e que tem sua formação iniciada em temperaturas abaixo de 800°C. Ele pode apresentar-se em formato de lamelas em microestruturas de materiais resfriados lentamente e considera-se como responsável pela ação anti-corrosiva do NAB, sendo que, quanto maior o percentual de níquel, maior a formação de kappa III (Culpan e Rose, 1978; Jahanafrooz *et al.*, 1983; Richardson, 2016).

Ligas do grupo Bronze Alumínio Níquel fundidas e submetidas a resfriamentos que não são lentos apresentam precipitados de kappa III em formatos esferoidizados (Hasan *et al.*, 1982 apud Howell, 2000).

Um modelo de cristalização proposto na Fig. (3-a) por Faires (2003) ilustra a presença da fase α proeutetoide e do intermetálico kappa III que se formam antes da decomposição eutetoide conjugado com a interrupção do resfriamento lento. Na Fig. (3-b) demonstra-se a micrografia do Bronze Alumínio Níquel com a presença da fase α proeutetoide com o intermetálico kappa III e também da fase martensítica, ambas ricas em partículas de Alumínio e Níquel.

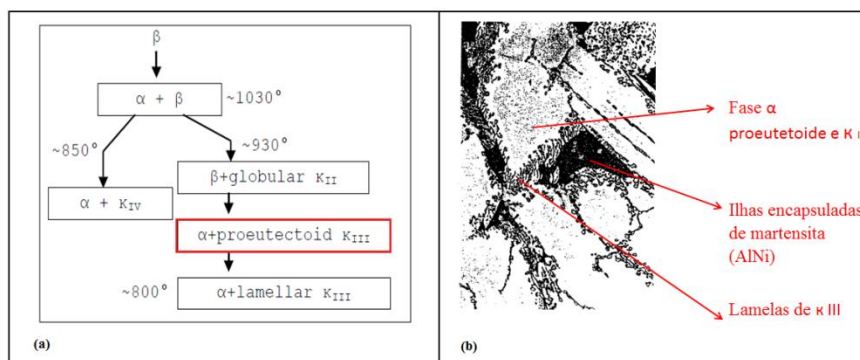


Figura 3 – (a) Modelo de cristalização do Bronze Alumínio Níquel prevendo a presença da fase α e do intermetálico kappa III proeutetoide; (b) Micrografia do Bronze Alumínio Níquel com aumento de 2000 x ilustrando a presença da fase α proeutetoide com intermetálicos kappa III (Adaptado de Howell, 2000).

Kappa II são precipitados em formatos de pequenas rosetas que ficam localizadas no contorno do grão da fase α (Richardson, 2016). As partículas de kappa II são ricas em ferro e alumínio (Fe_3Al) e formam-se na mesma faixa de temperatura que ocorre a formação do Widmanstätten α , ambos provenientes da fase β (Jahanafrooz *et al.*, 1983; Pierce, 2004). As partículas de intermetálicos kappa IV encontram-se distribuídas discretamente no seio da matriz α e apresentam-se com formatos de precipitados finos globulares. Kappa IV e kappa II são ricas em ferro e alumínio (Fe_3Al), portanto, para diferenciá-las, é preciso levar em consideração as morfologias (Culpan e Rose, 1978; Jahanafrooz *et al.*, 1983).

A Figura 4 apresenta uma micrografia de Bronze Alumínio Níquel fundido e resfriado lentamente com a presença da fase α , ilhas de fase β (martensita) e dos intermetálicos kappa's.

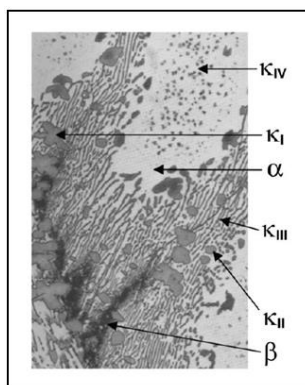


Figura 4 - Micrografia óptica da microestrutura do Bronze Alumínio Níquel fundido e resfriado lentamente (Wharton *et al.*, 2005)

O objetivo principal deste trabalho é fundir a liga CuAl10Ni5Fe5 em um dispositivo unidirecional ascendente para observação dos comportamentos térmicos e dinâmicos das temperaturas no metal, permitindo a determinação de equações experimentais dos parâmetros térmicos, tais como: velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e

taxa de resfriamento($\dot{T}$). Objetiva-se também a verificação da formação das fases e dos intermetálicos formados longitudinalmente na peça solidificada e a medição das respectivas durezas, correlacionando com as variáveis térmicas de solidificação e taxas de resfriamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo no processo de fusão para posterior solidificação, são amostras de barras redondas de CuAl10Ni5Fe5 com composição química conforme item A2 da Tab. (1). O item A1 refere-se à composição química padrão prevista na norma DIN 17665 (1983). Para análise da composição química da amostra fundida utilizou-se o equipamento de espectrometria fluorescente de raios X, modelo MAGIX FAST.

Tabela 1 – Comparação da composição química padrão prevista na norma DIN 17665 (1983) com a composição química utilizada no estudo.

		Elementos (%p)				
		Al	Ni	Fe	Outros	Cu
A1	Composição química conforme DIN 17665	8,5 a 11	4 a 6	2 a 5	Mn - 1,5 máx Pb - 0,05 máx Zn - 0,5 máx	Restante
A2	Composição química utilizada para o trabalho	10,78	4,32	3,57	Mn - 0,10 Pb - 0,012 Zn - 0,036	Restante

2.1 Métodos

O principal aparato experimental é o forno elétrico de solidificação direcionada Fig. (5-a) composto por um sistema de resistências elétricas de alta potência (12 kW) dispostas de forma circular, e na base inferior central do forno, está disposto um sistema de refrigeração a água utilizado na solidificação direcionada. O sistema de solidificação direcionada é composto de um tubo, que serve ao mesmo tempo de base para a placa de aço AISI 1020, a qual é resfriada pela água. Em cima da base é inserido um tubo de aço inoxidável 310 com acesso de termopares tipo K, os quais são ligados a um registrador responsável pela extração dos dados térmicos coletados pelos termopares durante a solidificação. Os termopares estão localizados no tubo de aço inoxidável 310 com 120 mm de altura em posições a partir da base, sendo em distâncias de 4, 8, 12, 16, 26, 35 e 53 mm, conforme Fig. (5-b). Com a utilização de computador, extrai-se e armazenam-se os dados coletados durante a solidificação.

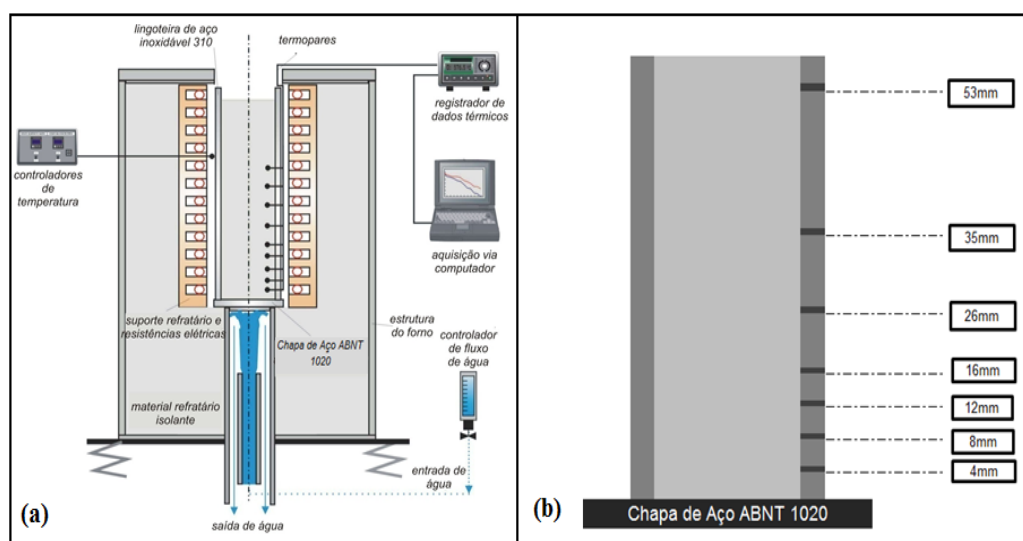


Figura 5 – (a) Forno de solidificação unidirecional (Adaptado de Santos, 2009); (b) Ilustração esquemática da distância dos termopares em função da base de aço AISI 1020.

Para a fusão do material utilizou-se um forno elétrico de fusão tipo mufla de alta temperatura da marca FORTELAB Modelo MAC 1700/80 com 18 kW de potência e 180 litros de capacidade interna. Após a fusão do material no forno na temperatura de 1250°C em um cadinho de grafite, o metal líquido foi depositado dentro do tubo de aço inoxidável do forno de solidificação direcionada. Após a deposição do metal líquido, o sistema de refrigeração foi acionado quando a temperatura reduziu para 1105°C. O sistema de refrigeração ficou acionado até a obtenção da temperatura de 80°C no lingote fundido.

Com os dados térmicos realizou-se o gráfico das curvas de resfriamento em que se observou o tempo em que a temperatura *liquidus* ($T_L = 1055^\circ\text{C}$) levou para passar em cada posição dos termopares (t_L).

No que diz respeito à retirada de amostras do lingote fundido [Fig. (6-a)], utilizou-se máquina de eletroerosão a fio marca MITSUBISHI modelo DWC90C para corte e retirada do trecho central do lingote, Fig. (6-b), permitindo a obtenção dos corpos de prova referentes a cada posição dos termopares, conforme Fig. (6-c).

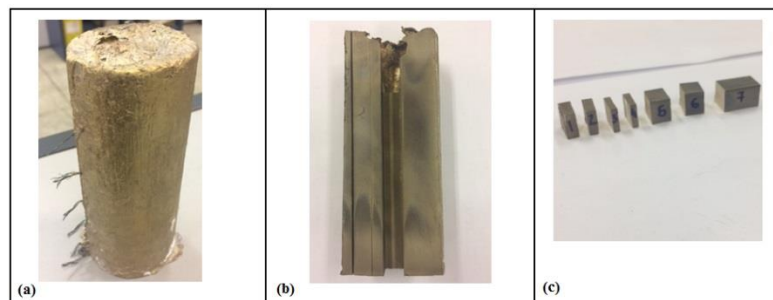


Figura 6 – (a) Imagem do lingote fundido; (b) Trecho longitudinal retirado do núcleo do lingote; (c) Seção transversal nas distâncias referentes às posições dos termopares.

As amostras para análise microestrutural foram embutidas e preparadas em conformidade com a norma ASTM E3, Fig. (7), mediante sucessivo polimento em lixadeira metalográfica, e imergindo o corpo de prova em reagente composto por 10,7% de ácido clorídrico e 3,4% de cloreto férrico por 25 segundos.



Figura 7 – Amostras embutidas em baquelite.

As amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Phenom Pro X para verificação das morfologias das fases e intermetálicos. A caracterização mecânica foi avaliada pelo teste de dureza, em conformidade com a norma ASTM E10 no durômetro universal Wilson UH-930. O teste de dureza foi feito em cinco pontos de cada posição de termopar.

3. RESULTADOS

Considera-se temperatura *liquidus* (T_L) de 1055°C para a liga CuAl10Ni5Fe5 e com base na análise dos dados térmicos da solidificação, verificou-se a variável t_L a qual representa o tempo em que a temperatura *liquidus* passou por cada termopar. A partir dos tempos encontrados foi possível formar uma equação exponencial descrita a seguir:

$$P = C \cdot (t_L)^n$$

em que:

P= posição específica (mm);

C= constante para a liga em estudo;

t_L = tempo de passagem da isoterma *liquidus* pela posição em estudo (segundos); e

n = expoente com valor sempre menor que uma unidade (1).

Substituindo “C” e “n” pelos valores dados pela equação exponencial, temos:

$$P = 1,06 \cdot (t_L)^{0,70}$$

Na Figura (8) nota-se que, quanto maior a distância da posição, maior o tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

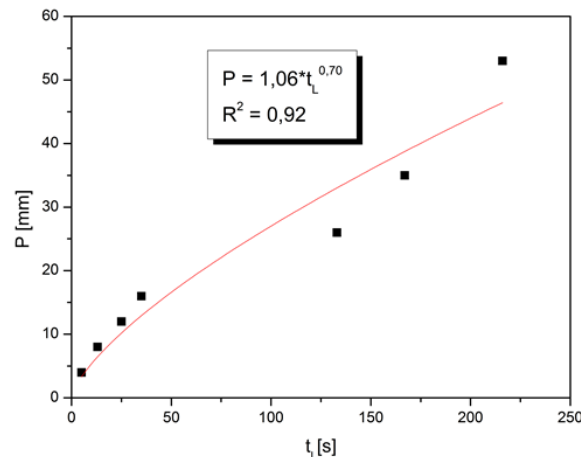


Figura 8 – Posição do termopar x tempo de passagem da isoterma *liquidus*

Derivando a equação obtida anteriormente em função do tempo, pode-se obter a equação experimental da velocidade em que a isoterma *liquidus* passa por cada termopar ($V_L = dP / dt$). Também se pode relacionar a equação obtida com a própria equação da posição em função do tempo obtendo a equação da velocidade em função da posição [$V_L = f(P)$].

$$V_L = 0,76 \cdot (P)^{-0,43}$$

em que:

V_L = velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (mm/s)

Na Figura (9) observa-se a maior velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* nos termopares localizados em posições próximas à base de aço ABNT 1020, evidenciando a maior extração de calor pelo sistema experimental.

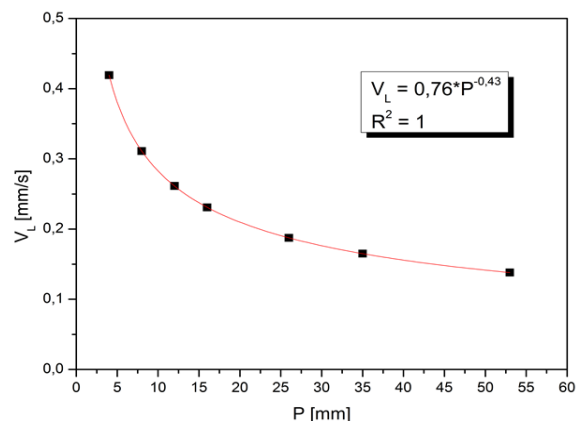


Figura 9 – Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* x posição do termopar

A taxa de resfriamento ($\dot{T}$) é obtida experimentalmente a partir das interseções da isoterma *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelos resultados da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L , e também dos tempos correspondentes, ou seja, $\dot{T} = dT/dt$, conforme ilustrado na Fig. (10).

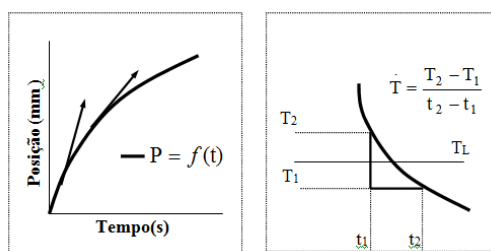


Figura 10 – Procedimento experimental para determinação da função V_L e $\dot{T}$ (Santos, 2009).

Na Figura (11) observa-se, portanto, a redução progressiva desta variável térmica para as posições mais distantes da interface metal/molde.

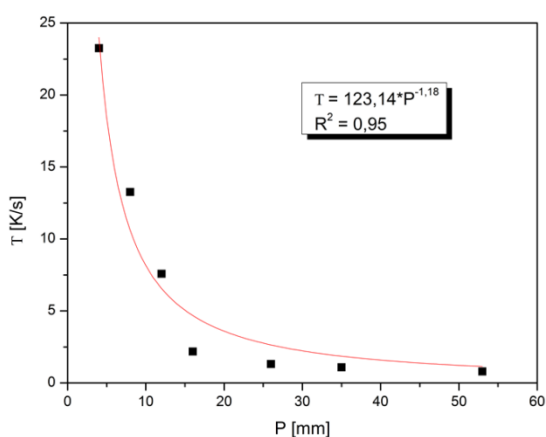


Figura 11 – Taxa de resfriamento x posição do termopar

As microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas seções transversais das amostras com ampliação de 12500x são mostradas na Fig. (12), apresentando os valores de velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento ($\dot{T}$) para cada posição de termopar.

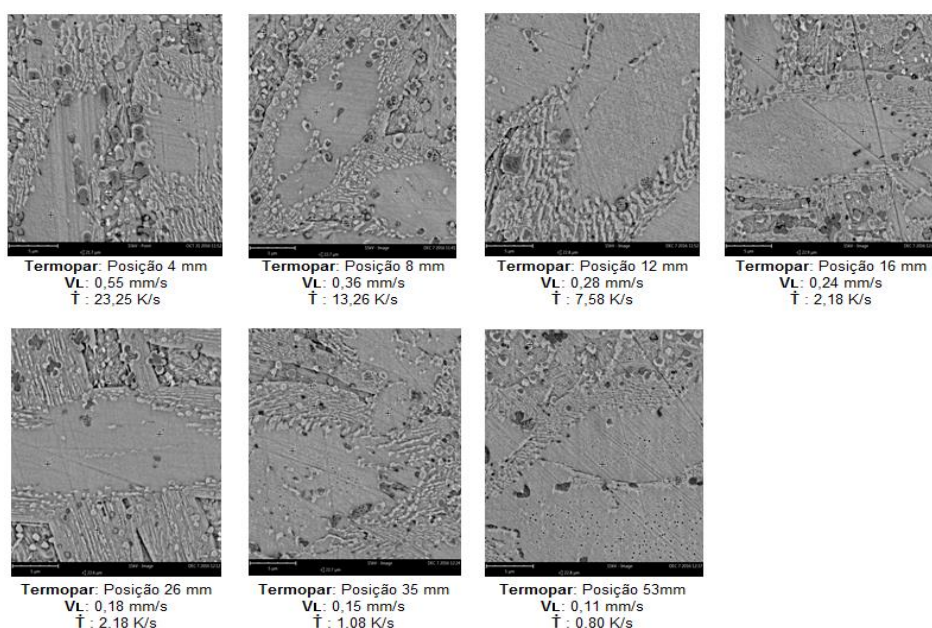


Figura 12 – Micrografia das estruturas referentes a cada posição do termopar contendo os valores das variáveis térmicas de solidificação.

A correlação entre os valores de dureza em função das posições pode ser observada na Fig. (13) a seguir, notando-se que há tendência de redução de dureza em função do afastamento da interface metal/molde.

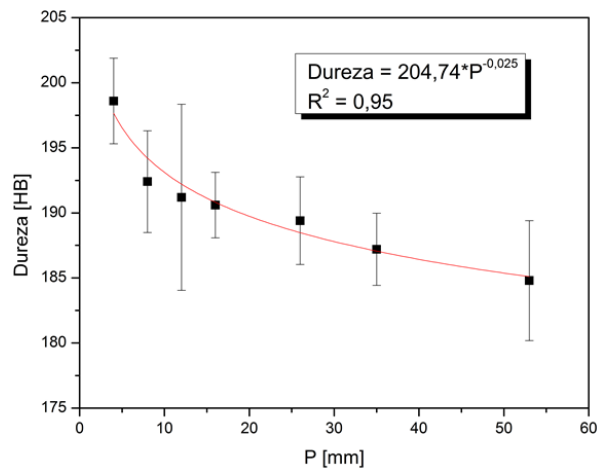


Figura 13 – Valores de dureza (HB) x posição do termopar

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nas variáveis térmicas de solidificação conclui-se que, os valores da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento são maiores para as posições mais próximas da base de aço ABNT 1020, o que conferiu ao lingote maiores valores de dureza.

As rosetas de intermetálico kappa II podem ser notadas em todas as posições, entretanto, na imagem da posição 4mm, evidencia-se a segregação de intermetálicos de kappa II junto com a fase β retida.

Todas as micrografias apresentaram a fase α proeutetoide em formação com kappa III (esféricos) junto com a fase α e kappa III (lamelares). Na micrografia da posição 26 mm, nota-se a discreta presença de kappa IV, cuja intensidade aumenta até a posição 53mm. A fase α foi observada em todas as posições, entretanto, não se notou a presença de kappa I em nenhuma posição dos termopares.

Observou-se a presença da fase β martensítica encapsulada em todas as posições dos termopares, sendo que, nota-se a redução gradativa de sua concentração entre a posição 4mm até a posição 53mm, portanto, conclui-se que, o decréscimo dos resultados do teste de dureza está atribuído a redução das taxas de resfriamento ao longo do lingote solidificado associado com a redução da fase β martensítica retida.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Dra Regina Celi Venâncio em nome do conselho curador da Fundação Salvador Arena, Luiz Henrique Caveagna e Paulo Kazuto Suyama em nome de todo o time da engenharia e produção da Termomecanica São Paulo S/A, Valcir Shigueru Omori e Silvio Peixoto em nome de toda a equipe do Centro Educacional da Fundação Salvador Arena pelo incentivo ao desenvolvimento desse trabalho e pela disponibilização da estrutura para confecção das amostras e testes laboratoriais.

6. REFERÊNCIAS

ASM Metals Handbook; volume 2, "Properties and selection: Nonferrous alloy and special-purpose materials", 1992, ASM International, 3470p.

ASTM E3, 2012, "Preparation of Metallographic Specimens", ASTM International

ASTM E10, 2012, "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials", ASTM International

Culpan, E. A. and Rose, G., 1978, “Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze”, Journal of Materials Science, vol. 13, pp. 1647-56.

DIN 17665, 1983, “Kupfer – Aluminium – Legierungen”, DIN International

Garcia, A., 2007, “Solidificação: Fundamentos e Aplicações”, Editora da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2º ed., Campinas.

Faires, K. B., 2003, “Characterization of microstructure and microtexture in longitudinal sections from friction stir processed Nickel-Aluminum Bronze”. Thesis – Naval Postgraduate School, Monterey – California.

Hasan, F.; Jahanafrooz, A.; Lorimer, G.W. and Ridley, N., 1982, “The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in As-Cast Nickel-Aluminum Bronze”, Met. Trans A, v. 13a, p.1337-1345.

Howell, P.R., 2000, “On the Phases Microconstituents in Nickel-Aluminum Bronzes”, Copper Development Association Inc., A1310-XX/OO.

Jahanafrooz, A.; Hasan, F.; Lorimer, G.W. and Ridley, N., 1983, “Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronze”, Met. Trans A, v. 14a, p. 1951-1956.

Meigh, H. J., 2000, “Cast and Wrought Aluminum Bronzes Properties, Processes and Structure”.

Pierce, F. A., 2004, “The Isothermal Deformation of Nickel Aluminum Bronze in Relation to Friction Stir Processing”, Thesis – Naval Postgraduate School, Monterey – California.

Richardson, I., 2016, “Guide to Nickel Aluminum Bronze for Engineers”, Copper Development Association N°222

Rodrigues, C.A.; Melo, M. L. N. M.; Paes, L.E.S., 2012, “Caracterização de uma liga de bronze de alumínio submetida a diferentes tratamentos térmicos”. Metalurgia e Materiais, Minas, Ouro Preto, 65(3), 343-348.

Santos, G. A., 2009, “Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Comportamento Mecânico de Ligas Al-Zn e Al-Cu-Li”, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP).

Santos, G.A., 2015, “Tecnologia dos materiais metálicos: propriedades, estruturas e processos de obtenção”, Editora Érica, São Paulo-SP.

Silva, M.R., 2015, “Estudo do efeito da fase β na usinabilidade de ligas de latão livres de chumbo”. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Sláma, P.; Dlouhy, J; Kover, M., 2014, “Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of aluminium bronze”, ISSN 1580-2949, Prumyslova 995, 334 41 Dobrany, Czech Republic.

Vaidyanath, L.R., 1968, “The Manufacture of aluminium-bronze casting”, Paper nº38; Indian Copper Information Center, Calcutta.

Weston, G.M., 1981, “Survey of Nickel-Aluminum Bronze Casting Alloys for Marine Applications”, Australia Department of Defence Report DSTO MRL-R807, Melbourne.

Wharton, J. A., Barik, R. C., Kear, G., Wood, R. J. K., Stokes, K. R. and Walsh, F. C., 2005, “The Corrosion of nickel – aluminium bronze in seawater”, Corrosion Science 47, 3336-3367.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no trabalho.

INFLUENCE OF THERMAL VARIABLES OF SOLIDIFICATION ON THE MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF NICKEL ALUMINUM BRONZE ALLOY CUAL10NI5FE5

Vinicius Torres dos Santos, vinicius.ts1@hotmail.com ^{1,2,3}

Givanildo Alves dos Santos, givanildo@ifsp.edu.br ¹

Francisco Yastami Nakamoto, nakamoto@ifsp.edu.br ¹

Márcio Rodrigues da Silva, marcio.rdrgrs.slv@gmail.com ^{2,3}

Antonio Tadeu Rogerio Franco, afranco@ifsp.edu.br ¹

Antonio Augusto Couto, acouto@ipen.br ⁴

¹Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo, Zip Code 01109-010, São Paulo, Brazil

²Educational Center of Fundação Salvador Arena, Zip Code 09850-550, São Bernardo do Campo, Brazil

³Termomecanica São Paulo S.A., Zip Code 09612-000, São Bernardo do Campo, Brazil

⁴Institute of Energy and Nuclear Research, Zip Code 05508-000, São Paulo, Brazil

Abstract: The objective of this paper is obtain correlations between the microstructure and hardness on the Nickel Aluminum Bronze Alloy CuAl10Ni5Fe5 in function of the solidification thermal variables. These variables are responsible for the formation of the phases and intermetallic present in Nickel Aluminum Bronze that can change the mechanical properties of material. The CuAl10Ni5Fe5 alloy was solidified in an ascending system under non-stationary heat flow conditions. The heat was extracted directionally through a water –cooled ABNT 1020 steel base. Referring to microstructure analysis, scanning electron microscopy was used allowing the analysis of phase and intermetallic morphologies. The solidification thermal variables produce results referring for the velocity of displacement of the liquidus isotherm and cooling rate. The mechanical property was evaluated through hardness test in all longitudinal extension of solidified ingot that shows the formations the phases and intermetallic formed by means solidification conditions imposed by metal/mold system. The microstructure and hardness are correlated with the solidification thermal variables emphasizing the importance of the cooling rates on formation of phases and intermetallic of the CuAl10Ni5Fe5 alloy. The result of this paper shows that high cooling rates cause high hardness values.

Keywords: Nickel Aluminum Bronze, Solidification, Hardness

1. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.