

**Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.**

**Resistencia a la corrosión en la aleación ASTM F75 en medio ácido**

**Alex Kociubczyk<sup>a</sup>; Claudia Mendez<sup>a</sup>; Ricardo Gregorutti<sup>b</sup>; Alicia Ares<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Materiales de Misiones – IMAM (CONICET – UNaM), Félix de Azara 1552, Posadas (N3300LQH), Misiones, Argentina.

<sup>b</sup>Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA), Calle 52 esquina 121 y 122, La Plata (B1900AYB), Buenos Aires, Argentina.

Email: akociubczyk@fceqyn.unam.edu.ar, cmendez@fceqyn.unam.edu.ar, ricardo.gregorutti@gmail.com, aares@fceqyn.unam.edu.ar

**Preferencia de presentación (oral o póster):** Poster

**Palabras Claves:** Biomateriales, ASTM F75, Corrosión, NaCl.

**Resumen Grafico:**

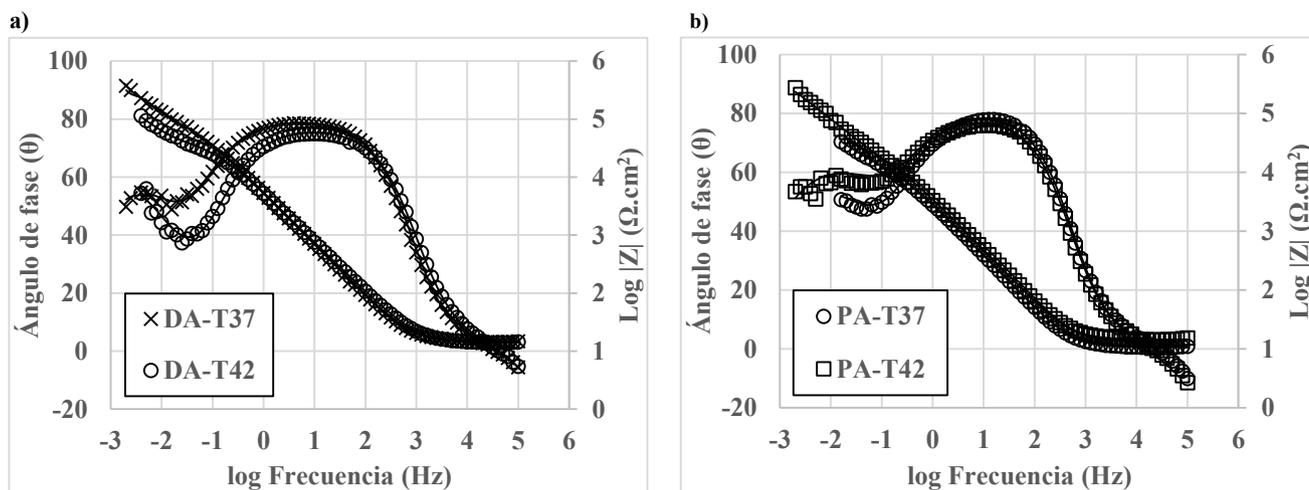


Figura – Diagramas de Bode a diferentes temperaturas, a) DA; b) PA.

Se encontró experimentalmente que la resistencia a la corrosión disminuye con el aumento de la temperatura, esto se debe a que se observó en ambas regiones un aumento del potencial de corrosión con el aumento de la temperatura, como así también una disminución de la región de pasividad. Los espectros de impedancia evidenciaron que al aumentar la temperatura la película pasiva se torna más compacta, pero a su vez la resistencia de la misma disminuye. Por otro lado, la película pasiva presenta mayor resistencia que la formada en la zona proximal.

**Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.**

## **Resistencia a la corrosión en la aleación ASTM F75 en medio ácido**

**Alex Kociubczyk<sup>a\*</sup>; Claudia Mendez<sup>a</sup>; Ricardo Gregorutti<sup>b</sup>; Alicia Ares<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Materiales de Misiones – IMAM (CONICET – UNaM), Félix de Azara 1552, Posadas (N3300LQH), Misiones, Argentina.

<sup>b</sup>Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA), Calle 52 esquina 121 y 122, La Plata (B1900AYB), Buenos Aires, Argentina.

\*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: akociubczyk@fcegyn.unam.edu.ar

---

### ABSTRACT

*In this paper the behavior of the corrosion resistance of the formed alloy was evaluated according to the specifications of ASTM F-75 medium temperature. The specimens were obtained by the traditional method of lost wax casting. The study was performed in two regions of the samples, that is, the distal and proximal to the femoral head prosthesis. The measurements of electrochemical cyclic polarization characterization were performed according to ASTM F-2129 and electrochemical impedance spectroscopy after one hour exposure of the samples to open circuit potential in a frequency range of 100 kHz to 1 MHz and amplitude of  $\pm 10$  mV potential. A solution of 0.9% NaCl (by weight) was used as electrolyte (pH=5) at different temperatures (37 and 42) °C. The microstructure of the samples was analyzed before and after the tests using optical microscopy. The results show that the corrosion resistance decreases with the increasing of temperature, when comparing samples at different temperatures. This is because in both regions of the samples mentioned before an increasing of corrosion potential with rising temperature was observed. Also, a decrease in the passive region was evidenced. The impedance spectra showed that with increasing temperature the passive film becomes more compact, but in turn the strength thereof decreases.*

*Keywords: Biomaterials, ASTM F75, Corrosion, NaCl.*

### RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de la resistencia a la corrosión de la aleación conformada según las especificaciones de la norma ASTM F-75 la temperatura del medio. Las probetas se obtuvieron por el método tradicional de fundición a la cera perdida, se llevó a cabo un análisis en dos regiones la distal y proximal al cabezal femoral de la prótesis. Para la caracterización electroquímica se realizaron medidas de polarización cíclica según la norma ASTM F-2129 y espectroscopia de impedancia electroquímica luego de una hora de exposición de las probetas a potencial de circuito abierto, en un rango de frecuencias de 100 kHz a 1 MHz y con una amplitud del potencial de  $\pm 10$  mV. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 0,9% (en peso) a pH 5 y a diferentes temperaturas (37 y 42) °C. La microestructura de las probetas fue analizada antes y después del ensayo empleando microscopía óptica. Los resultados muestran, que al comparar las muestras a diferentes temperaturas, la resistencia a la corrosión disminuye con el aumento de la temperatura, esto se debe a que se observó en ambas regiones un aumento del potencial de corrosión con el aumento de la temperatura, como así también una disminución de la región de pasividad. Los espectros de impedancia evidenciaron que al aumentar la temperatura la película pasiva se torna más compacta, pero a su vez la resistencia de la misma disminuye.

*Palabras Clave: Biomateriales, ASTM F75, Corrosión, NaCl.*

---

### 1. Introducción

Los bioimplantes cada vez están tomando una mayor importancia para mejorar la vida de los seres humanos, siendo de uso común en odontología, ortopedia, cirugía reconstructiva, cirugía cardiovascular, etc.

Las aleaciones utilizadas para la construcción de implantes quirúrgicos deben cumplir con ciertos requisitos el más importante de ellos es la aceptabilidad por el cuerpo humano. El material implantado no debería causar efectos adversos como alergia, inflamación y toxicidad. Por otro lado, el material debe poseer suficiente resistencia mecánica como para soportar las fuerzas a las cuales son sometidas sin que estas se fracturen. Lo más importante de un bioimplante es que posea muy alta resistencia a la corrosión y al desgaste en un medio fisiológico altamente agresivo, como lo

es el cuerpo humano, compuesto por sangre y otros componentes como el sodio, proteínas, minerales, aniones (cloruros, fosfatos, etc.), cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, etc.), oxígeno disuelto entre otros. El equilibrio de las reacciones de corrosión en el implante son alteradas por las moléculas biológicas debido al consumo de productos en las reacciones anódicas y catódicas. El cuerpo humano normalmente mantiene un de valor de pH cercano a 7, pero este valor puede cambiar entre 3 y 9 debido a diversas causas como accidentes, desequilibrio del sistema biológico provocado por las enfermedades e infecciones, secreciones de células inflamatorias y también en las proximidades del implante se posee valores de pH entre 5,3-5,6. [1-4]

La aleación base Cobalto fundida según las especificaciones ASTM F-75 es una de las utilizadas para la manufactura de implantes quirúrgicos por medio de técnicas de fundición de

precisión. Este método es de bajo costo, permite una capacidad de producción a gran escala y un excelente acabado superficial. Para remplazo total de la articulación de cadera es importante que el material posea excelentes propiedades mecánicas con una sobresaliente resistencia al desgaste, elevada resistencia a la corrosión. [5-11].

Por otro lado, la microestructura de las piezas obtenidas por fundición a la cera perdida está relacionada con los parámetros de colada. Por lo que tenemos que la variación en el tamaño de grano y la separación de los brazos secundarios de las dendritas está fuertemente influenciado por el comportamiento térmico del sistema. Las principales variables que definen el tamaño de grano, la micro y macrosegregación son la temperatura del material fundido y del molde de colada [12,13]. Por otro lado, la presencia de oxígeno en la atmosfera, durante los diferentes pasos de fundición y colada de las piezas, induce la formación de inclusiones no metálicas. La presencia de inclusiones puede inducir fallas por fatiga mecánica, corrosión o una combinación de ambos [14,15]. Por otra parte, la variación en la macro y microestructura conduce a cambios en la superficie que pueden impactar en el comportamiento electroquímico, la cual depende de diversos factores, como ser el tamaño y morfología de los granos, densidad de borde de grano, orientación, la disposición dendrítica, estrés residual, distribución de soluto y el comportamiento anódico y catódico de cada componente de la aleación [16-21].

En el presente trabajo se evalúa y compara la resistencia a la corrosión mediante técnicas de polarización cíclica (PC) y la espectroscopia de impedancia electrónica (EIE) en las zonas proximal y distal al cabezal femoral de la prótesis de cadera conformada según las especificaciones de la norma ASTM F-75 obtenida por el método de colada tradicional en molde cerámico cuando varía la temperatura del electrolito.

## 2. Experimental.

### 2.1. Obtención de las prótesis

La fundición se realizó utilizando un horno de inducción de 30 kg de capacidad. Como práctica habitual del proceso de CT, el molde cerámico se precalentó hasta 550°C para aumentar su permeabilidad y reducir el gradiente térmico de enfriamiento, con el fin de mejorar la colabilidad. El llenado se realizó por gravedad mediante una cuchara.

### 2.2. Tamaño de grano, espaciamento dendrítico y caracterización del material

Los especímenes fueron desbastados con papel abrasivo de SiC de diferentes granulometrías (# 120-2500) luego se pulió con polvo de 0,05  $\mu\text{m}$  de suspensión de alumina. Para revelar la macro y microestructura se atacó durante 5 min en solución saturada de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{HCl}$  y luego otros 5 min en la misma solución con 5% de  $\text{HNO}_3$ . Las mediciones de tamaño de grano y espaciamento dendrítico se realizaron a partir de imágenes ópticas y utilizando el método de la línea de intercepción. La composición del material se determinó mediante microscopía electrónica de barrido.

### 2.3. Medidas electroquímicas

La superficie de análisis, en las caras laterales, las expuestas a los fluidos corporales, se aisló con resina epoxi, luego se realizó un desbaste con papel abrasivo de SiC de diferentes granulometrías (# 120-2500), bajo flujo de agua constante, rápidamente se limpiaron con agua y alcohol y se realizó un secado con aire caliente.

Los ensayos potenciodinámicos cíclicos se realizaron según la norma ASTM F-2129, utilizando una celda convencional de tres electrodos. Se empleó un electrodo de Pt como contraelectrodo y uno de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, todos los valores de potenciales están referidos a dicho electrodo. Las medidas se efectuaron con un Potenciostato/Galvanostato/ZRA GAMRY® reference 600. Se monitoreó el potencial de circuito abierto (PCA) durante 1 hora y luego se inició el barrido potenciodinámico en el sentido anódico, a una velocidad de 0,167  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , desde un potencial de 100 mV por debajo del PCA. El barrido se invirtió luego de haber pasado el umbral de densidad de corriente en un valor de dos décadas mayor que el valor al cual se incrementa drásticamente la densidad de corriente. Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron luego de una hora de exposición de las probetas a PCA, en un rango de frecuencias de 100 kHz a 1 mHz y con una amplitud del potencial de  $\pm 10$  mV. Las experiencias se realizaron a 37 y 42 °C y antes de iniciar el ensayo se purgó la solución con gas  $\text{N}_2$  durante 15 minutos. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 0,9% (en peso) a pH 5.

## 3. Resultados y Discusión.

### 3.1 Análisis metalográfico

La macroestructura de la aleación ASTM F75 obtenida por colada en un horno de inducción se muestra en la Fig. 1. Se analizaron dos zonas en las prótesis de cadera, una correspondiente a la región distal (DA) y la otra a la región proximal (PA) al acetábulo.

Los valores obtenidos de tamaño de grano y espaciamentos dendríticos se muestran en la Tabla 1.

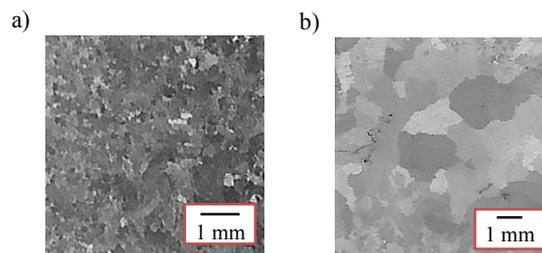


Figura 1 – macroestructuras de la aleación ASTM F75, a) DA; b) PA.

Tabla 1 – Tamaño de grano y espaciamento dendrítico

Región	Tamaño de grano (mm)	Espaciamento dendrítico primario ( $\mu\text{m}$ )	Espaciamento dendrítico secundario ( $\mu\text{m}$ )
DA	0,26	49,78	20,38
PA	1,15	58,15	38,2

La diferencia en el tamaño de grano puede ser atribuida a las diferencias en las condiciones que conducen a la nucleación en cada una de las zonas. Al colar el material el líquido recorre todo el molde hasta llegar a la región distal, donde es solidificado rápidamente debido a la diferencia de temperatura entre el molde y la masa fundida y al pequeño tamaño de sección. En cambio, la región proximal es precalentada por el material que circula hacia la región distal, al alcanzar la masa fundida esta zona el subenfriamiento es menor al solidificar, dando como resultado granos de mayor tamaño.

La microestructura dendrítica en la región distal es más delgada que la que se observó en la región proximal y con mayores separaciones entre los brazos dendríticos. Este comportamiento también se puede atribuir a la diferencia en la velocidad de enfriamiento entre las regiones.

### 3.2. Curvas potenciodinámicas cíclicas

Por medio de curvas potenciodinámicas cíclicas se evaluó el comportamiento de la aleación ASTM F-75 al variar la temperatura del medio electrolítico. En la Fig. 2 se presentan las curvas potenciodinámicas cíclicas para las diferentes condiciones estudiadas.

En las experiencias realizadas con electrolito a pH 5 en la región DA se puede apreciar un aumento rápido de la densidad de corriente a partir de un potencial de 0,42 V antes del gran aumento de la densidad de corriente debido a la oxidación del H<sub>2</sub>O. Al aumentar la temperatura del electrolito se observa un aumento en

el potencial de corrosión, y el potencial al cual se dispara la corriente no varía.

Al analizar la región PA se observa que al aumentar la temperatura se produce un aumento de la densidad de corriente a 0,26 V, dicho aumento puede atribuirse a la disolución transpasiva la cual es dominada por la reacción electroquímica de oxidación del Cr<sup>+3</sup> a Cr<sup>+6</sup>. Este cambio de estado de oxidación del cromo se puede observar en el diagrama de potencial-pH en el equilibrio (diagrama de Pourbaix) para una solución acuosa de cloruros, este comportamiento concuerda con investigaciones anteriores sobre disolución transpasiva en películas de óxido de cromo [22-24].

Podemos observar que, al comparar las diferentes regiones ensayadas en las mismas condiciones de temperatura, a 37 °C no existe diferencia en el potencial de corrosión entre zona distal y la proximal. Sin embargo a 42 °C existe un aumento de potencial de corrosión en la zona proximal.

Se observó una región pasiva significativa que varió en el rango de -0,6 mV a +0,43 mV. La zona de densidad de corriente pasiva en la mayoría de los casos disminuyó con el aumento de la temperatura. Comparando entre las diferentes regiones en las experiencias a 37 °C podemos observar que no existe variación entre las regiones de corrientes pasivas, en cambio al evaluar las experiencias a 42 °C podemos apreciar una disminución de la zona de corrientes pasivas en la región PA.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas son presentados en la Tabla 2.

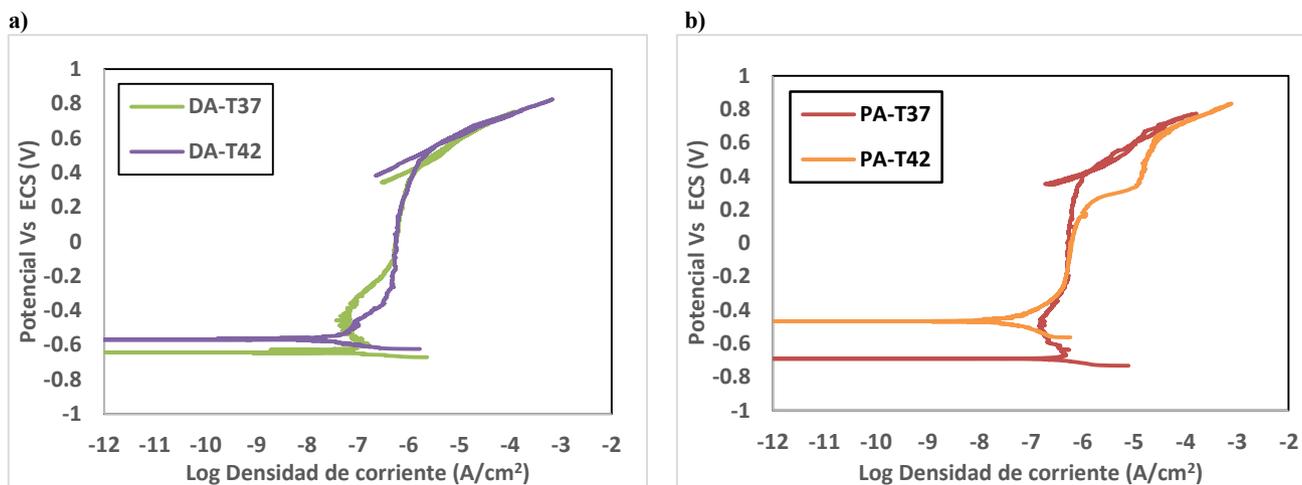


Figura 2 – Curvas potenciodinámicas cíclicas a diferentes temperaturas, a) DA; b) PA.

Tabla 2 - Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos potenciodinámicos

Material	Temperatura	Parámetro		
		$E_{corr}$ (V vs ECS)	$E_{pit}$ (V vs ECS)	$(E_{pit}-E_{corr})$ (V)
DA	37	-0,64	0,42	1,06
	42	-0,57	0,43	1,00
PA	37	-0,64	0,42	1,06
	42	-0,46	0,26	0,72

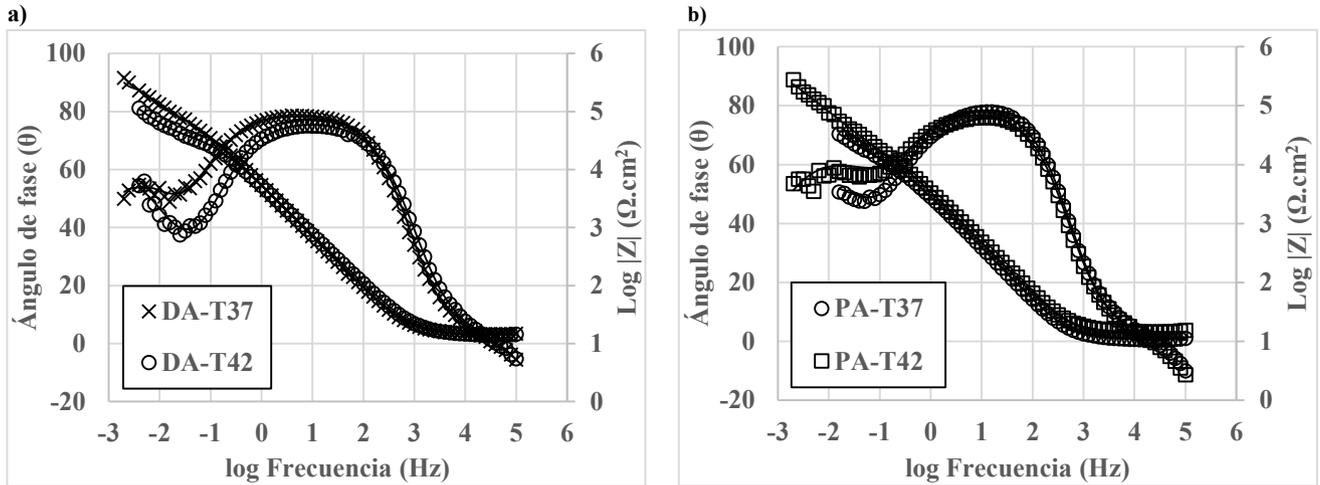


Figura 3 – Diagramas de Bode a diferentes temperaturas, a) DA; b) PA.

Tabla 3 – Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos de EIE.

Material	Temperatura	$R_u$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_1$ ( $\Omega^{-1}cm^2s^n$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_2$ ( $\Omega^{-1}cm^2s^n$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\Omega.cm^2$ )
DA	37	47,52	4,25E-05	0,89	335302,63	8,29E-05	0,81	3274776,01
	42	37,55	3,66E-05	0,86	114872,04	1,74E-04	0,82	2309673,27
PA	37	19,72	3,78E-05	0,90	26552,30	8,63E-05	0,69	1152899,39
	42	17,86	5,44E-05	0,88	26351,99	6,24E-05	0,71	974956,71

### 3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los diagramas de impedancia se obtuvieron para las diferentes coladas en las dos zonas de análisis y a diferentes temperaturas.

Los espectros de impedancia obtenidos a potencial de circuito abierto se presentan en la Fig. 3. En la región de altas frecuencias la respuesta tiende a ser constante con valores de ángulo de fase tendientes a cero con una frecuencia creciente, esta respuesta es típica de la resistencia que corresponde a la solución. En el rango de frecuencia media observando la relación entre el  $\log |Z|$  y  $\log f$  y los valores máximos del ángulo de fase cercano a los 80, nos indica que la película pasiva no es completamente capacitiva.

El modelo electrónico que representa el comportamiento de los espectros de impedancia de los datos experimentales se muestra en la Fig. 4., donde  $R_u$  es la resistencia proporcionada por el electrolito,  $R_1$  la resistencia a la transferencia de carga,  $R_2$  la resistencia proporcionada por la película pasiva y  $Q_1$  y  $Q_2$  son elementos de fase constante. La combinación  $R_1Q_1$  presentan la

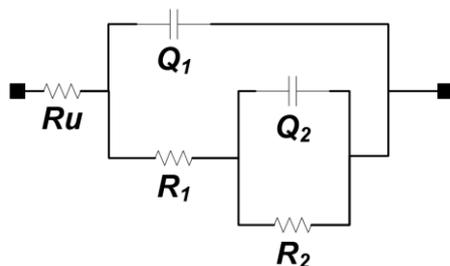


Figura 4 – Circuito electrónico equivalente

interface entre el electrolito y la película formada en la superficie lo que denominamos la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa, por último la combinación  $R_2Q_2$  representa la presencia de la película superficial.

Al analizar la interface entre el electrolito y la película pasiva para ambas regiones podemos observar que al aumentar la temperatura del electrolito la misma se vuelve más porosa y con una menor resistencia. Por otro lado, con respecto a la película pasiva podemos apreciar que en ambas regiones que al aumentar la temperatura aumenta el coeficiente de identidad indicando que la película pasiva formada es más compacta. Sin embargo, al evaluar la resistencia de la película pasiva podemos evidenciar que la región distal presenta una película más resistente que la región proximal, y en ambos casos ésta disminuye al aumentar la temperatura del medio.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de espectroscopía de impedancia electroquímica son presentados en la Tabla 3.

### 4. Conclusiones.

Se encontró experimentalmente, al llevar a cabo ensayos potenciodinámicos, que la resistencia a la corrosión disminuye con el aumento de la temperatura, esto se debe a que se observó en ambas regiones un aumento del potencial de corrosión con el aumento de la temperatura, como así también una disminución de la región de pasividad. Se pudo apreciar la disolución transpasiva de la película de  $Cr_2O_3$  únicamente en la zona proximal al acetábulo a una temperatura de 42 °C.

Los espectros de impedancia evidenciaron que al aumentar la temperatura la película pasiva se torna más compacta, pero a su vez la resistencia de la misma disminuye.

Como tareas futuras convendría realizar un análisis de la composición en ambas regiones y observar cuales son los componentes predominantes tanto en la matriz metálica como en la película pasiva y determinar si las diferencias en la resistencia a la corrosión se debe a la diferencia de composición de las regiones o si se debe a la diferencia de tamaño de granos y espaciamiento dendrítico, o combinación de ambas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de Misiones y al personal del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA). También agradecen a FONCyT-ANPCyT por el subsidio recibido para financiar la presente investigación (PICT-2014-0170).

### REFERENCIAS

- [1] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam. “Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review”. *Recent Patents on Corrosion Science*. **2010**: 2, 40-54.
- [2] D. C. Hansen. “Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario”. *The Electrochemical Society Interface*. **2008**: 17 (2) 31-34.
- [3] Q. Chen, G. A. Thouas. “Metallic implant biomaterials”. *Mat Sci Eng R*. **2015**: 87, 1–57.
- [4] T. Hanawa. “Metal ion release from metal implants”. *Mat Sci Eng C*. **2004**: 24, 745 – 752
- [5] ASTM F75-0, ASTM International, Section 13, **2001**.
- [6] Hendra Hermawan, Dadan Ramdan, Joy R. P. Djuansjah. “Metals for Biomedical Applications”. *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*. **2011**. 411-430.
- [7] R. W. Gregorutti, J. E. Grau, C. I. Elsner. “Microstructural, mechanical and electrochemical characterisation of biomaterial ASTM F745 cast by vacuum”. *Mater Sci Tech Ser*. **2012**: 28 (6) 742-747.
- [8] P. Kapranos, C. Carney, A. Pola, M. Jolly. “Advanced Casting Methodologies-Investment Casting, Centrifugal Casting, Squeeze Casting, Metal Spinning, and Batch Casting”. *Comprehensive Materials Processing*. **2014**: 5, 39–67.
- [9] Sarojrani Pattnaik, D. Benny Karunakar, P.K. Jha. “Developments in investment casting process—A review”. *Journal of Materials Processing Technology*. **2012**: 212, 2332–2348
- [10] A. Marti. “Cobalt-base alloys used in bone surgery”. *Injury, Int. J. Care Injured*. **2000**: 31, S-D18-21.
- [11] Bhairav Patel. “Cobalt-based orthopaedic alloys Relationship between forming route, microstructure and tribological performance”. *Mat Sci Eng C*. **2012**: 32, 1222–1229.
- [12] R. Kaiser, K. Williamson, C. O’Brien, S. Ramirez-Garcia, D.J. Browne. “The influence of cooling conditions on grain size, secondary phase precipitates and mechanical properties of biomedical alloy specimens produced by investment casting”. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. **2013**: 24, 53–63.
- [13] R. Kaiser, K. Williamson, C. O’Brien, D.J. Browne. “Effects of section size, surface cooling conditions, and crucible material on microstructure and as-cast properties of investment cast Co-Cr biomedical alloy”. *Metall Mater Trans A*. **2013**.
- [14] S. H. Teoh. “Fatigue of biomaterials a review”. *Int J Fatigue*. **2000**: 22, 825–837.
- [15] K. V. Sudhakar. “Metallurgical investigation of a failure in 316L stainless steel orthopaedic implant”. *Eng Fail Anal*. **2005**: 12, 249–256.
- [16] K. D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies. “Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals”. *Scripta Mater*. **2010**: 63, 1201–1204.
- [17] K. D. Ralston, D. Fabijanac, N. Birbilis. “The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys”. *Electrochim Acta*. **2011**: 56, 1729-1736.
- [18] Srikant Gollapudi. “Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials”. *CORROS SCI*. **2012**: 62, 90–94.
- [19] W. R. Osorio, C. M. Freire, A. Garcia, *Mat Sci Eng A-Struct*. **2005**: 402, 22–32.
- [20] W. R. Osorio, C. M. Freire, A. Garcia. “The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys”. *J Alloy Compd*. **2005**: 397, 179–191.
- [21] K. D. Ralston, N. Birbilis. “Effect of Grain Size on Corrosion- A Review”. *Corrosion*. **2010**: 66 (7) 075005-1 - 075005-13
- [22] P. Schmuki, S. Virtanen, A.J. Davenport, C.M. Vitus. “Transpassive dissolution of Cr and sputter-Deposited Cr oxides studied by in situ X-ray near-edge spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.*. **1996**: 143 (12) 3997-4005.
- [23] A.W.E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O.A. Olsson, S. Mischler. “Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions”. *Electrochim Acta*. **2004**: 49, 2167–2178.
- [24] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, TX, **1974**.