Mecánica Computacional Vol XXXIV, págs. 3491-3504 (artículo completo) Sebastián Giusti, Martín Pucheta y Mario Storti (Eds.) Córdoba, 8-11 Noviembre 2016

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROPULSORES DE PLASMA PULSANTES ABLATIVOS DE TEFLÓN MEDIANTE UN MODELO CERO DIMENSIONAL

Emmanuel W. Gómez^a y Sergio A. Elaskar^{a,b}

^aInstituto de Estudios Avanzados en Ingeniería y Tecnología, IDIT – UNC – CONICET, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina, deptaeron@efn.uncor.edu, http://www.inv.idit.efn.uncor.edu/

^bDepartamento de Ingeniería Aeronáutica, FCEFyN, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina, deptaeron@efn.uncor.edu

Palabras Clave: Propulsión, Impulso, Masa ablacionada, Sensibilidad.

Resumen. En este artículo se presenta la simulación numérica de un modelo cero dimensional desarrollado para estimar la masa ablacionada y el impulso en propulsores de plasma pulsantes ablativos de teflón (PPPA). En dicho modelo se plantea un balance de energía que relaciona tanto la generación como el transporte del pulso de corriente, la formación del arco, la disipación de energía por efecto joule, la aceleración del plasma y la aceleración de los gases neutros. La ecuación de balance de energía es escrita en términos de la masa ablacionada de Teflón y en función de los principales parámetros eléctricos y geométricos del propulsor. Desde esta ecuación es posible despejar la masa ablacionada. Además, se realiza un estudio de sensibilidad del modelo respecto de algunas variables tales como la resistividad y la emisividad del plasma en el arco. Se comparan los resultados numéricos con aquellos dados en la literatura especializada para distintos PPPA. Finalmente, se busca identificar las variables más relevantes respecto a la predicción de la masa ablacionada, el bit de impulso y el impulso específico, además se evalúan posibles líneas de acción para introducir mejoras en el modelo en función de las tendencias encontradas en los resultados numéricos.

INTRODUCCIÓN

Los propulsores de plasma pulsantes ablativos (PPPA) son dispositivos de propulsión eléctrica los cuales ionizan y aceleran el propelente por medio de efectos electromagnéticos (fuerza de Lorentz) y gasdinámicos (en menor medida) para producir empuje. Son dispositivos convenientes para realizar correcciones de órbita y controles de actitud en microsatélites debido a su capacidad de producir pequeños bits impulso (I_{bit}) y relativamente alto impulso específico (I_{sp}) con una alta confiabilidad y bajos requerimientos de potencia (Burton and Turchi, 1998; Myers and Cassady, 1998). A pesar de su baja eficiencia, normalmente inferior al 10% (Vondra and Thomassen, 1974), aunque teóricamente podría llegar a ser del 44% y 60% para geometría de electrodos paralela y coaxial respectivamente (Burton et al., 1998), siguen siendo atractivos debido a su robustez, simpleza constructiva, y en el caso de utilizarse propelente en estado sólido (generalmente Teflón), su diseño compacto y seguro (Rayburn et al. 2000).

Con el objetivo de disponer de una herramienta simple y rápida para predecir el comportamiento de este tipo de motores, se han elaborado modelos teóricos simples para los PPPA o los denominados motores magnetoplasmadinámicos (MPD), tales como los presentados por Andrenucci et al. (1979), Choueiri (1998), Brito et al. (2004), y Paoletti et al. (2004), entre otros.

En este trabajo se realizan algunas modificaciones al modelo propuesto por Brito et al. (2004) y Paoletti et al. (2004), el cual puede utilizarse en motores cuya geometría de la cámara de aceleración sea coaxial o paralela. Se analizan los resultados obtenidos en cuanto a la masa ablacionada por pulso y el bit de impulso. También se realizan simulaciones considerando como variable la resistividad del plasma o el grado de ionización y la emisividad

FUNCIONAMIENTO DE UN PPPA

De forma simplificada, podemos representar esquemáticamente a los PPPA mediante el diagrama que se muestra en la Figura 1. En dicha figura se destacan los elementos que caracterizan a motores de este tipo como la unidad acondicionadora de potencia (UAP), el banco de capacitores, la bujía de ignición y la barra de teflón comprimida por un resorte.

Inicialmente, la UAP es la encargada de cargar el capacitor el cual a su vez impone una tensión dada entre los electrodos. Luego se utiliza la bujía de ignición para iniciar la descarga de corriente o arco eléctrico entre el ánodo y el cátodo en cercanías de la superficie del propelente, liberando la energía previamente almacenada en el capacitor. La elevada temperatura en la cámara producto de la descarga de corriente es suficiente para ablacionar una pequeña capa de la superficie de teflón e ionizar parcialmente el gas resultante, el cual será acelerado hacia el exterior de la cámara por medio de la fuerza de Lorentz. Por otro lado, el gas que no ha sido ionizado o materia neutra también es expulsada hacia el exterior por medio de efectos gasdinámicos. Este proceso se repite dándole la característica pulsante a este tipo de motores.

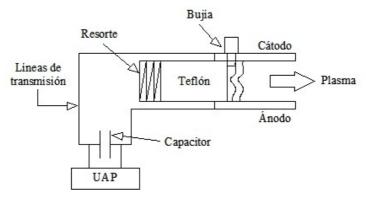


Figura 1: Esquema típico de un PPPA.

En la Figura 2 podemos ver un esquema circuital típico con el cual se puede modelar este tipo de motores donde puede apreciarse la característica RLC del mismo.

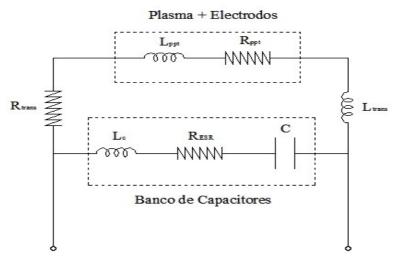


Figura 2: Esquema circuital típico de un PPPA.

MODELO CERO DIMENSIONAL

Consideraciones generales

A continuación se presentan las consideraciones generales del Modelo Cero Dimensional (MCD) presentado originalmente por Brito et al. (2004), a saber:

- 1) El PPPA se modela por medio de un análisis cero dimensional, es decir, una ecuación algebraica.
- 2) El balance de energía comienza en el capacitor o banco de capacitores debido a que el tiempo de descarga es gobernado básicamente por este elemento.
- 3) La cámara de aceleración, los electrodos y el plasma se consideran como componentes de un circuito eléctrico RLC independientes del tiempo.
- 4) El plasma es considerado como un cuerpo negro ($\varepsilon = 1$).
- 5) La energía específica para la ablación del teflón (e_{gas}) es de 1.5x10⁶ [J/kg].
- 6) Se considera al plasma como confinado dentro de un volumen a temperatura uniforme.
- 7) Las partículas neutras se expanden como un gas perfecto dentro de una cavidad subsónica, por lo que la mayor velocidad de éstas será la velocidad del sonido.
- 8) Se supone que la masa ionizada es un 10% de la masa ablacionada.

9) La energía empleada en la aceleración electromagnética es la mitad de la energía en el arco ($E_{arc} = 2E_{em}$).

Ecuación de balance de energía

Las energías puestas en juego en un PPPA se muestran en la Figura 3. A partir de este diagrama, podemos escribir:

$$E_0 = E_{ioule} + E_{sh} + E_{heat} + E_{gas} + E_{em} + E_{et}$$
 (1)

En donde E_0 es la energía almacenada en los capacitores, E_{joule} es la energía disipada por efecto Joule en las líneas de transmisión, E_{sh} es la energía perdida en las vainas de potencial, E_{heat} es la energía perdida por radiación, E_{gas} es la energía necesaria para ablacionar y sublimar el teflón, E_{em} es la energía electromagnética en el plasma y E_{et} es la energía correspondiente a los efectos gasdinámicos.

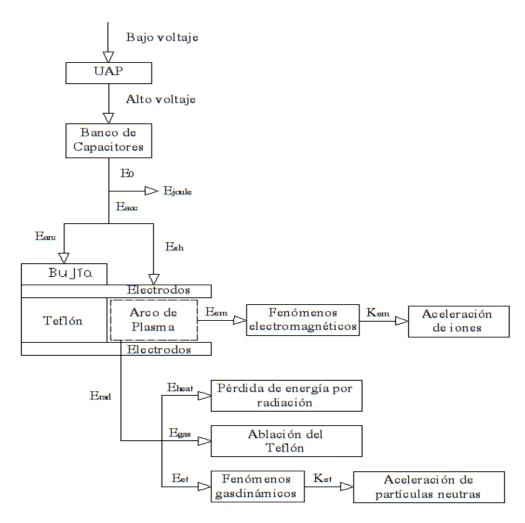


Figura 3: Balance de energías en un PPPA.

Luego de expresar cada una de las energías que intervienen en función de E_0 y/o de eficiencias energéticas η , queda:

$$E_{0} = (1 - \eta_{trans})E_{0} + (1 - \eta_{sh})\eta_{trans}E_{0} + (1 - \alpha_{A})(\eta_{trans}\eta_{sh}E_{0} - E_{em}) + me_{gas} + C_{em}\frac{E_{0}^{2}}{m} + \frac{m}{C_{et}}$$
(2)

En la ecuación anterior η_{trans} es la eficiencia en las líneas de transmisión, η_{sh} es la relación entre la energía que es utilizada para la generación del arco y la que ingresa a la cámara de aceleración, α_A es la relación entre el área expuesta del Teflón y el área de radiación del arco, mientras que C_{em} y C_{et} son dos contantes que caracterizan la aceleración electromagnética y gasdinámica.

Cálculo de la masa ablacionada

Si de la ecuación anterior (Ec. 2) despejamos la masa ablacionada m, obtenemos:

$$m = \frac{\alpha_A \eta_{trans} \eta_{sh} E_0 \pm \sqrt{(\alpha_A \eta_{trans} \eta_{sh} E_0)^2 - 4\alpha_A C_{em} E_0^2 (e_{gas} + C_{et}^{-1})}}{2(e_{gas} + C_{et}^{-1})}$$
(3)

Como esta ecuación depende del espesor de arco δ a través de varios parámetros entre los cuales se encuentran la resistencia del plasma y la relación entre el área expuesta del Teflón y el área de radiación del arco (α_A), se introduce el concepto de "espesor de arco ideal", el cual es un parámetro que verifica la hipótesis 9) y además anula el radicando de la Ec. 3, simplificando dicha ecuación y dando lugar a un único valor de masa ablacionada, es decir:

$$m = \frac{\alpha_A \eta_{trans} \eta_{sh} E_0}{2(e_{qas} + C_{et}^{-1})} \tag{4}$$

Como se podrá apreciar, el proceso de obtener la masa ablacionada resultará iterativo. En la Figura 4 se presenta de manera esquemática este procedimiento.

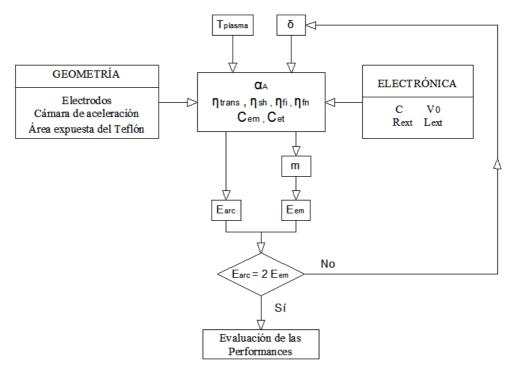


Figura 4: Determinación del espesor de arco ideal.

De esta manera, para poder calcular el espesor de arco ideal y correr el modelo será necesario ingresar y conocer los siguientes parámetros:

- 1) Tipo de alimentación del teflón (Breech-Fed o Side-Fed).
- 2) Área expuesta del Teflón.
- 3) Geometría de los electrodos (coaxial o paralela) y de la cámara de aceleración.
- 4) Parámetros Eléctricos (capacidad C, voltaje de operación del capacitor V_0 , resistencia equivalente del banco de capacitores R_{ESR} , resistencia de las líneas de transmisión R_{trans} , inductancia del banco de capacitores L_c , e inductancia de las líneas de transmisión L_{trans}).
- 5) Constantes físicas (e_{gas} , constante universal de los gases ideales R, y la constante de Stephan Boltzman σ) y parámetros invariantes (relación de calores específicos γ , porcentaje de masa iónica ablacionada α_i , masa atómica de los productos neutros del plasma M, y la resistividad del plasma ρ_{ppt}).

En la Fig. 4, η_{fi} y η_{fn} son las eficiencias de los flujos congelados de la materia ionizada y neutra respectivamente (Burton et al., 1998; Jahn, 1968).

Impulso producido durante un pulso

El bit de impulso I_{bit} , lo podemos obtener como la suma del aporte magnetogasdinámico y gasdinámico, es decir:

$$I_{bit} = \frac{L'_{ppt}E_0}{2R_{tot}} + \alpha_n ma \tag{5}$$

En la cual a es la velocidad del sonido, α_n es la proporción de masa neutra en relación a la masa total ablacionada m, L'_{ppt} es el gradiente de inductancia por unidad de longitud y R_{tot} es la resistencia total del circuito.

Impulso específico

El impulso específico se puede obtener como el cociente entre el bit de impulso y el peso de la masa ablacionada, a saber:

$$I_{esp} = \frac{I_{bit}}{ma} \tag{6}$$

En donde g es la aceleración de la gravedad a nivel del mar.

MODELO CERO DIMENSIONAL MODIFICADO

Con el objetivo de estimar con una mejor aproximación los valores reportados utilizando el MCD presentado anteriormente en los trabajos de Brito et al. (2004) y Paoletti et al. (2004), se realizaron los siguientes cambios dando lugar al Modelo Cero Dimensional Modificado (MCDM):

- 1) Se fijó en un valor típico el valor de $\alpha_A = 0.375$ y $\alpha_A = 0.66$ para motores de geometría de electrodos paralela y coaxial respectivamente (Burton et al., 1998). De esta manera, en vez de calcular el área de radiación utilizando el espesor de arco ideal, se obtiene como $A_{rad} = A_p/\alpha_A$, donde A_p es el área expuesta del Teflón que puede calcularse fácilmente y sin realizar ninguna simplificación.
- 2) Luego de obtener el espesor de arco que satisface que $E_{arc} = 2E_{em}$ (hipótesis 9) asumiendo para ello una temperatura inicial del plasma alrededor de 2 [eV] según

Burton et al. (1998), se verifica que la temperatura de radiación obtenida del MCD sea igual a la temperatura inicial del plasma, de no ser así, se repite todo el proceso pero considerando que la temperatura inicial del plasma es la temperatura de radiación calculada en el paso anterior, hasta que se verifique dicha condición. Esto da lugar a otro proceso iterativo.

En la Figura 5 podemos ver el nuevo procedimiento para determinar el espesor de arco ideal. Es un nuevo esquema ya que además de verificar que $E_{arc}=2E_{em}$, el modelo verifica que $T_{plasma}=T_{rad}$.

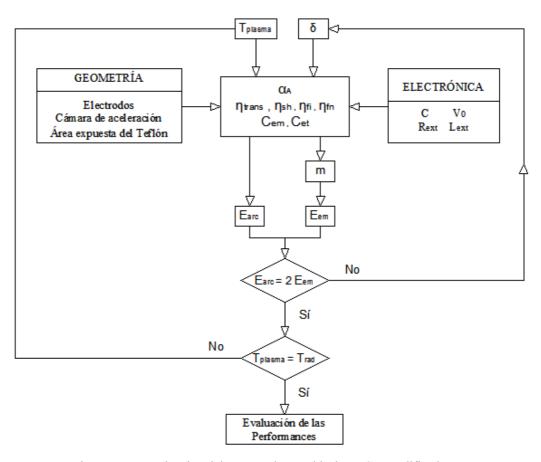


Figura 5: Determinación del espesor de arco ideal – MCD modificado.

La temperatura de radiación T_{rad} surge del balance de energías presentado en la Figura 3, del cual tenemos que:

$$E_{arc} = E_{em} + E_{rad} \tag{7}$$

Luego, como $E_{rad} = \varepsilon \sigma A_{rad} T_{rad}^4 t_{rad}$, despejando T_{rad} obtenemos:

$$T_{rad} = \left(\frac{E_{arc} - E_{em}}{\varepsilon \sigma A_{rad} t_{rad}}\right)^{1/4} \tag{8}$$

Siendo t_{rad} el tiempo de radiación el cual se toma igual a un cuarto del período T_{RLC} , que surge de analizar el circuito equivalente mostrado en la Figura 2, es decir:

$$t_{rad} = \frac{T_{LRC}}{4} = \frac{\pi}{2} \left[\frac{1}{L_{tot}C} - \left(\frac{R_{tot}}{2L_{tot}} \right)^2 \right]^{-1/2}$$
 (9)

APLICACIÓN DEL MODELO CERO DIMENSIONAL MODIFICADO

Con el objetivo de evaluar las modificaciones realizadas al MCD, se utilizó el MCDM para obtener la masa ablacionada y el bit de impulso de cuatro motores conocidos y referenciados en la literatura especializada, los mismos que fueron analizados en los trabajos de Brito et al. (2004) y Paoletti et al. (2004). Estos son el Les-6 (Turchi et al., 1998; Mikellides and Turchi, 1996), el XPPT-1 (Spanjers et al., 1996), el APPT (Palumbo ad Guman, 1975) y el PPT-4 (Bushman et al., 1998). Los dos primeros motores tienen una alimentación del tipo Breech-Fed, mientras que los dos últimos, del tipo Side-Fed. La Geometría de electrodos y cámara de aceleración es del tipo rectilínea o paralela para los tres primeros motores mencionados anteriormente, mientras que para el último, es de tipo coaxial.

En la Tabla 1 siguiente podemos ver los valores experimentales, los valores obtenidos con el MCDM, y el error porcentual cometido al evaluar la masa ablacionada, el bit de impulso y el impulso específico de cada motor.

Parametros	LES-6	XPPT-1	PPPA	PPT-4
mexp [ugr]	10	28,5	1780	45
Ibit exp [uNs]	31,2	279,5	17000	252
Iesp exp [S]	318,04	999,70	973,55	570,85
mpred [ugr]	5,03	31,3	1839,14	42,53
Ibit pred [uNs]	29,84	190,98	13215,41	255,41
Iesp pred [S]	604,73	621,98	732,48	612,17
e m [%]	50%	10%	3%	5%
e Ibit [%]	4%	32%	22%	1%
e Iesp [%]	90%	38%	25%	7%

Tabla 1: Resultados obtenidos utilizando el MCDM.

En las Figuras 6, 7 y 8 siguientes se muestra el error porcentual cometido por el MCD y el MDCM al evaluar las performances de cada motor.

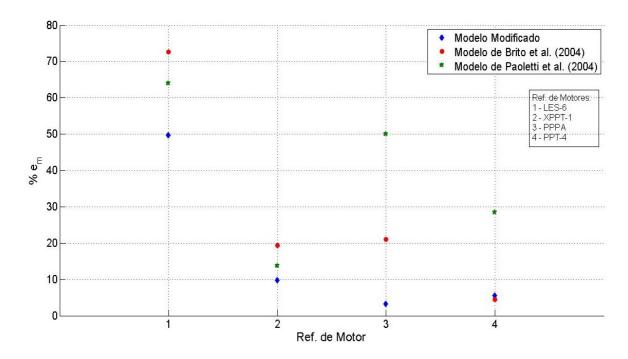


Figura 6: Error porcentual en la masa ablacionada – MCD y MDCM.

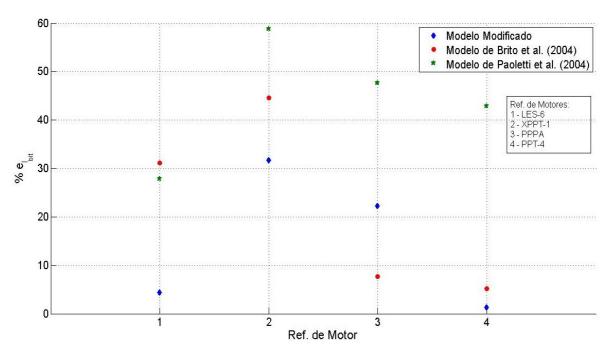


Figura 7: Error porcentual en el bit de impulso – MCD y MDCM.

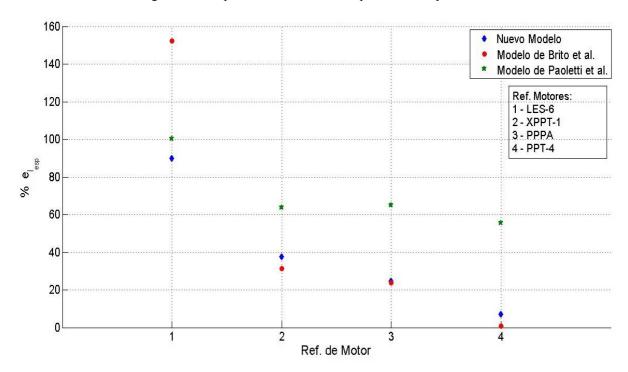


Figura 8: Error porcentual en el impulso específico – MCD y MDCM.

De las figuras anteriores podemos ver que en general los resultados mejoran al utilizar el MCDM, lográndose un error promedio del 17% en la masa ablacionada, mientras que respecto al bit de impulso, el error medio es del 15%. En cuanto al impulso específico, el error medio cometido es del 40%.

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Utilizando el MCDM y con la finalidad de evaluar variaciones en algunos de los parámetros de entrada del modelo, los cuales a priori no son conocidos con exactitud, se realizaron dos tipos de simulaciones:

1) Variando la Resistividad del Plasma (ρ_{ppt}): Una de las variables puestas en juego al analizar este tipo de modelos es el grado de ionización del plasma, lo cual determinará su Resistividad. Según Spitzer (1959), para un gas completamente ionizado podemos determinar de manera simplificada la resistividad del mismo mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{ppt} = 3.80 \times 10^3 \frac{z \ln(A)}{\gamma_E T_{plasma}^{3/2}}$$
 (10)

Donde z representa el grado de ionización del plasma, ln(A) es un parámetro que depende de la densidad del plasma y su temperatura, el cual puede obtenerse de tablas; y γ_E es un coeficiente de corrección que toma en cuenta la interacción entre electrones.

Se realizaron simulaciones considerando el plasma simplemente ionizado (z = 1), doblemente ionizado (z = 2) y triplemente ionizado (z = 3).

2) Variando la Emisividad del Plasma (ε): En este caso, se varía dicho parámetro en un rango que va desde 0.3 hasta 1.

En las Figuras 9, 10 y 11 se muestran los resultados obtenidos al variar el grado de ionización del plasma en relación a la masa ablacionada, el bit de impulso y el impulso específico. Cada curva representa a un motor diferente.

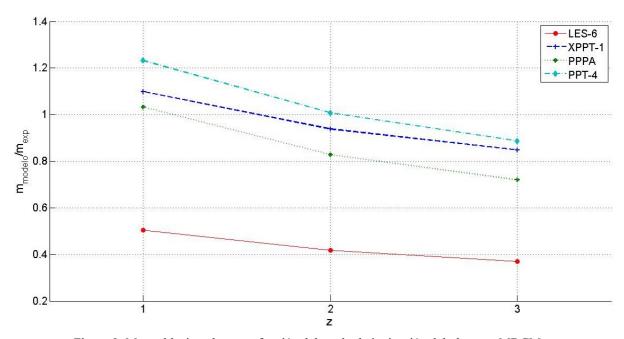


Figura 9: Masa ablacionada como función del grado de ionización del plasma - MDCM.

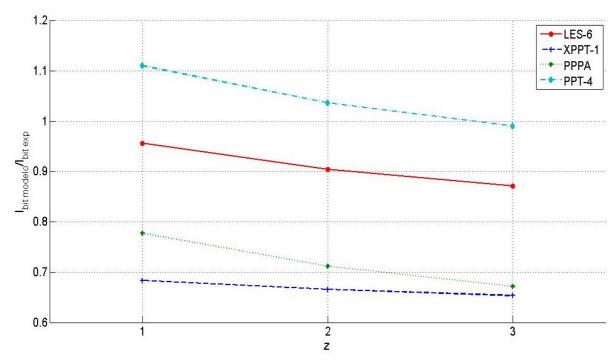


Figura 10: Bit de impulso como función del grado de ionización del plasma – MDCM.

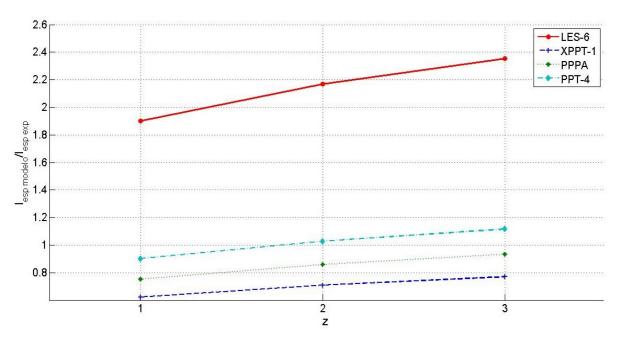


Figura 11: Impulso específico como función del grado de ionización del plasma – MDCM.

Como se puede ver, a medida que aumentamos el grado de ionización disminuye tanto la masa ablacionada como el bit de impulso, alejándonos del valor experimental para cada caso. En cuanto al impulso específico, vemos que aumenta con el grado de ionización, obteniendo mejores aproximaciones para z=3. Las variaciones máximas producidas al considerar el plasma simplemente ionizado o triplemente ionizado son de aproximadamente 30% para la masa ablacionada, 15% para el bit de impulso y 25% para el impulso específico. De lo anterior, se puede decir que con un grado de ionización igual a 1 (z=1) obtenemos las mejores estimaciones tanto para la masa ablacionada como para el bit de impulso, mientras que z=3 es conveniente para estimar el impulso específico.

En cuanto a la sensibilidad del modelo respecto a la Emisividad del Plasma ε , en las Figuras 12, 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos:

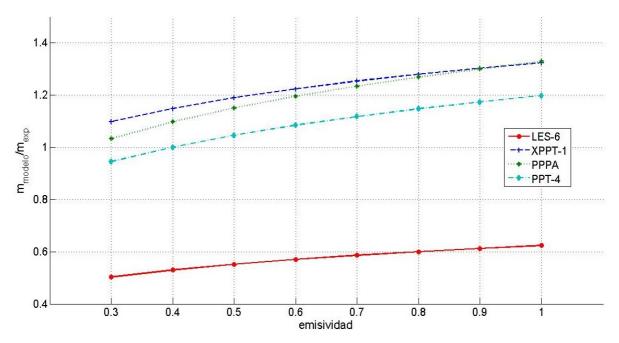


Figura 12: Masa ablacionada como función de la emisividad del plasma - MDCM.

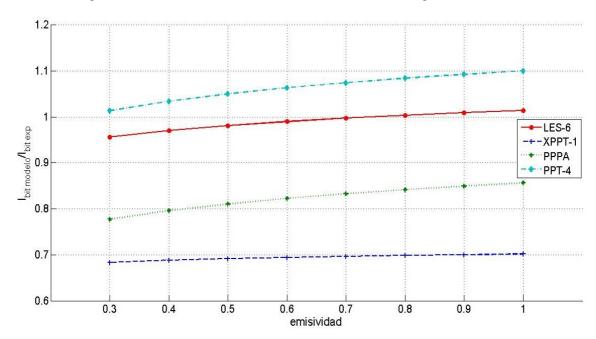


Figura 13: bit de impulso como función de la emisividad del plasma – MDCM.

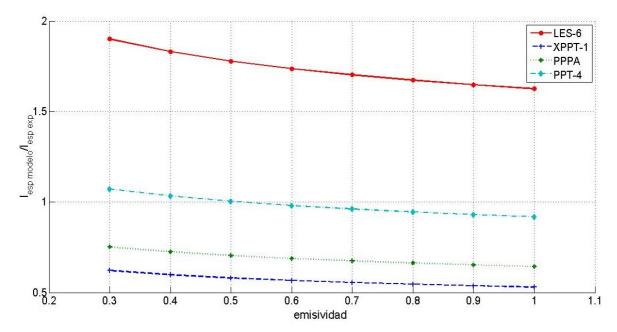


Figura 14: Impulso Específico como función de la emisividad del plasma – MDCM.

De las figuras anteriores vemos que se puede ver que a medida que aumentamos la emisividad del plasma, aumenta la masa ablacionada y el bit de impulso, mientras que el impulso específico disminuye, obteniéndose en la mayoría de los casos una mejor estimación en la masa ablacionada y el impulso específico cuando la emisividad es igual a 0.3 mientras que para la estimación del bit de impulso, cuando la emisividad es igual a 1.

CONCLUSIONES

Como se ha mostrado anteriormente, las modificaciones realizadas al Modelo Cero Dimensional han resultado en una mejora de las estimaciones en cuanto a la masa ablacionada, el bit de impulso y el impulso específico, lográndose un error medio del 17%, 15% y 40% respectivamente, considerando $\gamma=1.4$ y $\varepsilon=0.3$. Al imponer un valor típico de α_A de acuerdo a la geometría de electrodos y la cámara de aceleración, nos independizamos de obtener dicho parámetro a partir del espesor de arco ideal, el cual no deja de ser una idealización. Ese hecho mejora los resultados sobre todo los referentes a la masa ablacionada. Por otro lado, la condición de que la temperatura del plasma sea igual a la temperatura de radiación aporta mayor consistencia al modelo, ya que la ecuación para determinar la temperatura de radiación surge naturalmente del balance de energía en el cual se basa el mismo. Por último, al considerar al plasma con una dada emisividad, esto proporciona una variable más a ajustar en el modelo.

En cuanto al análisis de sensibilidad realizado se encontró que el modelo estima mejor los resultados de la masa ablacionada y el bit de impulso en el caso de considerar al plasma simplemente ionizado. En el caso del impulso específico, se obtienen mejores estimaciones considerando al plasma con un grado de ionización igual a tres. La variación máxima obtenida al variar el grado de ionización de uno a tres fue del 30% para la masa ablacionada, mientras que para el bit de impulso y el impulso específico fue de 15% y 25% respectivamente.

En relación a la emisividad del plasma se observó que la masa ablacionada y el bit de impulso aumentan al aumentar dicho parámetro, mientras que el impulso específico disminuye. Se pudo ver que, para la masa ablacionada y el impulso específico el modelo arroja mejores estimaciones si consideramos una emisividad igual a 0.3, mientras que

respecto al bit de impulso, cuando la emisividad es igual a 1. La variabilidad máxima al variar la emisividad de 0.3 a 1 fue aproximadamente del 20% para la masa ablacionada, del 10% para el bit de impulso y del 20% para el impulso específico.

REFERENCIAS

- Andrenucci, M., Lenci, R., Naso, V., and Melli, R., Design of Solid-Propellant MPD thrusters. *IEPC*, 14th, 1979.
- Brito, C., Elaskar, S., Brito, H., and Paoletti, N., Zero-Dimensional Model for Preliminary Design od Ablative Pulsed Plasma Thrusters. *Journal of Propulsion and Power*, pp. 970-977, 2004.
- Burton, R., and Turchi, P., Pulsed Plasma Thruster. *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 14, No. 5, 716-735, 1998.
- Burton, R., Wilson, M., and Bushman, S., Energy Balance and Efficiency of the Pulsed Plasma Thruster. *AIAA*, 3808, 1998.
- Bushman, S., Burton, R., and Antonsen, E., Arc Measurements and Performance Characteristics of a Coaxial Pulsed Plasma Thruster. *AIAA*, pp. 98-3660, 1998.
- Choueiri, E., Scaling of Thrust in Self-Field Magnetoplasmadynamic Thrusters. *Journal of Propulsion and Power*, pp. 744-753, 1998.
- Jahn, R., Physics of Electric Propusion. McGraw-Hill Book Co., 1968.
- Mikellides, P., and Turchi, P., Modeling of Late-Time Ablation in Teflon Pulsed Plasma Thrusters. *AIAA*, pp. 96-2733, 1996.
- Myers, R., and Cassady, R., Overview of Mayor U.S. Industrial Program in Electric Propulsion. *AIAA*, 98-3179, 1998.
- Palumbo, D., and Guman, W., Effects of Propellant and Electrode Geometry on Pulsed Ablative Plasma Thruster Performance. *AIAA*, pp. 75-409, 1975.
- Paoletti, N., Elaskar, S., and Brito, H., Aplicación del Modelo Cero Dimensional para el Cálculo de Performances del Propulsor de Plasma Pulsante Ablativo de Teflón P⁴S. *Mecánica Computacional*, Vol. 23, pp. 2561-2573, 2004.
- Rayburn, C., Campbell, M., Hoskins, W., and Cassady, R., Development of a Micro Pulsed Plasma Thruster for the Dawgstar Nanosatellite. *AIAA*, 2000–3256, 2000.
- Spanjers, G., McFall, K., Gulczinski, F., and Spores, R., Investigation of Propellant Inefficiencies in a Pulsed Plasma Thruster. *AIAA*, pp. 96-2723, 1996.
- Spitzer, L., *Physique des gas completement ionisés*. Dunod, París, 1959.
- Turchi, P., Mikellides, I., Mikellides, P., and Schmahl, C., Theoretical Investigation of Pulsed Plasma Thrusters. *AIAA*, pp. 98-3807, 1998.
- Vondra, R., and Thoassen, K., Flight qualified pulsed plasma thruster for satellite control. *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 11, No. 9, 613-617, 1974.