

过冷 Fe₇₅Ni₂₅ 合金晶粒细化机制的研究 *

陈豫增 杨根仓 刘峰 刘宁 谢辉 周尧和
(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要 采用熔融玻璃净化结合循环过热的方法, 对过冷 Fe₇₅Ni₂₅ 合金的晶粒细化机制进行了系统的研究. 在所获得的过冷度范围内, 发现了两次晶粒细化现象. 基于理论计算和对实验结果的分析, 系统考察了合金的晶粒细化机制. 结果表明, 第一次晶粒细化 (56 K < ΔT < 145 K), 是由于重熔引起的枝晶骨架的破断; 而第二次晶粒细化 (ΔT > 209 K), 则是快速凝固收缩产生的应力导致枝晶碎断, 并在应变激活能和晶格畸变能的共同作用下引发再结晶的结果.

关键词 Fe-Ni 合金, 微观组织, 深过冷, 晶粒细化, 快速凝固

中图分类号 TG146.1, TG1131 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2006)07-0703-05

RESEARCH ON GRAIN REFINEMENT MECHANISM IN UNDERCOOLED Fe₇₅Ni₂₅ ALLOY

CHEN Yuzeng, YANG Gencang, LIU Feng, LIU Ning, XIE Hui, ZHOU Yaohe
State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072
Correspondent: LIU Feng, professor, Tel: (029) 88460374, E-mail: chyzeng_nwpu@163.com
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50395103, 50501020) and Natural Science Foundation of Shaanxi Province in China (No.2004E108)
Manuscript received 2005-10-09, in revised form 2005-12-30

ABSTRACT The grain refinement mechanisms of undercooled Fe₇₅Ni₂₅ alloys were investigated by fluxing and cyclic superheating. Within the undercooling, ΔT, range achieved, two kinds of grain refinement were observed. In combination with the calculation and the analysis of experiment results, the grain refinement mechanisms were elucidated. The results indicate that the first grain refinement, occurring at 56 K < Δt < 145 K, can be ascribed to the breakup of dendrite-skeleton owing to remelting, and the second grain refinement at ΔT > 209 K, was due to the recrystallization induced by the stress originating from the rapid solidification contraction.

KEY WORDS Fe-Ni alloy, microstructure, undercooling, grain refinement, rapid solidification

过冷纯金属和合金的组织演化一直受到材料学界广泛关注的一个重要原因就是深过冷合金的凝固组织中观察到了晶粒细化现象^[1]. 自 Walker^[2] 于 1956 年首次在金属 Ni 的过冷熔体中观察到晶粒细化以来, 人们已经在多种合金系^[3-9] 中观察到了这一现象. 研究者们提出了多种不同的晶粒细化机制来解释这种现象, 如应力破断和再结晶机制^[6]、枝晶重熔机制^[7, 10]、空穴形核机制^[11]、流动影响机制^[12]、枝晶破断时间和再辉后糊状区时间的关系机制 (即 Karma 模型)^[5, 13]、以及生长不稳定性机制^[14]. 但究竟可以用何种机制来解释深过冷合金凝固组织中普遍存在的晶粒细化现象, 目前尚无定

论, 仍有待于进一步研究.

近年来, 人们在多个单相合金系 (如: Ni-Cu^[5, 7], Ni 基高温合金^[6], Ni-C^[8] 和 Fe-Co^[9] 等) 的低过冷度和大过冷度下的凝固组织中观察到了两次晶粒细化现象. 目前普遍认为低过冷度范围内的晶粒细化现象依赖于溶质的分配^[15]. 考虑到 Fe-Ni 合金的平衡溶质分配系数较小, 所以在 Fe-Ni 合金系中这种小过冷度下的晶粒细化能否发生仍存在争议^[16].

本文以 Fe₇₅Ni₂₅ 合金为研究对象, 系统探讨了该合金深过冷条件下的晶粒细化机制.

1 实验方法

实验用母合金采用纯度为 99.9% 的 Fe 和纯度为 99.99% 的 Ni 于氩气保护下, 在石英坩锅中采用高频感应加热的方法进行原位熔配. 然后将熔配好的母合金分割成小块, 制成质量为 5 g 的金属试样. 将试样和一定质量的

* 国家自然科学基金项目 50395103, 50501020 和陕西省自然科学基金项目 2004E108 资助

收到初稿日期: 2005-10-09, 收到修改稿日期: 2005-12-30

作者简介: 陈豫增, 男, 1980 年生, 博士生

B₂O₃ 玻璃 (一般为试样质量的 15%—20%) 装入石英管后置于高频线圈中进行熔炼. 采用经过 PtRh30-PtRh6 热电偶恒温标定过的自制红外测温仪 (响应时间 5 ms, 误差 1 K) 记录试样的温度变化.

实验开始前先对真空室抽真空, 并返充高纯 Ar 气. 对合金进行高频感应加热, 净化玻璃在合金的导热作用下发生熔化, 进而包裹在合金周围, 待合金温度升至高于液相线温度以上 100 K 左右时, 保温 3—5 min, 使净化玻璃和液态金属充分接触, 以吸附金属熔体中的难熔杂质, 并充分排气. 然后关闭电源, 使合金液自然冷却至室温. 循环多次直至获得较高的过冷度. 通过对冷却曲线的实时观测, 采用触发形核的方法, 使合金在设定的过冷度下凝固, 为了避免触发介质对凝固组织的影响, 本实验采用高熔点石英玻璃棒作为触发介质.

凝固后的试样沿试样中心抛开, 对横截面进行打磨抛光后, 使用 5g FeCl₃, 50 mL HCl 和 100 mL H₂O 的混合溶液进行腐蚀. 采用 Olympus PMG3 型光学显微镜对腐蚀后的金相组织进行分析拍照, 采用 Quantimet 500 图形分析系统的晶粒度测量软件测定凝固组织的晶粒度.

2 实验结果与讨论

由 Fe-Ni 相图可知^[17], Fe₇₅Ni₂₅ 合金位于该相图的 γ 单相区, 平衡条件下合金在凝固后会发生 $\gamma \rightarrow \alpha(\text{Fe}) + \text{FeNi}_3$ 的共析反应, 在本实验的条件下由于冷速较高 (约 20 K/s), 共析反应被抑制, γ 相通过马氏体的相变方式直接转变为马氏体. 但是值得指出的是, 马氏体相变的过程对凝固生成的奥氏体晶粒的形态和晶粒度影响不大, 因此, 可以认为最终凝固组织的晶粒形态能够代表凝固形成的奥氏体晶粒形态.

2.1 微观组织特点

通过多次重复性实验发现在实验所获得的过冷度区内, Fe₇₅Ni₂₅ 合金的凝固组织发生了 3 次形态转变. 图 1 给出了该合金在不同过冷度下的典型凝固组织. $\Delta T < \Delta T_{c1}$ ($=56$ K) 时, 凝固组织为粗大的枝晶, 在该过冷度范围内, 随过冷度的增大, 树枝晶的侧向分支熔断成细小的粒状晶, 但枝晶的主干仍然保留在凝固组织中 (图 1a); $\Delta T_{c1} < \Delta T < \Delta T_{c2}$ ($=145$ K) 时, 凝固组织完全演变为细小的粒状晶组织 (图 1b); $\Delta T_{c2} < \Delta T < \Delta T_{c3}$ ($=209$ K) 时, 凝固组织又转变为发达的枝晶 (图 1c); 当 $\Delta T > \Delta T_{c3}$ 时, 凝固组织为晶界平直的细小等轴晶 (图 1d).

通过对凝固组织晶粒度的测量发现, 随过冷度的增大凝固组织的晶粒度出现了两次明显的细化 (见图 2), 分别位于 ΔT_{c1} — ΔT_{c2} 和 $\Delta T > \Delta T_{c3}$ 两个过冷度区间.

2.2 晶粒细化机制讨论

基于晶粒的细化源于枝晶熔断机制的假设, Karma 等^[5,13] 提出了枝晶的糊状区破断模型. Karma 模型成

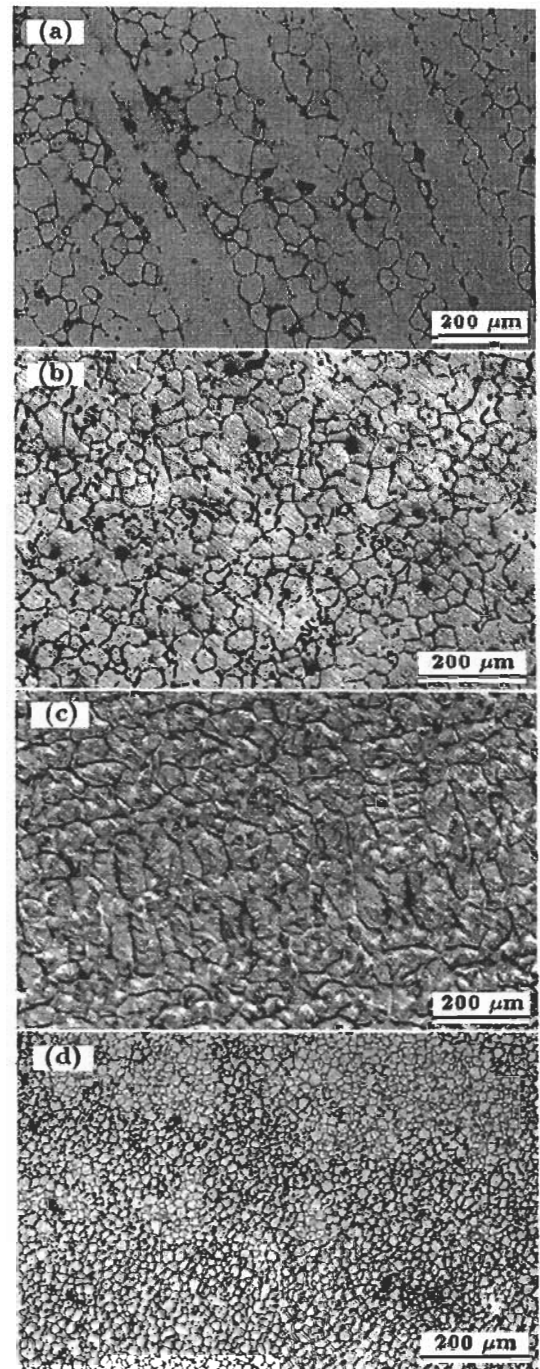


图 1 Fe₇₅Ni₂₅ 合金在不同过冷度下的凝固组织

Fig.1 As-solidified microstructures of Fe₇₅Ni₂₅ alloys at different undercoolings

- (a) $\Delta T=32$ K, coarse dendrite structure and due to the remelting effect, the side branch are remelted into the granular grains
- (b) $\Delta T=74$ K, refined granular grains resulting from the first grain refinement
- (c) $\Delta T=147$ K, well developed dendrite
- (d) $\Delta T=209$ K, refined equiaxed crystals formed as a result of the second grain refinement

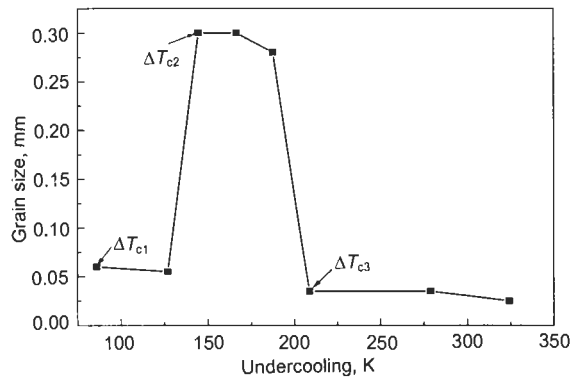


图2 实验测得的 Fe₇₅Ni₂₅ 合金在不同过冷度下凝固组织的晶粒度与过冷度的定量关系

Fig.2 Relationship between the measured grain sizes of the samples at different undercoolings and initial undercoolings, i.e. $\Delta T_{c1}=56$ K, $\Delta T_{c2}=145$ K and $\Delta T_{c3}=209$ K, two grain refinements were observed in the range of $\Delta T_{c1}-\Delta T_{c2}$ and $\Delta T > \Delta T_{c3}$

成功地解释了 Ni-Cu^[5,13], Ni-C^[8], Fe-Co^[9], Co-Pd^[15] 等合金系的过冷熔体中凝固组织的晶粒细化现象. 该模型指出, 如果枝晶的有效破断时间 Δt_{bu} 小于合金再辉后的糊状区 (post-recalescence) 时间 Δt_{pl} , 则枝晶将发生破断并导致晶粒的细化; 反之晶粒细化将不能发生. 可以从实验所得的温度曲线上直接测得, 具体的测量方法可参见文献 [5]. Δt_{bu} 可由下式计算得到 [5]:

$$\Delta t_{bu} \approx \frac{3}{2} \frac{R(\Delta T)^3}{d_0 D_c} \left| \frac{m_1 C_0 (1 - k_e)}{\Delta H_f / c_p} \right| \quad (1)$$

式中, $R(\Delta T)$ 表示枝晶主干半径 R 为过冷度 ΔT 的函数, m_1 为液相线斜率, C_0 为合金成分, k_e 为平衡分配系数, ΔH_f 为熔化焓, c_p 为合金比热容, D_c 为合金液相的溶质扩散系数, $d_0 = \Gamma c_p / \Delta H_f$, 为毛细长度, 其中 Γ 为 Gibbs-Thomson 系数.

根据式 (1) 计算 Δt_{bu} 时, 首先要得到枝晶主干半径 R 与过冷度 ΔT 之间的关系. 然而, 目前尚未见可以直接计算 R 的数学模型, 但有很多模型可以计算出枝晶尖端半径 R_{tip} 的值, 而 R 与 R_{tip} 的关系可表示为 $z = R/R_{tip}$, 其中 z 为与合金类别有关的比例常数 [5], 对于 Fe-Ni 合金 z 可取 20^[18]. 利用 Boettinger 等 [19] 提出的过冷熔体中的枝晶生长模型 (即 BCT 模型), 可以计算得到 R_{tip} 与过冷度 ΔT 的函数关系; 再利用 R 与 R_{tip} 的关系即可间接得到 R 与过冷度 ΔT 的函数关系. 据此, 将表 1 中的热力学数据代入式 (1) 即可得 Δt_{bu} 随过冷度的变化曲线, 再将实验测得的 Δt_{pl} 的值经过拟合绘入同一坐标系中即可得到 ΔT 与 Δt_{bu} 的关系 (见图 3). 可以看出, 当 $\Delta T > 48$ K 时, Δt_{bu} 小于再辉后糊状区的时间 Δt_{pl} . 该计算结果表明, 当过冷熔体的过冷度大于临界过冷度

表 1 计算有效破断时间 Δt_{bu} 所用到的 Fe₇₅Ni₂₅ 合金的物性参数 [17,20]

Table 1 Physical parameters used in calculating Δt_{bu} of Fe₇₅Ni₂₅ alloy^[17,20]

Parameters	Value
Heat of fusion ΔH_f , J/mol	14514
Specific c_p , J/(mol·K)	8.31
Diffusion coefficient D , m ² /s	6×10^{-9}
Thermal diffusivity α , m ² /s	5.35×10^{-6}
Slope of liquidus m , K/at.%	-1.64
Partition coefficient k_e	0.92
Atom spacing a_0 , m	5×10^{-9}
Liquidus temperature T_L , K	1762.7
Gibbs-Thomson coefficient, K_m	3.25×10^{-7}

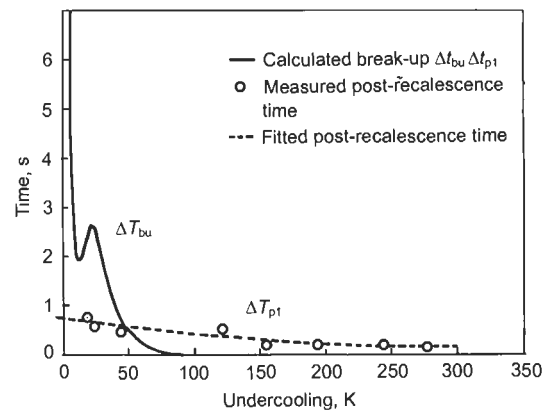


图3 计算得到的枝晶有效破断时间 Δt_{bu} 和通过拟合得到的再辉后的糊状区时间 Δt_{pl} 与过冷度之间的关系

Fig.3 Calculated dendrite break-up time Δt_{bu} (solid line) and fitted post-recalescence time Δt_{pl} (dash line) vs undercooling, the dark dots are measured from the temperature profiles

48 K 时, 合金的凝固组织会发生晶粒细化, 由于该模型预测的临界过冷度值 48 K 和实验观测值 56 K 接近, 可以认为 Karma 模型能够解释凝固组织出现的第一次晶粒细化现象. 显然, 该模型不能解释 Fe₇₅Ni₂₅ 合金在较高过冷度下出现的晶粒细化现象, 即第二次晶粒细化. 因此, Fe₇₅Ni₂₅ 合金凝固组织中的第二次晶粒细化现象应由其它机制解释.

Li 等 [7] 指出, 再辉过程中枝晶主干中心部位 (也就是最初凝固区域) 的无量纲过热度 $\Delta \bar{T}'_S$ 可以用来考察枝晶的重熔情况. $\Delta \bar{T}'_S$ 可由下式表示:

$$\Delta \bar{T}'_S = \frac{T_R - T'_S}{\Delta T'_0} \quad (2)$$

式中, T_R 为再辉最高点的温度, 假设再辉是一个绝热的过程, 则 T_R 可以根据质量和能量守恒定律计算得到 [21],

T'_S 是对应于枝晶主干部位的成分为 C'_S 的平衡固相线温度, $\Delta T'_0$ 是合金成分为 C'_S 时的结晶温度间隔. 其中 T'_S 和 $\Delta T'_0$ 可以分别表示为

$$T'_S = T_L + m\left(\frac{C'_S}{k_0} - C_0\right) \quad (3)$$

$$\Delta T'_0 = mC'_S\left(1 - \frac{1}{k_0}\right) \quad (4)$$

式中, T_L 是初始成分 C_0 下的平衡液相线温度, m 为液相线斜率. 从枝晶尖端的稳态的溶质扩散解可知, 枝晶主干中心的成分 C'_S 也就是快速凝固过程中枝晶尖端的固相成分

$$C'_S = \frac{kC_0}{1 - (1 - k)I_V(Pc)} \quad (5)$$

式中, $I_V(Pc) = Pc \exp(Pc)E_1(Pc)$ 是溶质 Peclet 数 $Pc(= VR_{tip}/(2D_c))$ 的 Ivantsov 函数; v, R_{tip} 和 D_c 分别为枝晶生长速度、枝晶尖端半径和溶质扩散系数. v 和 R_{tip} 与过冷度 ΔT 的关系可由 BCT 模型^[19] 求得. $k = (k_0 + v/v_D)/(1 + v/v_D)$ ^[22] 是非平衡溶质分配系数, k 可以用来评估快速凝固过程中的溶质截留, 其中 $V_D = D_c/a_0$ 是溶质扩散率, a_0 为原子特征扩散长度.

将表 1 中所列的物理参数代入式 (2—5) 中, 就可以得到 $\Delta \bar{T}'_S$ 与 ΔT 之间的关系. 如图 4 所示, 随过冷度的增加, 无量纲过热度 $\Delta \bar{T}'_S$ 先由 0 增加至其最大值, 然后开始下降, 且 $\Delta \bar{T}'_S$ 的最大值均位于第一次晶粒细化发生的过冷度范围 $\Delta T_{c1} - \Delta T_{c2}$. 说明该过冷度范围内的初生枝晶受到了强烈的重熔作用. 另一方面, 由 Karma 模型的分析结果可知, 当 $\Delta T > 48$ K 时, 枝晶有效破断时间小于再辉后糊状区时间, 致使在 $\Delta T_{c1} - \Delta T_{c2}$ 的过冷度范围内受到严重重熔作用的初生枝晶有足够的时间发生破碎, 从而导致了第一次晶粒细化的发生. 由图 1 和图 4 可以看出, 随着过冷度的逐渐增大, 合金的无量纲过热度逐渐增大, 导致枝晶的二次分支开始熔断成细小的粒状晶. 但是由于无量纲过热度未达到最大值, 且枝晶的有效破断时间大于再辉后的糊状区时间, 枝晶还不能完全发生熔断; 而当 $\Delta T > \Delta T_{c1}$ 时, 时间和过热条件都已经具备此时初生枝晶得以完全熔断, 从而形成均匀、细小的粒状晶组织, 如图 1b 所示.

如图 4 所示, 当过冷度超过 150 K 后, 枝晶主干中心部位液相的无量纲过热度开始降低, 枝晶在这样的条件下所受到重熔作用较小, 再辉放出的结晶潜热不足以使枝晶发生熔断. 因此在 $\Delta T_{c2} < \Delta T < \Delta T_{c3}$ 的过冷度范围内, 初生的树枝晶骨架得以完整地保留在凝固组织中 (图 1c). 然而, 当过冷度大于 ΔT_{c3} 时, 凝固组织的晶粒度急剧降低, 即所谓的第二次晶粒细化. 由于此时无量纲过热度已经降至非常低的水平, 所以第二次细化应归因于其它因素而不是枝晶的重熔.

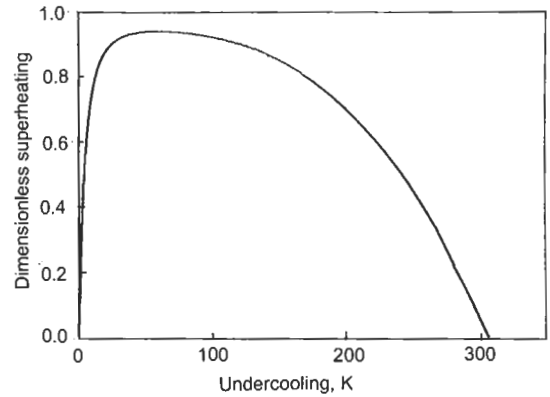


图 4 无量纲过热度随过冷度的变化曲线

Fig.4 Calculated dimensionless superheating vs undercooling for Fe-Ni alloy

Willnecker 等人^[23] 发现, 对于某一特定的合金系, 合金的凝固组织发生晶粒细化所对应的临界枝晶生长速度 v^* 为定值, 但是对不同的合金成分对应于 v^* 的临界过冷度 ΔT^* 有所不同, 并将这种对应于 v^* 所发生的晶粒细化现象解释为当晶体生长速度超过原子扩散速度时所发生的初生枝晶的碎断. 实验证明对于 Fe-Ni 合金该临界速度为 20—30 m/s^[24]. 将表 1 数据代入 BCT 模型^[19] 可求得对应于 $v^*=30$ m/s 的临界过冷度为 177 K. 考虑到潜在的实验误差及热力学参数取值的误差, 可以认为该临界过冷度与实验观测值基本一致. 可以认为发生在过冷 Fe₇₅Ni₂₅ 合金中的第二次晶粒细化源于枝晶的生长速度超过临界速度 v^* 时初生枝晶所发生的晶粒碎断. Willnecker 等人^[23] 并未阐明枝晶发生碎断的物理本质. 本文作者认为, 过冷 Fe₇₅Ni₂₅ 合金的第二次晶粒细化应归咎于快速凝固过程中枝晶的生长速度超过临界速度 v^* 时, 凝固收缩应力所导致的初生枝晶破断和再辉后凝固组织所发生的再结晶.

在深过冷合金熔体中, 凝固发生后, 初生枝晶会迅速充满整个熔体, 并形成网状的骨架结构. 当枝晶生长速度很大时, 枝晶尖端的熔体不能及时地补充凝固收缩造成的体积骤变, 从而导致在枝晶间骤然产生很大的收缩应力. 当熔体的初始过冷度非常大时, 枝晶的生长速度也将变得非常大. 根据 Aziz^[22] 的溶质截留模型, 在这种情况下, 凝固过程中的溶质截留程度将显著增大, 使得初生枝晶的过饱和度大大增加, 进而导致初生固相发生严重的晶格畸变, 使初生固相中的晶格畸变能剧增. 另一方面, 在深过冷熔体的快速凝固过程中, 凝固速度的增大会导致初生固相中的点、线、面缺陷增多^[6], 使得初生枝晶内部储存了大量的应变激活能. 当枝晶的生长速度足够大, 超过某一临界值 v^* 时, 储存了大量内应力和应变激活能的初生枝晶骨架在凝固过程中体积收缩产生的应力作用下就会发生瞬间的破断, 瓦解成枝晶碎片. 有研究表明^[1,6,7], 当

合金的初始过冷度超过某一临界值时, 伴随快速再辉的发生, 会出现响亮的爆鸣声, 并将这种现象解释为压力波在瞬间释放扫过初生枝晶骨架所发出的声音. 本文作者在实验中也观察到了这一现象, 这恰恰说明体积骤变产生的应力释放导致了枝晶的碎断. 再辉后凝固组织在应变激活能和晶格畸变能的共同作用下迅速发生再结晶, 从而形成均匀、细小的等轴晶组织, 使凝固组织的晶粒度大大降低^[25]. 由图 1d 可以看出, 凝固组织的晶粒细小且均匀, 同时晶界平直, 显然是再结晶的产物, 从而直接证明了凝固后再结晶的发生.

3 结论

采用熔融玻璃净化和循环过热结合的方法使 Fe₇₅Ni₂₅ 合金获得了深过冷. 发现随着过冷度的增加, 合金的凝固组织出现了两次晶粒细化现象. 第一次晶粒细化应归因于严重的过热条件下初生枝晶的重熔; 而第二次晶粒细化则应归因于大过冷度下合金在快速凝固过程中液-固相变的体积骤变所产生的巨大应力, 致使初生枝晶的骨架发生破断, 再辉后凝固组织在应变激活能和晶格畸变能的共同作用下发生的再结晶.

感谢上海交通大学材料学院的李金富副教授对本课题的帮助和建议, 同时感谢西北工业大学凝固技术国家重点实验的王锦程副教授在计算方面给予的帮助.

参考文献

- [1] Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1994; R12: 177
- [2] Walker J L. In: Pierre G L St, ed., *The Physical Chemistry of Process Metallurgy (Part 2)*, NY: Interscience, 1959: 845
- [3] Li J F, Yang G C, Zhou Y H. *Mater Res Bull*, 1998; 33: 141
- [4] Dragnevski K I, Cochrane R F, Mullis A M. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 479

- [5] Schwarz M, Karma A, Eckler K, Herlach D M. *Phys Rev Lett*, 1994; 73: 1380
- [6] Liu Fe, Yang G C, Guo X F. *Mater Sci Eng*, 2001; A311: 54
- [7] Li J F, Liu Y C, Lu Y L, Yang G C, Zhou Y H. *J Cryst Growth*, 1998; 192: 462
- [8] Eckler K, Norman A F, Gärtner F, Greer A L, Herlach D M. *J Cryst Growth*, 1997; 173: 528
- [9] Liu N, Yang G C, Chen Y Z, Zhou Y H. *Prog Nat Sci*, 2006; 16(1): 120
(刘宁, 杨根仓, 陈豫增, 周尧和, 自然科学进展, 2006; 16(1): 120)
- [10] Jackson K A, Hunt J D, Uhlmann D R, Stewart T P. *TMS-AIME*, 1966; 236: 149
- [11] Horvay G. *Int J Heat Mass Transfer*, 1965; 8: 195
- [12] Kobayashi K F, Hogan L M. *Met Forum*, 1978; 1: 165
- [13] Karma A. *Int J Non-Equilib Process*, 1998; 11: 201
- [14] Mullis A M, Cochrane R F. *J Appl Phys*, 1997; 82: 1380
- [15] Herlach D M, Eckler K, Karma A, Schwarz M. *Mater Sci Eng*, 2001; A304-306: 20
- [16] Zambon A, Badan B, Eckler K, Gärtner F, Norman A F, Greer A L, Herlach D M, Ramous E. *Acta Mater*, 1998; 46: 4657
- [17] Chuang Y Y and Chang Y A. *Met Trans*, 1987; 18A: 733
- [18] Chen Y Z, Yang G C, Liu F, Liu N, Xie H, Zhou Y H. *J Cryst Growth*, 2005; 282: 490
- [19] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. In: Mehrabian R, Parrish P A, eds., *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*, Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing Division, 1988: 13
- [20] Branders E A. *Smithells Metals Reference Book*. 6th ed., London: Butterworths, 1991
- [21] Piccone T J, Wu Y, Shiohara Y, Flemings M C. *Metall Trans*, 1987; 18A: 925
- [22] Aziz M J. *J Appl Phys*, 1982; 53: 1154
- [23] Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. *Appl Phys Lett*, 1990; 56: 324
- [24] Barth B, Eckler K, Herlach D M, Alexander H. *Mater Sci Eng*, 1991; A133: 790
- [25] Powell G L F. *TMS-AIME*, 1969; 245: 1785