

Zakres Obniżonej Plastyczności w stopie CuNi25

P. Sakiewicz, R. Nowosielski

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: piotr.sakiewicz@polsl.pl

Streszczenie: Celem niniejszej pracy było określenie występowania Zakresu Obniżonej Plastyczności (ZOP) w stopie CuNi25 o średniej wielkości ziarna wynoszącej 50 μm . Za pomocą statycznej próby rozciągania z szybkością $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ w zakresie 300-800°C wyznaczono wartości przewężenia i wydłużenia. Próbki po odkształceniu poddano badaniom metalograficznym oraz fraktograficznym na mikroskopach świetlnym oraz skaningowym. Badania przeprowadzone nad tym stopem wykazały relację pomiędzy mikrostrukturą a zakresem występowania efektu temperatury minimalnej plastyczności. Poszerzyły także wiedzę o jego własnościach mechanicznych i pomogły dobrać odpowiednie parametry dla technologii jego przetwarzania.

Abstract: The following article contains the overview of the ductility minimum temperature (DMT) phenomenon in CuNi25 alloy with average grain size 50 μm . It was determined the course of elongation and reduction of area curves and the material structure in the range of 300-800°C. High temperature ductility tests showed a relation between microstructure and DMT effect. The investigations of high temperature tensile tests of this alloy completed the knowledge about mechanical properties and help to develop correct parameters for material production.

Słowa kluczowe: efekt temperatury minimalnej plastyczności, TMP, niejednorodne odkształcenie plastyczne, zakres obniżonej plastyczności, ZOP.

1. WSTĘP

Prawie we wszystkich metalach i ich stopach niezależnie od składu chemicznego, sposobu i szybkości odkształcania, historii technologicznej materiału oraz struktury wyjściowej, a także wielu innych czynników, występuje **Zakres Obniżonej Plastyczności (ZOP)**. Zakres ten mieści się pomiędzy 0,3 a 0,7 temperatury homologicznej (T_H), i charakteryzuje się występowaniem przejściowego minimum plastyczności, które definiuje się jako efekt **Temperatury Minimalnej Plastyczności (TMP)** (rys. 1) [1,2]. Efekt TMP został wielokrotnie stwierdzony i opisany w literaturze [3,4]. Nieznajomość przyczyn jego występowania jest

przeszkodą na drodze do pełnego poznania i wykorzystania własności metali oraz ich stopów podczas obróbki plastycznej, w pełnym zakresie temperatury podwyższonej. Szereg badań wykazał, że efekt ten jest wspólną cechą wielu, jeśli nie wszystkich, metali i stopów [5,6,7,8,9,10]. Stwierdzono go między innymi w stalach, stopach tytanu, w miedzi oraz jej stopach, w stopach aluminium, a także w innych mono i polikrystalicznych metalach i stopach. Efekt TMP występuje niezależnie od stanu naprężeń wewnętrznych, zaobserwowano go w próbach: rozciągania, skręcania, zginania, ściskania, prasowania, walcowania, kucia oraz w próbie udarności.

W metalach możemy zidentyfikować trzy temperaturowe obszary odkształcenia plastycznego: niskotemperaturowy, wysokotemperaturowy oraz pośredni zwany także przejściowym, mieszczącym się w zakresie 0,3 - 0,7 temperatury homologicznej (T_H). Zakres Obniżonej Plastyczności wokół TMP (rys. 1) zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ to w nim nakładają się na siebie nisko i wysokotemperaturowe mechanizmy odkształcenia plastycznego, a za punkt graniczny pomiędzy nimi wyznaczono temperaturę rekrytalizacji. W ZOP występuje także szereg wzajemnie sobie towarzyszących i występujących w różnorodnych kombinacjach mechanizmów, procesów oraz zjawisk, które ze względu na dynamiczne zmiany struktury lokują się w różnych rejonach i przebiegają niehomogenicznie z różnym natężeniem.

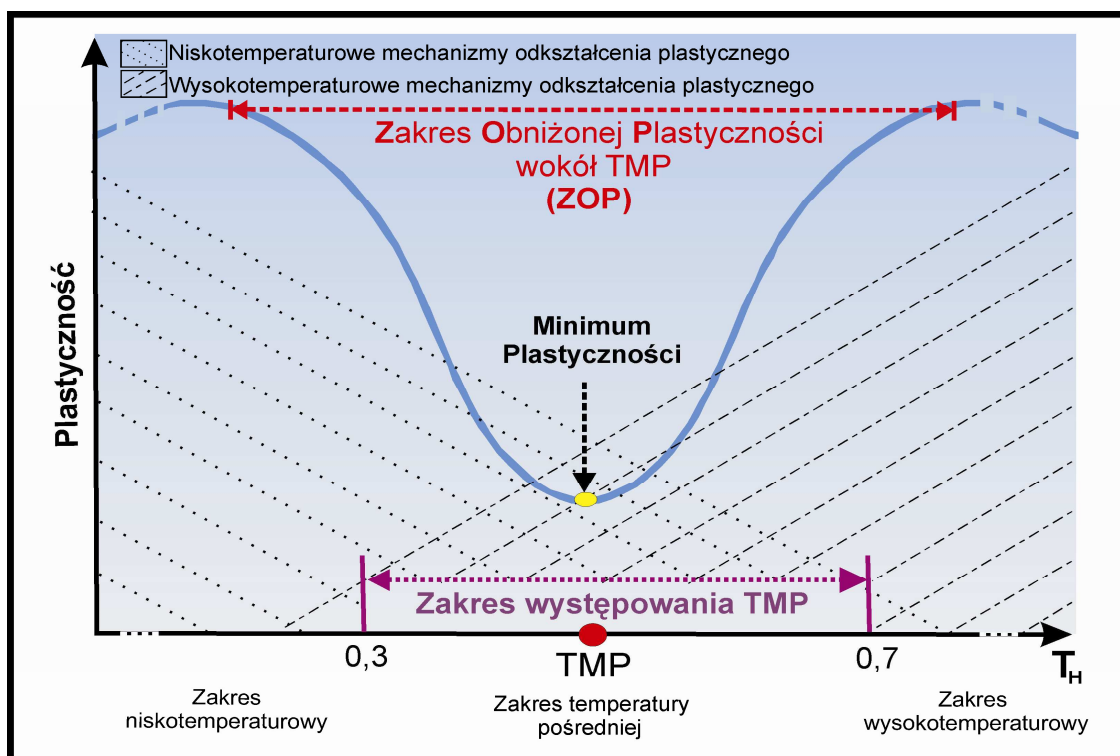
Należy jednak pamiętać, iż efekt TMP jest tylko kwantytatywnym wyznaczeniem temperatury charakteryzującej się najmniejszym poziomem plastyczności w ZOP. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, interesująca jest przede wszystkim odpowiedź na pytanie o przyczynę występowania obszaru o zmniejszonej plastyczności. Jej znalezienie pozwoli na optymalizację procesów technologicznych oraz oszczędności finansowe związane z procesami produkcji i eksploatacji wyrobów.

Zjawiskiem często towarzyszącym efektowi TMP jest Zjawisko Kruchości Międzykrystalicznej (ZKM) [11,12,13,14]. W próbkach większości metali odkształcanych w temperaturze niższej od ZOP występują przełomy transkrystaliczne plastyczne. W miarę zbliżania się do pośrednio-temperaturowego minimum plastyczności zauważyć można dominację przełomów międzykrystalicznych kruchych. Następnie stopniowo wraz ze wzrostem temperatury odkształcania ponownie przeważają przełomy plastyczne.

Jednym z efektów świadczącym o niejednorodnym przebiegu odkształcenia plastycznego w metalach jest spotykany w początkowym zakresie występowania zjawiska TMP efekt Portevin – Le Chatelier (PLC). Odnotowano go w wielu metalach i stopach [15,16]. Występuje podczas próby rozciągania (lub ściskania), ujawnia się w postaci nieregularności na krzywej rozciągania. Natury procesów odpowiedzialnych za pojawienie się tego efektu dotychczas w pełni nie wyjaśniono, a poglądy dotyczące jego fizycznych podstaw są zróżnicowane. Jak stwierdzono w [1,16] wpływ na to zjawisko ma temperatura i szybkość odkształcenia, stan naprężeń oraz mikrostruktura materiału, pośrednio zależy ono także od rodzaju i szybkości ruchu dyslokacji oraz szybkości migracji atomów. Widać więc, iż czynniki te są pokrewne z tymi, które wpływają na skalę efektu TMP.

Różnorodność badanych materiałów, metod badawczych oraz warunków, w których przeprowadzane są eksperymenty, a także nieosiągalność idealnej powtarzalności testów to tylko niektóre z wielu powodów utrudniających generalizację przyczyn oraz wyjaśnienie powodów występowania efektu TMP. Współczesna metodyka oraz aparatura badawcza pozwalają na dość dokładne eksperymentalne wyznaczenie przebiegu krzywych plastyczności metali. Można także wytypować z dużą trafnością relacje oraz wyznaczyć zależności pomiędzy zmiennymi czynnikami mającymi wpływ na proces odkształcenia plastycznego. Jednak wciąż nie można wskazać jednej przyczyny, odpowiedzialnej we wszystkich

przypadkach, za występowanie minimum plastyczności materiału podczas odkształcenia w zakresie $0,3 - 0,7T_H$. Z kwerendy literatury [1-25] wynika, iż na obniżenie plastyczności w obszarze ZOP oraz skalę efektu TMP wpływają: skład chemiczny, struktura wyjściowa oraz chwilowa badanego materiału, a także warunki przebiegu procesu odkształcania, tj. temperatura i szybkość odkształcania, stan naprężeń wewnętrznych i poziom odkształcenia, tudzież kształt próbki oraz stan jej powierzchni a także w niewielkim stopniu środowisko odkształcania. Wielokrotnie zaobserwowano także, że obniżenie plastyczności w temperaturze pośredniej występuje w bardzo szerokim zakresie przytoczonych czynników.



Rys. 1. Schemat występowania Zakresu Obniżonej Plastyczności (ZOP) wokół TMP

Fig.1. The range of Ductility Reduction Area and Ductility Minimum Temperature phenomenon occurrence

2. BADANIA WŁASNE

W badaniach wykorzystano jednofazowy stop miedzi z niklem CuNi25, o składzie chemicznym podanym w tabeli 1. Dostarczono go w postaci wlewków o wymiarach 250x400x600 mm, następnie przekuto na pręty o średnicy 16 - 19 mm. Pręty te zostały poddane przeciągnięciu na średnicę 15 mm, po czym pocięto je na odcinki o długości 300 mm. Materiał po kuciu a przed przeciąganiem miał drobnoziarnistą strukturę roztworu stałego α . Następnie pręty poddano wyżarzaniu ujednorodniającemu przez 30 minut w temperaturze 850 °C. Po obróbce cieplnej struktura materiału była jednorodna, a średnia wielkość ziaren materiału wynosiła 50 μm . Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono z szybkością $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ w zakresie 300-800 °C, w powietrzu na maszynie INSTRON 1195. Próbki po rozciąganiu zostały poddane obserwacjom na mikroskopie świetlnym MEF 4A firmy LEICA.

Badania fraktograficzne na odkształconych próbkach przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym DSM 940 firmy OPTON.

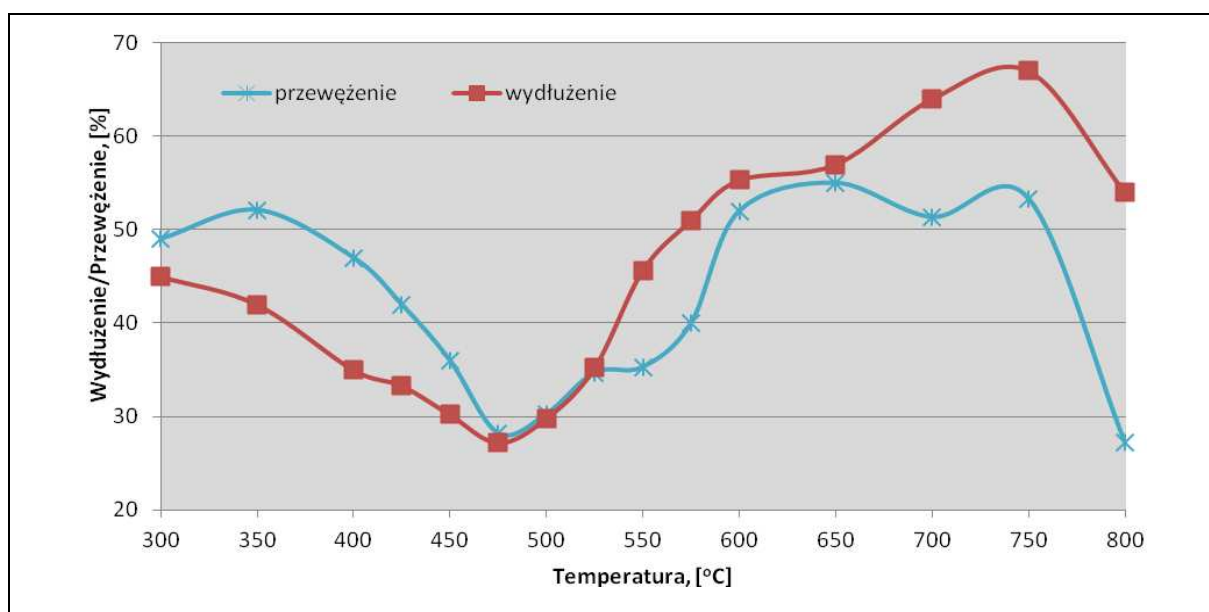
Tablica 1. Skład chemiczny stopu CuNi25 [%]

Table 1. Chemical composition of CuNi25 alloys [%]

CuNi25	Cu	Ni	Mn	Fe	Zn	Pb	S	C
	reszta	25,1	0,3	0,3	0,3	0,005	0,01	0,05

3. WYNIKI STATYCZNEJ PRÓBY ROZCIĄGANIA DLA STOPÓW CUNI25

Wyniki wysokotemperaturowych prób rozciągania stopu CuNi25 o średniej wielkości ziarna wynoszącej 50 μm odkształconego z szybkością $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ w powietrzu w zakresie 300 – 800°C potwierdziły występowanie Zakresu Obniżonej Plastyczności oraz efektu Temperatury Minimalnej Plastyczności (rys. 2). Zauważalny spadek plastyczności zaczyna się powyżej 300°C dla wydłużenia. Minimum wydłużenia wynoszące 27% odnotowano w temperaturze 475°C, również przewężenie osiąga w tej temperaturze swój najniższy poziom wynoszący 28%. Zakres obniżonej plastyczności kończy się zarówno dla przewężenia jak i wydłużenia w temperaturze 600°C.

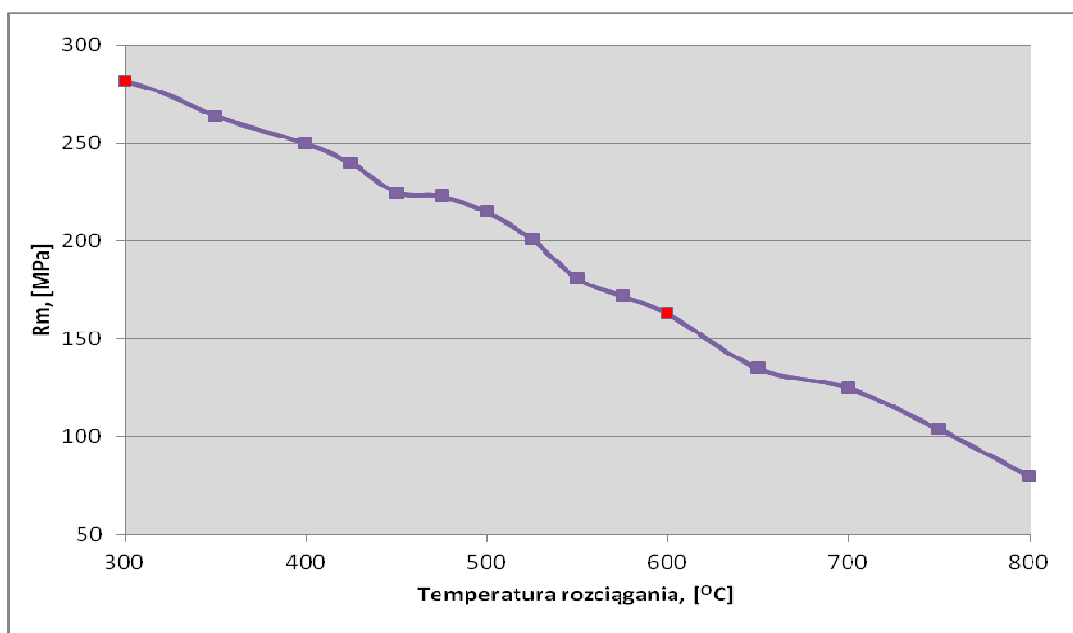


Rys. 2. Zależność przewężenia oraz wydłużenia od temperatury rozciągania dla stopu CuNi25 typ (A) 50, odkształconego z szybkością $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2. Elongation and reduction of area versus test temperature for CuNi25 alloy, after deformation with strain rate $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Po stwierdzeniu występowania efektu temperatury minimalnej plastyczności, dla stopu CuNi25 o średniej wielkości ziarna wynoszącej 50 μm , wyznaczono w ZOP wytrzymałość na

rozciąganie (R_m). Ponieważ zakres badań plastyczności zawierał się w przedziale 300 – 800 °C to dla tego obszaru na podstawie wykresów uzyskanych w rzeczywistych próbach rozciągania obliczono średnią arytmetyczną dla R_m . Pomiar wytrzymałości tego miedzioniklu przeprowadzone dla szybkości odkształcania $4,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ ujawniły, że zależność wytrzymałości na rozciąganie od temperatury badania ma prawie liniowy przebieg, zmniejszając się od 282 MPa dla 300 °C do 80 MPa dla 800 °C wraz ze wzrostem temperatury rozciągania, co zilustrowano na rys. 3



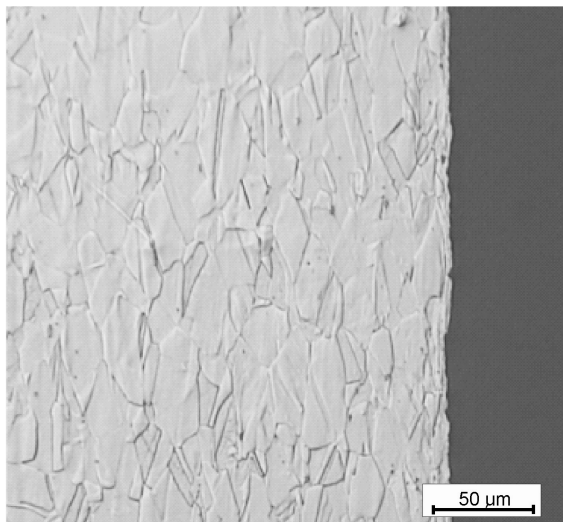
Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od temperatury odkształcania dla stopu CuNi25, odkształconego z szybkością $4,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$

Fig. 3. Ultimate tensile strength versus test temperature for CuNi25 alloy, after deformation with strain rate $4,2 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$

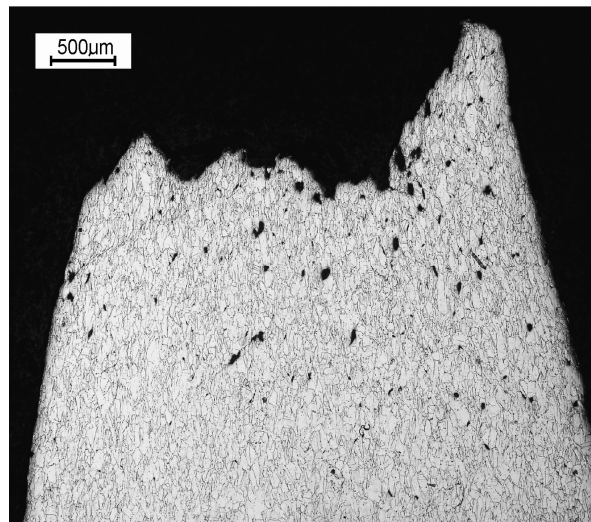
4. WYNIKI BADAŃ METALOGRAFICZNYCH

Podczas obserwacji na mikroskopie świetlnym stwierdzono, iż w próbkach po rozciągnięciu w temperaturze poniżej zakresu obniżonej plastyczności występuje struktura ziaren zbliżona do ziaren w próbkach nieodkształconych. Materiał rozciągnięty w zakresie 300 - 400 °C wykazuje ziarna wyraźnie wydłużone w kierunku odkształcania (rys. 4) oraz występujące nierównomiernie rozłożone bliźniaki odkształcenia. W tym zakresie temperatury nie zaobserwowano występowania pęknięć na granicach ziaren. W zakresie 425 – 550 °C zauważono występowanie dużej ilości pęknięć po granicach ziaren pierwotnych. Zarówno przy brzegach próbek jak i w ich wnętrzu (rys. 5,7), szczególnie w sąsiedztwie zbliżniczonych ziaren (rys. 6). W próbkach odkształconych powyżej 500 °C w strukturze badanego stopu odnotowano także „ząbkowane” granice ziaren (rys. 8 - 10) oraz sporadycznie występujące wydłużenie ziaren pierwotnych tylko w okolicach przełomu (rys. 11). Zauważalne są także drobne ziarna na granicach ziaren pierwotnych (rys. 9) i obszarach pęknięć (rys. 10,11), a także przy przełomach (rys. 12). W strukturze badanego stopu zauważono pęknięcia przebiegające po granicach ziaren szczególnie często występujące na

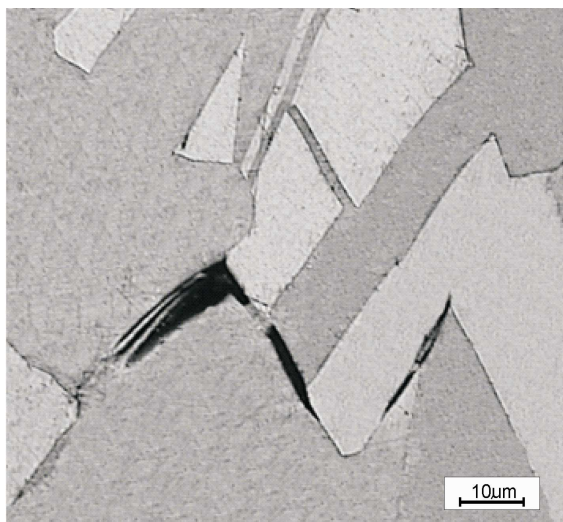
granicach trzech ziaren (rys. 10,11). W próbkach po odkształceniu w temperaturze wyższej od 550°C zaobserwowano wyraźniejsze ślady procesów aktywowanych cieplnie (rys. 11,12). Powyżej zakresu obniżonej plastyczności materiał wykazuje wzrost plastyczności, ponownie pojawiają się ziarna wydłużone w kierunku rozciągania (rys. 13), szczególnie przy przełomach.



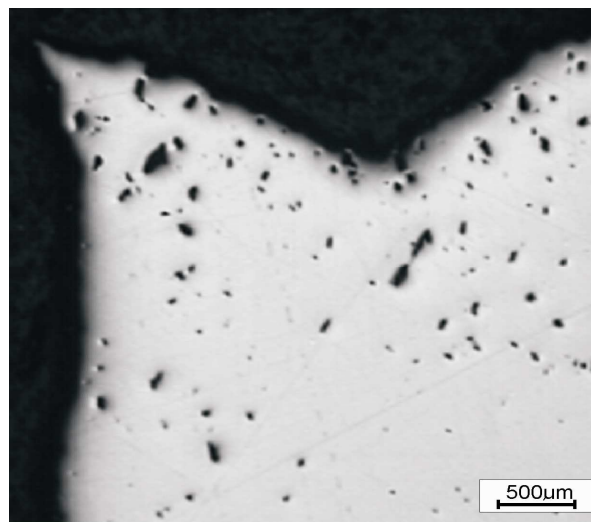
Rys. 4. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 300°C
Fig. 4. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 300 °C



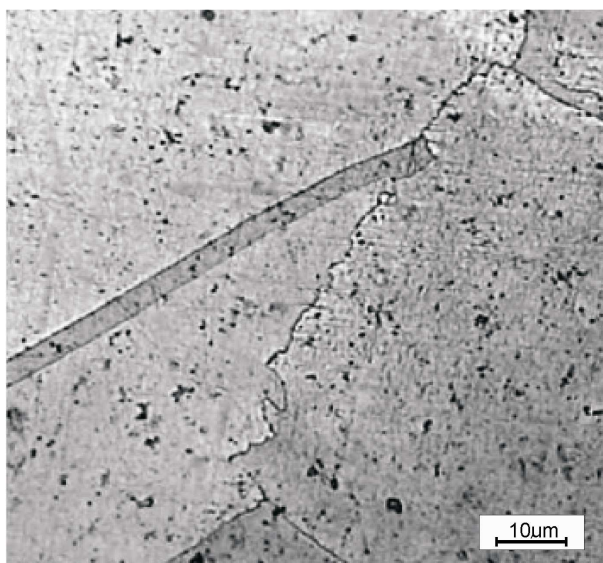
Rys. 5. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 475°C
Fig. 5. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 475 °C



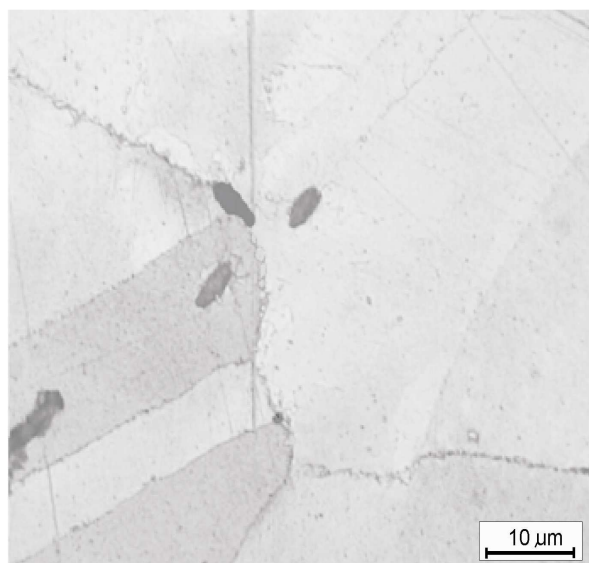
Rys. 6. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 475°C
Fig. 6. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 475 °C



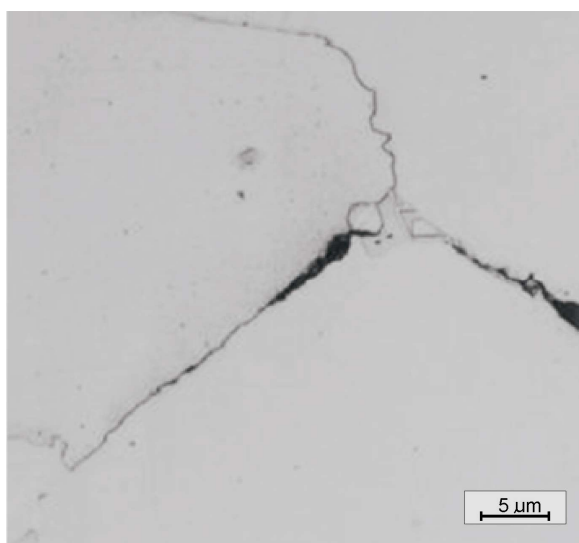
Rys. 7. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 500°C
Fig. 7. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 500 °C



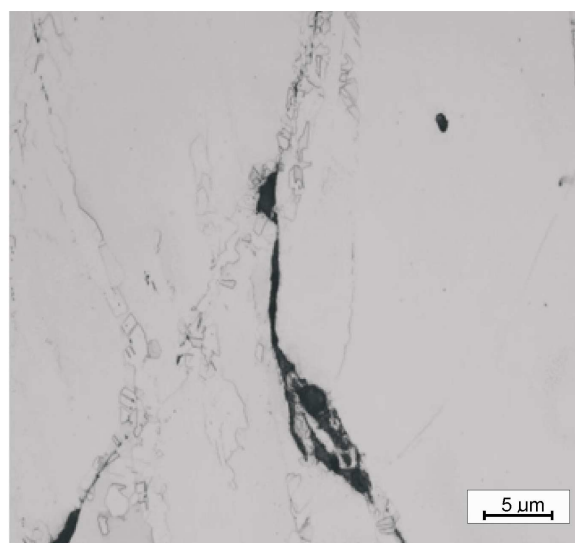
Rys. 8. Struktura stopu CuNi25
odkształconego w temperaturze 500°C
*Fig. 8. The structure of CuNi25 alloy after
deformation at 500 °C*



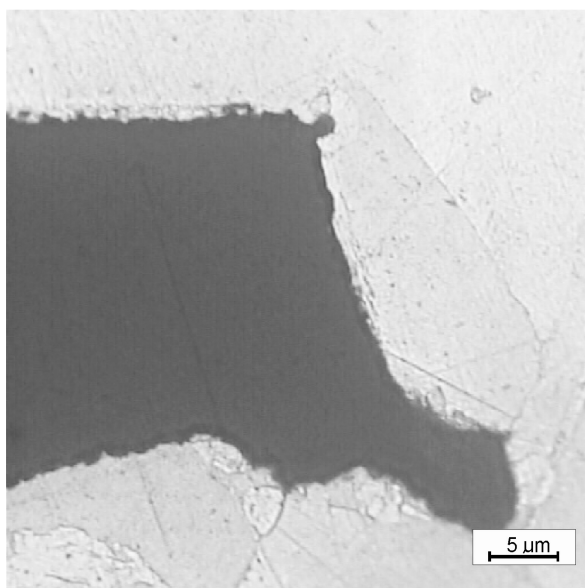
Rys. 9. Struktura stopu CuNi25
odkształconego w temperaturze 500°C
*Fig. 9. The structure of CuNi25 alloy after
deformation at 500 °C*



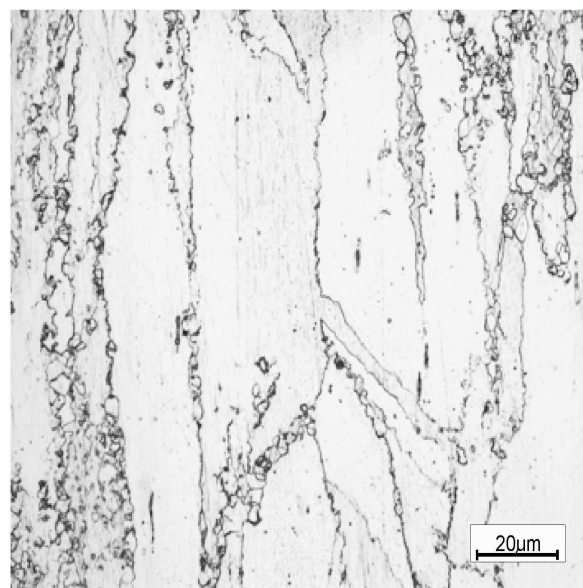
Rys. 10. Struktura stopu CuNi25
odkształconego w temperaturze 525°C
*Fig. 10. The structure of CuNi25 alloy
after deformation at 525 °C*



Rys. 11. Struktura stopu CuNi25
odkształconego w temperaturze 550°C
*Fig. 11. The structure of CuNi25 alloy
after deformation at 550 °C*



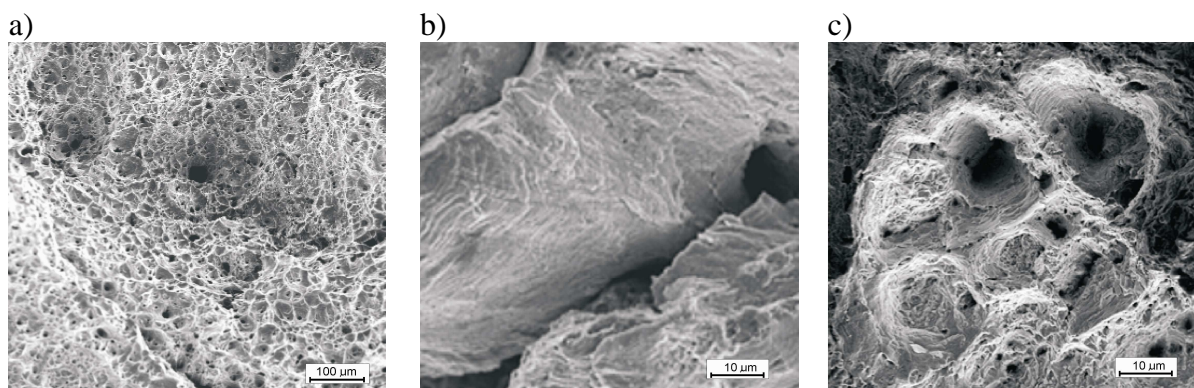
Rys. 12. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 650°C
Fig. 12. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 650 °C



Rys. 13. Struktura stopu CuNi25 odkształconego w temperaturze 700°C
Fig. 13. The structure of CuNi25 alloy after deformation at 700 °C

5. WYNIKI BADAŃ FRAKTOGRAFICZNYCH STOPU CUNI25

Wyniki obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym przełomów próbek ze stopu CuNi25 odkształconych w zakresie 300 - 800°C i analiza wyników badań statycznej próby rozciągania pozwoliły stwierdzić, iż charakter przełomu zmienia się wraz ze wzrostem temperatury rozciągania i zależy od zakresu występowania ZOP. W temperaturze do 350°C na powierzchni całego przełomu występuje pęknięcie ciągliwe transkrystaliczne (rys. 14A). Wraz ze wzrostem temperatury odkształcania plastyczność materiału spada, co obrazują krzywe rozciągania. Na przełomach można to zaobserwować w formie mieszanych przełomów transkrystalicznych oraz międzykrystalicznych o miejscowo zauważalnej ciągliwości. W TMP przełomy mają już charakter typowo międzykrystaliczny kruchy, co obrazuje zdjęcie przełomu próbki odkształconej w 500°C (rys. 14B). Często występują miejsca z widocznymi pęknięciami na granicach dwóch lub trzech ziaren. Powyżej 550°C przełomy ponownie zmieniają swoją morfologię i wykazują początkowo charakter międzykrystaliczny o zwiększonej plastyczności. Powyżej 600°C przełomy próbek z badanego stopu miedzi z niklem mają znowu charakter transkrystaliczny ciągliwy (rys. 14C).



Rys.14. Przełom próbki ze stopu CuNi25 rozciągniętej w temperaturze: A) 350°C, B) 500°C, C) 750°C, (SEM).

Fig.14. The fracture structure of CuNi25 (A) after deformation at A) 350°C, B) 500°C, C) 750°C, (SEM).

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W badanym stopie Zakres Obniżonej Plastyczności mieści się pomiędzy 0,3 a 0,7 T_H , i charakteryzuje się występowaniem przejściowego minimum plastyczności, które definiuje się jako efekt Temperatury Minimalnej Plastyczności (TMP). Najmniejszą plastycznością zarówno dla wydłużenia jak i przewężenia materiał wykazał w temperaturze 475°C. Badania metalograficzne wskazują wyraźne związki struktury z krzywymi odkształcenia. Dokonując oceny jakościowej można stwierdzić, że struktura, a ściślej liczba pęknięć jest związana z temperaturą odkształcenia. Największą ilość pęknięć obserwuje się w próbkach rozciągniętych w temperaturze odpowiadającej ZOP. Dużo mniejsza liczba pęknięć zauważalna jest po odkształceniu w temperaturze wyższej i niższej od ZOP. Pęknięcia w ZOP najczęściej lokalizują się po granicach ziaren oraz w punktach styku trzech granic ziaren. Na podstawie obserwacji można stwierdzić, iż odkształcenie plastyczne w ZOP przebiega niejednorodnie. Podczas badań fraktograficznych stwierdzono zmiany charakteru przełomu w zależności od temperatury odkształcenia. Próbki odkształcone poniżej ZOP wykazują przełom transkrystaliczny ciągły. Natomiast te rozciągnięte w TMP charakteryzują się w większości obszarów przełomem międzykrystalicznym kruchym. W próbkach rozciągniętych powyżej ZOP ponownie zazwyczaj występuje przełom transkrystaliczny ciągły. Na podstawie przeglądu literatury oraz badań własnych można stwierdzić, iż przyczyną występowania efektu TMP w stopach miedzi z niklem CuNi25 jest heterogeniczny przebieg procesu odkształcenia plastycznego oraz jego uporczywa lokalizacja prowadząca w mikroobszarach do utraty zapasu plastyczności. Zdeterminowane są one przez morfologię badanego materiału, warunki odkształcenia, niejednorodny przebieg zjawisk, mechanizmów oraz procesów występujących w zakresie 0,3 - 0,7 T_H .

LITERATURA

1. R. Nowosielski: „Eksplikacja efektu temperatury minimalnej plastyczności mosiądzów jednofazowych” Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.

2. P. Sakiewicz, R. Nowosielski, R. Babilas, Production aspects of inhomogeneous hot deformation in as-cast CuNi25 alloy. *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* 389-398, vol. 22,1, (2015).
3. E. Erisir, U. Prahl, W. Bleck, Effect of precipitation on hot formability of high nitrogen steels, *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 519–525.
4. I. Mejía A. Bedolla-Jacuinde, C. Maldonado and J.M. Cabrera, Hot ductility behavior of a low carbon advanced high strength steel (AHSS) microalloyed with boron, *Materials Science and Engineering A: Volume 528*, 4468-4474 (2011).
5. M. Vedani, D. Ripamonti, A. Mannucci, D. Dellasega, Hot Ductility of Microalloyed Steels, *la Metallurgia Italiana*, 19-24, (2008).
6. Pablo Rodriguez Calvillo et al., Hot Deformation and Ductility Analysis of Continuous Cast C40 Steel by Means of Tensile and Compression Tests, *Materials Science Forum*, 638 – 642, (2010).
7. A. Lis, J. Lis, C. Kolan, M. Knapieński, Effect of strain rate on hot ductility of C-Mn-B steel, *JAMME*, (2010).
8. J. Kömi: Hot ductility of austenitic and duplex stainless steels under hot rolling conditions, Department of Mechanical Engineering University of Oulu, Oulu (2001).
9. Suzuki H.G., Eylon D., Hot ductility of titanium alloy: a challenge for continuous casting process, *Materials Science and Engineering*, (1998).
10. R. Kesharwani, High Temperature Behavior of Copper, MTech thesis Orissa, India.. May 2010 Department of Mechanical Engineering (2010).
11. P. Sakiewicz, Identyfikacja efektu temperatury minimalnej plastyczności w stopie CuNi25, Politechnika Śląska, Gliwice (2011).
12. W. Ozgowicz: Fizykochemiczne, strukturalne i mechaniczne czynniki kruchości międzykrystalicznej brązów w temperaturze podwyższonej. Gliwice (2004).
13. M. Morakabati, M. Aboutalebi Sh. Kheirandish, A. Karimi Taheri, S.M. Abbasi, Hot tensile properties and microstructural evolution of as cast NiTi and NiTiCu shape memory alloys, *Materials and Design*, vol. 32, 406–413 (2011).
14. R. Sunulahpasic, M. Oruc Effect of temperature on mechanical properties and tape of fracture of superalloys nimonic 80A, *Metalurgija*, (50) 3, (2011).
15. A. Poznańska, J. Sieniawski, Efekt Portevina - Le Chateliera w superstopie niklu EI-867, *Inżynieria Materiałowa*, R. XX, nr 1, 15-19, (1999).
16. W. Ozgowicz, B. Grzegorzczak, The influence of the temperature of plastic deformation on the structure and mechanical properties of copper alloys CuCo2Be and CuCo1Ni1Be, *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol. 39, nr 1, 5-12, (2009).
17. T. Watanabe, S. Tsurekawa, Toughening of brittle materials by grain boundary engineering, *Materials Science And Engineering, A* 387-389, 447-455, (2004).
18. F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 1st Ed. Pergamon, 1-415, (1995).
19. V. Laporte, A. Mortensen, Intermediate Temperature Embrittlement Of Copper Alloys, *International Materials Reviews*, 54/2, 94-116, (2009).
20. W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, B. Grzegorzczak, The influence of the temperature of tensile test on the structure and plastic properties of copper alloy type CuCr1Zr, *Journal Of Achievements In Materials And Manufacturing Engineering* 29/2 123-136, (2008).
21. L. Xaio, J.L. Bai, Stress Relaxation Properties And Microscopic Deformation Structure of H68 And Qsn6.5-0.1 Copper Alloys At 353 K, *Materials Science And Engineering A* 244, 250-256 (1998).

22. P. Virtanen, T. Tiainen, Stress Relaxation Behavior In Bending Of High Strength Copper Alloys In The Cu-Ni-Sn System, *Materials Science And Engineering A* 238/2, 407-410, (1997).
23. X. Sauvage G. Wilde S.V. Divinski Z. Horita R.Z. Valiev *Materials Science & Engineering* , Grain Boundaries In Ultrafine Grained Materials Processed By Severe Plastic Deformation And Related Phenomena A, 540 1-12, (2012)
24. Nieh T.G. Wang J.G.,: Hall- Petch relationship in nanocrystalline Ni And Be-B Alloys, *Intermetallics*, 13, 377, (2005).
25. J.A Pfaendtner, C.J. McMahon, Oxygen-induced intergranular cracking of a Ni-base alloy at elevated temperatures - an example of dynamic embrittlement, *Acta Materialia*, Volume 49, Issue 16, 20 September, 3369–3377, (2001).

