

EFEITO DA TAXA DE AQUECIMENTO NA DISSOLUÇÃO DE PRECIPITADOS E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CHAPAS GROSSAS DE AÇO MICROLIGADO*

Fábio Dian Murari¹ Antônio Adel dos Santos² Adriana Marin Rodriguez Gusmão³ Beatriz Pereda⁴ Beatriz Lopez⁵ Marcelo Arantes Rebellato⁶

Resumo

Investigou-se, em escala de laboratório, o efeito da taxa de aquecimento na dissolução de precipitados e nas propriedades mecânicas de um aço microligado ao Ti e Nb,visando à otimização do processo de reaquecimento de placas. Precipitados pequenos, cúbicos/ovaiscom até cerca de 50 nm, ricos em Nb, e braços de precipitados cruciformes/estrelas maiores se dissolveram até 1150°C, que é próxima da temperatura de dissolução prevista pelo Thermo-Calc (1148°C). Houve dissolução adicional no aquecimento até 1200°C, embora variações na taxa de aquecimento usada não resultaram em alteração na dissolução dos demais precipitados e, consequentemente, não alteraram as propriedades mecânicas do aço investigado. Isso indica que, do ponto de vista metalúrgico, existe possibilidade deaplicação de tempo de permanência no fornona faixa estudada, entre 200 min e 240 min, sem comprometer as propriedades mecânicas finais do laminado.

Palavras-chave: Reaquecimento de placas; Dissolução de precipitados; Chapas grossas.

HEATING RATE EFFECT ON THE PRECIPITATES DISSOLUTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF MICROALLOYED STEEL PLATES

Abstract

The effect of heating rate on the precipitates dissolution and mechanical properties of Ti-Nb microalloyed steel was studied in laboratory scaleaiming at the optimization of slab reheating process. Small cubic/oval precipitates below 50 nm and the arms of larger cruciform/star-shapedprecipitates dissolved on heating up to 1150°C, which is close to the dissolution temperature calculated by Thermo-Calc (1148°C). Additional dissolution occurred on following heating up to 1200°C, although variations in the used heating rate did not cause any change neither in the dissolution behavior nor in the mechanical properties of hot rolled plates. This indicates that, from the metallurgical viewpoint, the slab residence time in the furnace may be varied between200 min to 240 min without compromising the required mechanical properties of plates.

Keywords: Reheating plates; Precipitatesdissolution; Heavy plates.

- ¹ Engenheiro Metalurgista, Dr., Pesquisador Especialista, Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ² Engenheiro Metalurgista, Dr., Pesquisador Especialista Sênior, Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ³ Engenheira Mecânica, M. Sc, Engenheira de Produto Sênior, Controle Integrado do Produto, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ⁴ Researcher, PhD, CEIT/IK4, Donostia-San Sebastián, Spain.
- ⁵ Principal Researcher, PhD, CEIT/IK4, Donostia-San Sebastián, Spain.
- ⁶ Engenheiro Metalurgista, RMS, São Paulo, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O Nb desempenha papel fundamental na maioria dos aços processados como chapas grossas por possibilitar a obtenção de uma microestrutura que permite combinar alta resistência mecânica com tenacidade adequada. Além do efeito refinador de grão, o Nb também contribui para o aumento da resistência pelo mecanismo de endurecimento por precipitação. Para exercer todo o seu potencial, o Nb precisa estar dissolvido na matriz ao final do reaquecimento, quando a placa é desenfornada [1,2]. O fenômeno da dissolução é dependente do tempo de permanência no forno, da temperatura, da composição química do aço, das dimensões da placa e dos tipos de precipitados formados durante o lingotamento.

A precipitação durante o lingotamento de aços microligados ao Ti e Nb ocorre inicialmente com a formação de precipitados do tipo (Ti,Nb)(N,C), acima de 1300°C. Essas partículas, quando grosseiras (> 1 μ m), geralmente aparecem associadas a inclusões e microssegregação[3,4]. Esses precipitados podem ser chamados de primários e dificilmente se dissolvemem condições usuais de reaquecimento de placas. Após a formação desses precipitados, ocorre a nucleação e crescimento de precipitadosdo tipo (Nb,Ti)(C,N), com diferentes morfologias e razões Ti/(Ti + Nb). Como no caso anterior, o núcleo desses precipitados geralmente é mais rico em Ti e N[3,5-9]. Esses precipitados são mais finos e se dissolvem mais facilmente durante o reaquecimento da placa, resultando no aumento do teor de Nb em solução sólida antes da etapa de laminação.

Existe bastante conhecimento disponível na literatura para estimar a temperatura necessária para a dissolução dos precipitados ricos em Nb, do tipo (Nb,Ti)(C,N), sendo muito comum a aplicação de equações de produto de solubilidade e o uso de termodinâmica computacional, por exemplo, através de software como o Thermo-Calc. No entanto, estas técnicas lidam apenas com o aspecto termodinâmico, não dizendo respeito à questão cinética, ou seja, ao tempo gasto para a dissolução.

Dentro desse contexto, avaliou-se, em escala piloto, o efeito da taxa de aquecimento e, por consequência, do tempo de permanência no forno, na dissolução de precipitados ricos em Nb e nas propriedades mecânicas de chapas grossas de aço microligado ao Nb e Ti, visando à redução do tempo de permanência sem prejuízos às propriedades mecânicas.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de placa de aço microligado ao Nb e Ti, cujos teores de C, Nb, Ti e N são mostrados na Tabela 1. Nessa tabela também é mostrada a temperatura para a completa dissolução do (Nb,Ti)(C,N) determinada via Thermo-Calc.

Tabela 1Composição química do aço investigado e temperatura de dissolução do (Nb,Ti)(C,N)

	Composiç	ão química	(% em massa)	Temperatura para completa dissolução do (Nb,Ti)(C,N) – T _{diss}		
С	Nb	Ti	Ν	TCW*		
0,076	0,052	0,017	0,0035	1148°C		
Thormo-Co	alc 2018 a/					

*Thermo-Calc 2018.a/TCFE6



2.2 Caracterização Inicial dos Precipitados

Foi feita a caracterização dos precipitados em amostras com 30 mm de espessura retiradas do centro e a ¼ da espessura da placa (252 mm), condição inicial, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando-seréplicas de extração de C, no Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas (CEIT) - Espanha.

2.3 Caracterização dos Precipitados Após Reaquecimento em Forno Piloto

Amostras de 30 mm de espessura, retiradas do centro da espessura da placa, foram reaquecidas em forno piloto obedecendo a estratégias conforme esquema mostrado na Figura 1 e Tabela 2. Partiu-se de uma curva típica [10] usada no processo industrial para o aço em questão, reproduzida aproximadamente no forno piloto em termos de taxa de aquecimento nas zonas de pré-aquecimento, aquecimento e encharque e tempo de permanência (condição C2). Daí, foram introduzidas alterações na taxa nas etapas de aquecimento e de encharque, com o objetivo de reduzir o tempo total do processo. O pré-aquecimento foi considerado da temperatura ambiente até 910°C em todos os casos. Nota-se que nas condições 1 e 5 a amostra foi desenfornada sem a etapa de encharque, logo que atingida a temperatura de início de encharque, que foi estabelecida em 1150°C para todas as condições. Após ser atingida a temperatura de desenfornamento, as amostras foram temperadas em água gelada com agitação. Nas amostras reaquecidas nas condições C1, C4, C5 e C8 também foirealizada a determinação do tamanho de grão austenítico.





Tabela 2Pa	metros utilizados no reaquecimento das amostras no forno piloto. Td: temperatura	de
	desenfornamento; tenc: tempo de encharque; t forno: tempo de permanência	

Curvo	Taxa de	aquecimento	(°C/min)	Td (°C)	tenc (min)	t forno (min)
Cuiva	Pré-aquec.	Aquec.	Ench.			
C1		6,6	-	1150	0	170
C2			1,2	1200	50	240
C3			1,8	1200	30	220
C4	7 1		3,6	1200	15	205
C5	7,1	8,6	-	1150	0	162
C6			1,2	1200	50	232
C7			1,8	1200	30	212
C8			3,6	1200	15	197

* Contribuição técnica ao 55º Seminário de Laminação e Conformação de Metais, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.



2.4 Laminação a Quente

Amostras com 125 mm de espessura retiradas do centro da espessura da placa, local mais crítico em termos de dissolução de precipitados, foram aquecidas nas mesmas condições mostradas na Tabela 2. Após o desenfornamento, elas foram laminadas em escala piloto em condições próximas do processamento industrialdo aço, que é por laminação controlada seguida de resfriamento acelerado. Todas as amostras foram submetidas à mesma escala de passes, a qual resultou em uma mesma espessura final.

2.5 Caracterização Microestrutural das Chapas

Amostras retiradas do centro da largura de todas as chapas laminadas foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em seções contendo o plano da espessura do material, na direção longitudinal à direção de laminação. Foram realizadas também análises via EBSD para determinação da distribuição do tamanho de grão.

2.6 Propriedades Mecânicas

Foram realizados ensaios de tração em máquina Instron modelo 5882, segundo a norma ASTMA370 [11], à temperatura ambiente e a uma taxa de deformação média de 10⁻³ s⁻¹. Foram ensaiados, para cada condição avaliada, três corpos de prova (CPs) retangulares *sub-size* (base de medida (BM) de 25 mm), retirados do centro da espessura das chapas, com eixo maior transversal à direção de laminação. A caracterização mecânica em tração foi feita em termos de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e alongamento total (AL_T).Foram realizados, também, ensaios de impacto Charpy à temperatura de -20°C em CPs do tipo *full-size* com entalhe em "V" e com as dimensões estabelecidas pela norma ASTME23 [12]. Foram ensaiados quatro CPs para cada condição, os quais foram retirados no centro da espessura das chapas e orientados transversalmente à direção de laminação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Precipitados

Na placa, foram observadas regiões com precipitados primários pequenos, alinhados nos contornos de grão prévios da austenita, e precipitados mais grosseiros (> 1 μ m) dispersos, tanto a ¼ quanto a ½ da espessura. Resultados semelhantes foram observados em trabalho anterior [9] para um aço com 0,074%C, 0,046%Nb, 0,016%Ti e 0,0038%N.

Os precipitados do tipo (Nb,Ti)(C,N) encontrados na placa apresentaram principalmente duas morfologias: cruciforme/estrela e cúbica/oval, Figuras 2(a) e 2(b). Os precipitados cúbicos/ovais foram relativamente pequenos, < 50 nm, e mais ricos em Nb, Figura 2(c). Os cruciformes/estrelas foram maiores, atingindo tamanhos variados, mais comumente da ordem de 100 a 300 nm. As análises de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X), Figura2(d),mostraram que as regiões dos "braços" desses precipitados eram ricas em Nb, o que está de acordo com a literatura [13,14].





(d)

Figura 2Precipitados encontrados em amostras de placa. (a) cruciformes/estrelas, (b) cúbicos/ovais, (c) e (d) resultados de EDS em precipitados cúbico e cruciforme. ½ da espessura da placa. MET

Após aquecimento até 1150°C com taxa de 6,6°C/min, condição C1, precipitados cruciformes/estrelas não foram observados, embora alguns precipitados irregulares tenham sido notados. Os precipitados mais abundantes foram os cúbicos/ovais, com tamanho entre 20 e 100 nm, Figura 3(a). Análises de EDS revelaram que todos continham Nb e Ti, sendo os precipitados cúbicos/ovais mais ricos nesse último elemento. Esse comportamento sugere a dissolução total dos precipitados cúbicos/ovais com tamanho inferior a 20 nm, ricos em Nb, e dissolução parcial dos precipitados cruciformes, em particular os "braços" ricos em Nb, resultando em precipitados irregulares em estágio intermediário de dissolução e precipitados cúbicos/ovais mais estáveis, com núcleos ricos em Ti e N [7,9].

Elevando-se a taxa de aquecimento para 8,6°C/min até 1150°C, com desenfornamento nesta temperatura, condição C5, os precipitados observados foram os cúbicos/ovais finos (< 50 nm) e os cruciformes/estrelas, Figuras 3(b) e 3(c),



sugerindo que a dissolução desses precipitados foi retardada em função do aumento da taxa de aquecimento.

Nas amostras desenfornadas a 1200°C, aquecidas nas condições C2, C3 e C4, os precipitados cruciformes/estrelas também não foram observados e a morfologia mais característica foi a de precipitados cúbicos/retangulares contendo Nb-Ti, porém com razão Ti/(Ti + Nb) superior à da condição C1, e com tamanho entre 20 e 100 nm, Figuras 3(d)-3(f). Esses precipitados foram menos abundantes do que ao final da etapa de aquecimento, amostra C1.

Mantendo-se o desenfornamento a 1200°C, mas usando-se taxa mais elevada no aquecimento, amostras C6, C7 e C8, Figuras 3(g) –3(i), a principal morfologia observada correspondeu à de precipitados cúbicos/retangulares ricos em Nb e Ti, de 20 a 100 nm de tamanho e menor razão Ti/(Ti+Nb) em relação à amostra desenfornada a 1150°C, condição C5. Esse comportamento foi semelhante ao observado para as amostras C2, C3 e C4, aquecidas de forma mais lenta no aquecimento, indicando que a menor dissolução de precipitados até o final do aquecimento com taxa mais rápida foi, de certa forma, compensada durante a etapa de encharque.



Figura 3 Aspecto típico dos precipitados encontrados nas amostras submetidas a diferentes condições de reaquecimento

Qualitativamente, não foi possível detectar redução significativa na densidade dos precipitados com a redução da taxa de aquecimento, indicando que esses precipitados são muito estáveis entre 1150°C e 1200°C. Acredita-se que os

* Contribuição técnica ao 55º Seminário de Laminação e Conformação de Metais, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.



precipitados cúbicos/retangulares maiores (~ 100 nm), com arestas bem definidas, sejam o resultado da dissolução parcial de precipitados primários pequenos, enquanto que os menores (< 50 nm), com aspecto mais oval, sejam os núcleos dos precipitados cruz/estrela (núcleos ricos em Ti e N) que permaneceram estáveis nessa faixa de temperatura.

Essas observações comprovam que os precipitados primários ricos em Ti grosseiros (> 1 μ m), do tipo (Ti,Nb)(N,C), não são dissolvidos em temperaturas usuais de desenfornamento. Por outro lado, aqueles ricos em Nb, do tipo (Nb,Ti)(C,N), que supostamente são solubilizados até 1148°C na verdade, podem ficar apenas parcialmente dissolvidos até temperaturas bem acima, no caso 1200°C.

3.2 Tamanho doGrão Austenítico

Nas amostras temperadas após reaquecimento até 1150°C, grãos grandes e pequenos foram observados, resultando em certa heterogeneidade microestrutural, mais destacada na condição C1,Figura4. De acordo com Chakrabarti, Davis e Strangwood [6], que estudaram a geração de uma distribuição bimodal de tamanho de grão, esse comportamento pode ser creditado à presença de uma distribuição heterogênea de precipitados complexos de Nb e Ti na microestrutura, os quais exercem forças de ancoramento de grão de diferentes intensidades.

Verifica-se também nessa figura, que a heterogeneidade microestrutural e o tamanho de grão pareceram, qualitativamente, aumentar com o aquecimento adicional até 1200°C, comportamento que foi mais significativo na amostra C4, indicando que a maior quantidade de precipitados não dissolvidos após a etapa de aquecimento com taxa de 8,6°C/min contribuiu para controlar o crescimento de grão e o aparecimento de grãos anormais de austenita durante o encharque até 1200°C.



(a) C1





(c) C5

(b)<u>C4</u>





* Contribuição técnica ao 55º Seminário de Laminação e Conformação de Metais, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 04 de outubro de 2018, São Paulo, SP, Brasil.



3.3 Microestrutural Final Após Laminação

O aspecto microestrutural das amostras C1, C4, C5 e C8, observado por MEV, é mostrado na Figura 5. De modo geral, as microestruturas apresentaram-se bastante refinadas e homogêneas ao longo da espessurae formadas por matriz ferrítica de baixa temperatura de transformação. Na figura 6 é vista a distribuição de tamanho de grãos, em área, considerando o diâmetro circular equivalente. Por meio dessa figura é possível verificar um aumento na frequência de grãos com área de até $10 \ \mu m^2$ nas amostras laminadas após a etapa de encharque (C4 e C8), em relação às que foram laminadas ao término da etapa de aquecimento (C1 e C5). Esse comportamento pode ser associado, pelo menos em parte, à maior precipitação de Nb durante a laminação a quente nas amostras C4 e C8, resultando em menor tamanho de grão ferrítico.



Figura 5 Aspecto microestrutural após laminação a quente. Ataque: nital 2%. MEV. ¼ da espessura



Figura 6Distribuição de frequência de grãos (área) para as amostras C1, C4, C5 e C8. n é tamanho da amostra

3.4 Propriedades Mecânicas

Observou-se que os valores de LE e LR foram mais baixos quando o desenfornamento foi realizado a 1150°C, condições C1 e C5,do que a 1200°C, demais condições, Figuras 7(a) e 7(b). Isso pode ser associado ao refinamento da microestrutura e também a algum endurecimento por precipitação, em função da maior dissolução de precipitados no encharque até 1200°C.Com relação ao efeito do tempo de encharque, verificou-se que, independente da taxa utilizada na etapa de aquecimento, não houve influência desse parâmetro, para a faixa avaliada, nos valores de LE e LR, o que é coerente com o comportamento de dissolução dos precipitados.

No que diz respeito aos valores médios de alongamento total, Figura 7(c), observouse uma queda com a realização do encharque com tempo visado de 50 min, condições C2 e C6,seguindo-se ligeira tendência de elevação com a reduçãodo tempo de encharque.



Figura 7 Efeito da condição de reaquecimento nas propriedades mecânicas do aço investigado

O valor médio de energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a -20°C, Figura 7(d) também reduziu com otempo de encharque visadode50 min. Para tempos de encharque menores, pode-se associar uma ligeira tendência de elevação da energia absorvida, de forma parecida com o alongamento, em particular para as condições C7 e C8. Sabe-se que a tenacidade é dependente de vários fatores microestruturais que não foram analisados detalhadamente neste estudo.

É importante destacar que, independente da taxa utilizada na etapa de aquecimento, as alterações realizadas na etapa de encharque até 1200°C não provocaram variações de propriedades mecânicas que comprometem a utilização do aço investigado, considerando principalmente os valores de limite de escoamento e resistência. Assim, do ponto de vista de dissolução de precipitados, todas as estratégias poderiam ser usadas industrialmente.

4 CONCLUSÃO

Os precipitados primários cúbicos (>1 µm), ricos em Ti e N, formados na fase líquida não são dissolvidos no reaquecimento. Outros precipitados primários da mesma natureza, mas pequenos e encontrados decorando o contorno da austenita prévia, se dissolvem parcialmente nas condições estudadas.

Na placa existequantidade abundante de precipitados ricos em Nb, do tipo (Nb,Ti)(C,N), pequenos, em duas morfologias: cruciforme/estrela, na faixa de100 nm a 300 nm e cúbica/oval de tamanho variado, notadamente < 50 nm. Ocorre dissolução dos precipitados, especialmente os cúbicos/ovais e os "braços" dos precipitados cruciformes/estrelas no aquecimento até 1150°C, observando-se pequeno aumento da dissolução com a redução da taxa de aquecimento. A maior taxa de aquecimento tende à menor dissolução dos precipitados, porém a diferença



é compensada durante o encharque, cuja taxa de aquecimento é muito lenta. Pequenas variações nesta taxa, que já é baixa, não altera a dissolução.

Para o aço estudado, a temperatura de dissolução prevista é 1148°C, que considera apenas a termodinâmica. Porém, foi observado que precipitados ricos em Nb podem ficar apenas parcialmente dissolvidos até temperaturas bem acima, no caso 1200°C.

Com relação à resistência mecânica, verificou-seum aumento adicional dos valores de limite de escoamento e de limite de resistência durante a etapa de encharque até 1200°C. Entretanto, alterações na taxa de aquecimento durante essa etapa, na faixa estudada, não provocaram variações nesses parâmetros, o que está de acordo com o comportamento da dissolução dos precipitados. No que diz respeito aos valores de alongamento total e energia absorvida a -20°C, não foram observadas reduções nesses parâmetros com a diminuição do tempo de encharque.

Assim, do ponto de vista de dissolução de precipitados, todas as estratégias poderiam ser usadas garantindo-se a obtenção das propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM e ao CEIT pela realização das análises por microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS

- 1 Zheng S, Davis C, Strangwood M. Elemental segregation and subsequent precipitation during solidification of continuous cast Nb-V-Ti high-strength low-alloy steels. Materials Characterization, 95, 2014, pp. 94-104.
- 2 Nishioka K, Ichikawa K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. Science and Technology of advanced materials. 13 (2012). pp. 1-20.
- 3 Chen Z, Loretto MH, Cochrane RC. Nature of large precipitates in titaniumcontaining HSLA steels. Materials Science and Technology, London, v. 3, n. 10, 1987, October, pp. 836-844.
- 4 Zhou C, Priestner R. The evolution of precipitates in Nb-Ti microalloyed steels during solidification and post-solidification cooling. ISIJ International, Japan, v. 36, n. 11, 1996, pp. 1397-1405.
- 5 Carboni MC, Mesquita RA, Cruz EB, Fridman DP, Nogueira MAS. Caracterização de precipitados em regiões segregadas de um aço API-X70 microligado ao Nb. 42º Seminário de Aciaria da ABM. Salvador, ABM, 2011, pp. 476-488.
- 6 Chakrabarti D, Davis C, Strangwood M. Development of Bimodal Grain Structures in Nb-Containing High-Strength Low-Alloy Steels During Slab Reheating, Metallurgical and Materials Transactions A, volume 39A, August, 2008, pp. 1963-1977.
- 7 Schiavo CP, Gonzalez BM, Santos AA, Marra, KM. Influência dos parâmetros de solubilização temperatura e tempo de encharque na T_{nr} de um aço microligado ao Nb, V e Ti. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 8, 2011, pp. 14-18.
- 8 Rodriguez-Ibabe JM. The role of microstructure in toughness behavior of microalloyed steels. Mater. Sci. Forum, 284-286, 1998, pp. 51-62.
- 9 Murari FD, Santos AA, Pereda B, Ibabe JMR, Rebellato, MA. Efeito do tempo de encharque na dissolução de precipitados e nas propriedades mecânicas de



chapas grossas de aços microligados. In: 54º Seminário de Laminação e Conformação da ABM, São Paulo, 2017, pp. 198-209.

- 10 Santos AA, Schiavo CP, Giacomin CN. Aplicativo de simulação do processo de reaquecimento de placas em fornos de viga móvel. In: 44° Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos da ABM, Campos de Jordão, SP, 2007.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM A-370 17; Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.
- 12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM E23 16b; Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.
- 13 Hong SG, Jun HJ, Kang KB, Park CG. Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating. Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1201-1206.
- 14 Gjengedal R, Solberg JK, Liu X. Laboratory casting simulation and characterization of a Ti-Nb microalloyed steel. In: HSLA Steels'95 International Conference on HSLA Steels, 3, 1995, Beijing, v. 2, pp. 357-362.