

ANELASTICIDADE E O MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO DO SISTEMA Ti-Nb-Fe RELACIONADOS COM TRANSFORMAÇÕES DE FASES¹

Odila Florêncio²
Javier Andres Muñoz Chaves³
Paulo Sergio da Silva Junior²
Paulo Wilmar Barbosa Marques⁴
Matheus Felipe dos Santos⁵
Conrado Ramos Moreira Afonso⁶

Resumo

Recentes estudos realizados em materiais para aplicações biomédicas têm sido focados em ligas β de titânio que não possuam elementos tóxicos, apresentem biocompatibilidade e tenham módulo de elasticidade próximo ao do osso humano (10-40 GPa). As ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10 e 15%p.) foram obtidas por solidificação rápida e caracterizadas por medidas de relaxações anelásticas, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os espectros de relaxações anelásticas apresentaram um comportamento reversível em temperaturas entre 140 e 300K, sendo este resultado associado à transformação martensítica entre as fases β (bcc) e α'' (ortorrômbica). Foi observado um aumento do módulo de elasticidade (endurecimento) do material entre 520 e 620K relacionado com a precipitação da fase ω (hexagonal). Em temperaturas acima de 620 K foi observada uma diminuição do módulo que foi atribuída à transformação da fase ω para a fase α estável. Os difratogramas de DRX evidenciaram a presença das fases β , ω e α , após as medidas de relaxações anelásticas. As microestruturas típicas apresentaram predominância da fase β e morfologia dendrítica. Os módulos de elasticidade dinâmicos, para as ligas Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe, foram de 76 e 71GPa tal como solidificadas e 86 e 68 GPa após tratamento térmico, respectivamente.

Palavras-chave: Ligas β de titânio; Relaxação anelástica; Módulo de elasticidade; Transformação de fase.

ANELASTICITY AND DYNAMICAL ELASTIC MODULUS OF THE Ti-Nb-Fe SYSTEM ASSOCIATED TO PHASE TRANSFORMATIONS

Abstract

Recent studies on materials for biomedical applications have been focused on β titanium alloys with highly biocompatibility, without toxic elements, and elastic modulus closed to that of human bone (10-40 GPa). Beta Ti-xNb-3Fe (x = 10 and 15 wt.%) alloys were obtained by rapid solidification and characterized by anelastic relaxations measurements, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Anelastic relaxations spectra showed a reversible behavior for temperatures between 140 and 300 K, this result was associated with the martensitic transformation of β (bcc) to α'' (orthorhombic) phases. The elastic modulus measurements showed a hardening of the material between 520 and 620 K related to the ω phase (hexagonal) precipitation. At temperatures above 620 K it was observed a decreasing on dynamical elastic modulus which was assigned to the $\omega \rightarrow \alpha$ phase transformation. XRD patterns confirmed the formation of β , α and ω phases, after mechanical relaxations measurements. Results confirmed a predominant β phase with dendritic morphology microstructure. The dynamical elastic moduli, for the Ti-10Nb-3Fe and Ti-15Nb-3Fe alloys, were 76 and 71 GPa as-quenched and 86 and 68 GPa after annealing, respectively.

Keywords: β Titanium alloys; Anelastic relaxation; Elastic modulus; Phase transformation.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Físico, Prof. Dr., Depto Física, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

³ Engenheiro Físico, Doutorando, Depto Física, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁴ Licenciado em Física, Doutorando, Depto Física, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁵ Estudante de Graduação em Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁶ Eng. Materiais, Prof. Dr., Depto Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem sido intensificado o estudo de ligas de titânio para aplicação biomédica por estas apresentarem uma combinação de propriedades interessantes, como a excelente biocompatibilidade, baixa densidade, convenientes propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão. Estas propriedades, bem como o módulo de elasticidade, podem ser modificadas: pela adição de elementos de liga alfa-gênicos, beta-gênicos, pelo método de processamento ou através de tratamentos térmicos e termomecânicos,⁽¹⁾ visto que se tem uma forte dependência com a microestrutura e as fases presentes. Desta forma, ligas do tipo β livres de elementos tóxicos estão sendo destacadas nas mais recentes pesquisas, por apresentarem menores valores de módulo de elasticidade, portanto mais próximo do osso humano (10-40 GPa), quando comparados a outros tipos de ligas biomédicas usadas: Co-Cr (220 GPa); Aço Inox (190 GPa); Titânio puro (α) (100 GPa), Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$) (110 GPa).⁽²⁾ Esta proximidade nos módulos de elasticidade entre o osso e o implante é de grande importância neste tipo liga, pois uma diferença muito grande pode levar a uma transferência não homogênea de tensão, fenômeno conhecido como *stress shielding* que pode produzir absorção do osso, e em consequência, a perda do implante ou re-fratura do osso após a remoção do implante.⁽³⁾

Este trabalho está focado no sistema Ti-Nb-Fe, no qual a presença dos elementos β -estabilizadores, nióbio e ferro, alteram a estabilidade das fases presentes dando origem a fases metaestáveis como as martensíticas α'' e α' , responsáveis pelo efeito de memória de forma e superelasticidade, ou a fase ω conhecida por aumentar o módulo de elasticidade. A formação destas fases pode ocorrer durante rápido resfriamento, envelhecimento ou deformação.⁽⁴⁾ Além disso, a presença de um elemento β estabilizador eutetóide (Fe) leva a uma diminuição do ponto de fusão da liga, já que, por formar um sistema binário eutetóide com o titânio, pode facilitar a fusão das ligas Ti-xNb-3Fe. Em composições perto da composição eutetóide a liga pode aumentar o superresfriamento térmico a partir do líquido favorecendo assim a formação de estruturas refinadas, dendríticas, fases metaestáveis ou até estrutura amorfa.⁽⁵⁾

Neste sentido, a técnica de espectroscopia mecânica, pode ser uma ferramenta poderosa para o estudo de processos dinâmicos apresentados nestas ligas. Uma vez que o atrito interno é uma propriedade física muito sensível a processos que envolvem absorção de energia mecânica pelo rearranjo estrutural, transformações de fase, interações matriz-soluto (intersticial ou substitucional), difusão entre outros.⁽⁶⁻⁹⁾ Estes processos podem ser caracterizados pela frequência de oscilação da amostra (módulo de elasticidade dinâmico) e do atrito interno em função da temperatura.

Portanto este trabalho se concentra no estudo do comportamento anelástico do sistema de ligas Ti-xNb-3Fe (x=10 e 15 % p.) e sua relação com a evolução das transformações de fase durante tratamentos térmicos cíclicos. Sendo que, estes resultados podem oferecer uma valiosa informação para planejar tratamentos térmicos otimizados nestes tipos de ligas, que podem garantir as fases e microestruturas desejadas objetivando a aplicação como biomaterial.

2 MATERIAIS E METODOS

As ligas foram preparadas no Laboratório de Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos, partindo

de elementos de alto grau de pureza Ti (esponja: 99,5%), Nb (99,8%) e Fe (99,97%). Assim, os lingotes das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10 e 15% peso) foram fundidos em um forno a arco elétrico (*Arc Melter* Edmund Bühler, modelo AM) constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, cuja atmosfera é controlada através do sistema de vácuo e injeção de argônio, garantindo uma atmosfera inerte, com parede dupla e refrigeração a água, equipado com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água.

As amostras (10 g) solidificadas rapidamente foram produzidas em um forno *Discovery Plasma* (EDG) pela técnica de sucção, com uma diferença de pressão entre o cadinho de cobre (parte superior) e a câmara inferior que contém o molde de cobre com ranhuras para a sucção a vácuo. Neste procedimento utilizou-se uma coquilha de cobre que contém cavidade em forma de chapa escalonada, cujo molde possui medidas de 20x50 mm² com espessuras de 2, 1 e 0,5 mm. Com o auxílio de uma cortadeira de precisão Buehler Isomet 2000 Precision, foram preparadas amostras com dimensões de aproximadamente 20x5x0,5 mm³, a serem caracterizadas através da técnica de espectroscopia mecânica.

Os espectros anelásticos foram obtidos no equipamento Elastômetro de Decaimento Livre, Vibran Technologies AE-102, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Este equipamento opera no intervalo de frequência de 20Hz a 20kHz, com resolução de frequência maior que 10⁻⁶, amplitude de deformação entre 10⁻⁷ e 10⁻⁵, medindo o amortecimento mecânico (atrito interno), entre 10⁻⁶ e 10⁻¹, por meio do decremento logarítmico das oscilações livres do material, no intervalo de temperaturas entre 140 e 770 K.

O módulo de elasticidade dinâmico (E) foi obtido a partir da frequência de ressonância do modo fundamental da vibração flexural (f_1), para a configuração *clamped-free* (ou seja, a amostra presa de um lado e livre do outro) através da seguinte relação:⁽⁶⁾

$$f_1 = 0,1615 \frac{l}{h} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

onde h é a espessura, l o comprimento e ρ a densidade da amostra.

Os ensaios no Elastômetro de Decaimento Livre consistiram em séries de medidas cíclicas, na qual a amostra foi resfriada através da imersão externa da câmara de vácuo em nitrogênio líquido, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 140 K; e aquecida a partir da temperatura ambiente até 770 K, sob taxa de 1 K/min. Neste equipamento usa-se um forno resistivo interno à câmara de vácuo, com pressão melhor que 4x10⁻⁵ Torr. Os dados dos espectros anelásticos foram obtidos em medidas realizadas a cada meio grau.

Análises complementares da estrutura cristalina das amostras nas condições como recebidas e após as medidas de relaxação anelástica, foram realizados por difração de raios-X (X-ray Siemens D5005 Diffractometer) e as análises da microestrutura foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-5800LV) em amostras preparadas metalograficamente por lixamento, polimento e atacadas quimicamente com reagente Kroll (6 ml de HNO₃, 3 ml de HF e 91 ml de H₂O).

3 RESULTADOS

3.1 Identificação de Fases e Caracterização Microestrutural

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das ligas Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe solidificadas rapidamente, cujas taxas de resfriamento são estimadas da ordem de 10^1 a 10^3 K/s, na condição como recebidas. Nestes difratogramas podem ser observados picos de difração característicos da fase β de estrutura ccc, a qual foi estabilizada a temperatura ambiente nas duas amostras, além de um pico de difração da fase metaestável ω (hcp) para a liga com 10%Nb. É bom destacar que o aumento do teor de Nb é responsável pela maior estabilidade da fase β formada. Além disso, a adição de Fe nestas ligas influencia favoravelmente a estabilidade da fase β , uma vez que faz parte dos β -estabilizadores eutetóides.⁽¹⁰⁻¹²⁾

As Figuras 2a e 2b, mostram as microestruturas das ligas Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe solidificadas rapidamente na condição como recebida, respectivamente. Pode ser observada uma microestrutura refinada, exibindo uma morfologia dendrítica com anisotropia (orientação aleatória). Isto está ligado ao efeito do β -estabilizador eutetóide do Ferro que aumenta o superesfriamento térmico obtido durante a solidificação rápida da liga.

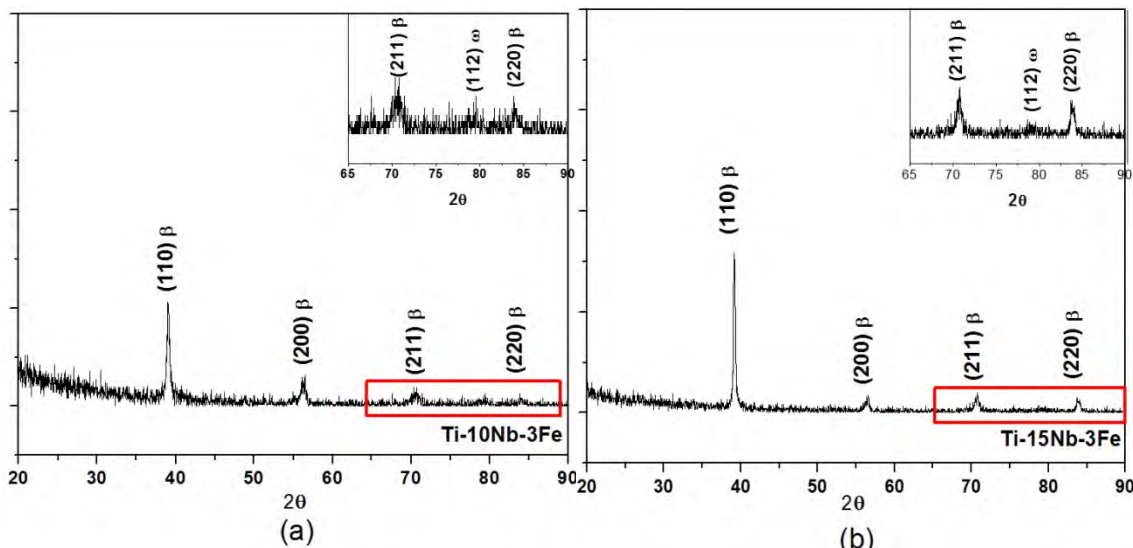


Figura 1 Difratogramas de raios-X das ligas: (a) Ti-10Nb-3Fe e (b) Ti-15Nb-3Fe solidificadas rapidamente na condição como recebidas.

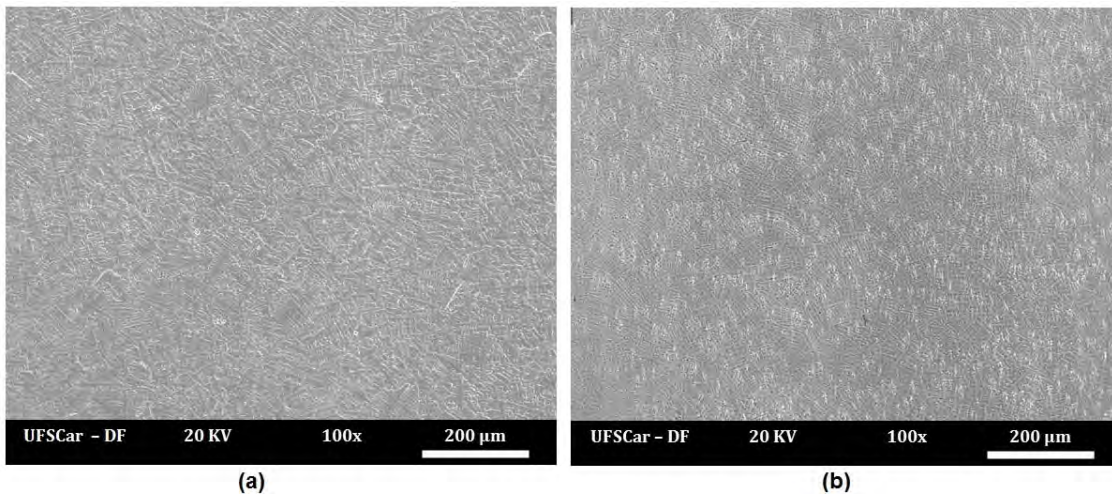


Figura 2 Micrografias MEV na condição como recebidas das ligas: (a) Ti-10Nb-3Fe e (b) Ti-15Nb-3Fe.

3.2. Caracterização Anelástica e do Módulo de Elasticidade Dinâmico

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os espectros de relaxação anelástica (frequência de oscilação e atrito interno) como função da temperatura e a variação do módulo de elasticidade ($\Delta E/E$) relativo ao valor à temperatura ambiente, para as amostras Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe durante três ciclos de medida entre 140 e 770 K.

Nestes espectros é possível observar uma estrutura de relaxação dependente da temperatura que possivelmente está relacionada com transições de fase, uma vez que, por tratar-se de um sistema fora do equilíbrio, o efeito da temperatura faz como que o sistema mude para um estado de equilíbrio energeticamente mais favorável.

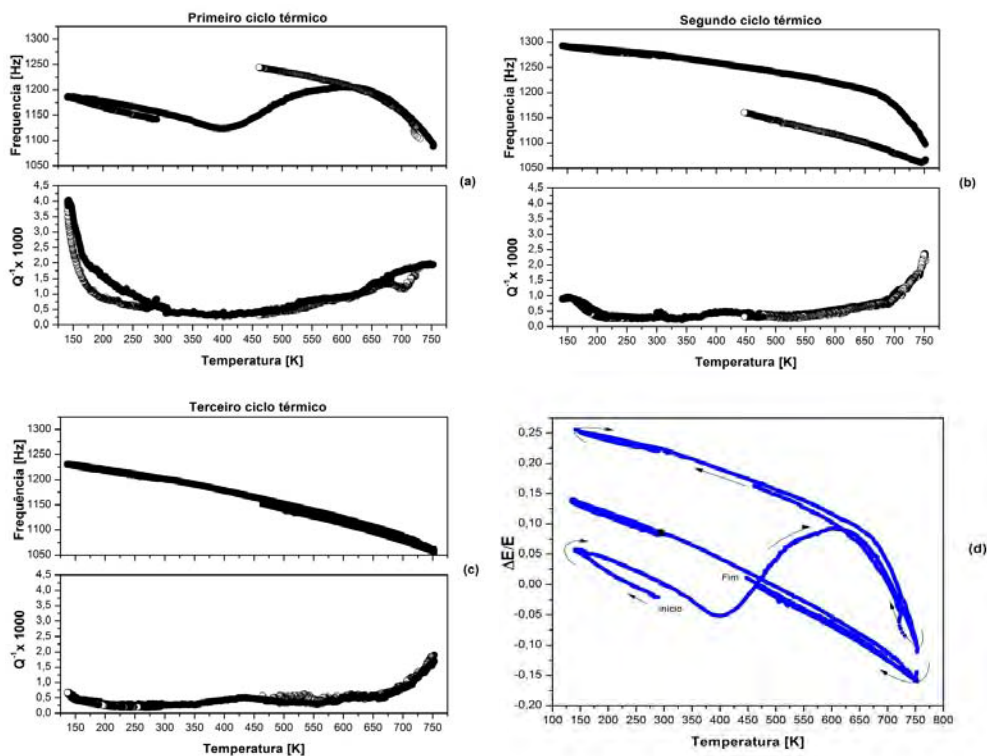


Figura 3 Espectros de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe durante (a) primeiro ciclo, (b) segundo ciclo e (c) terceiro ciclo de medida e, (d) variação do módulo de elasticidade dinâmico

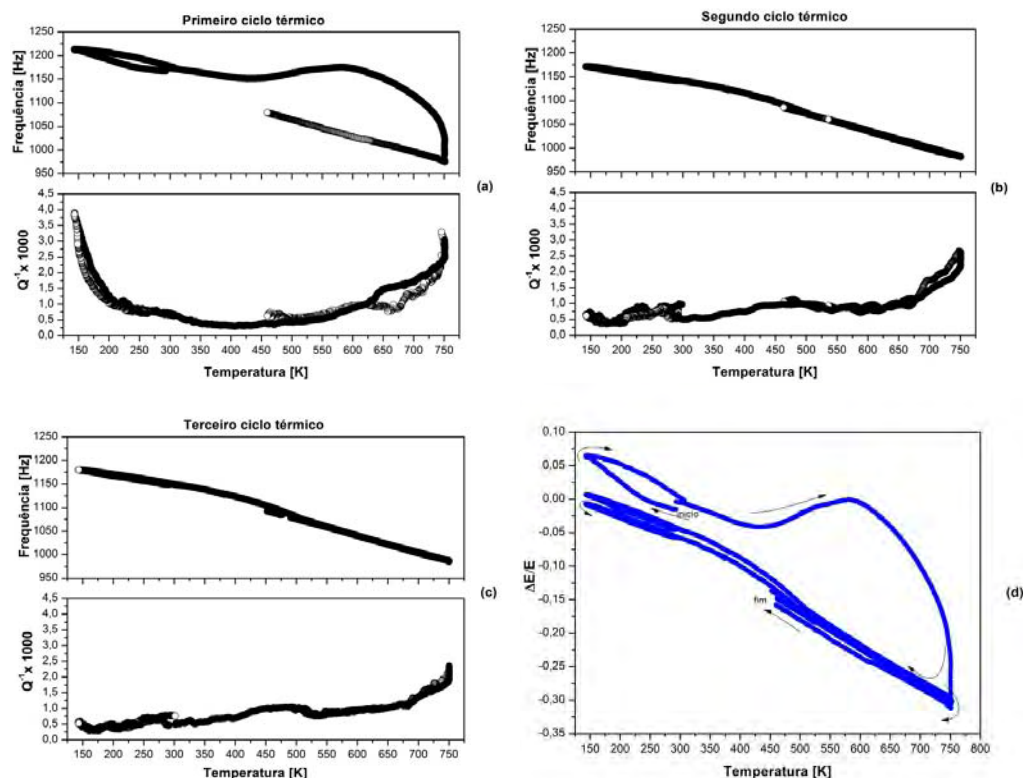


Figura 4 Espectros de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe durante (a) primeiro ciclo, (b) segundo ciclo e (c) terceiro ciclo de medida e, (d) variação do módulo de elasticidade dinâmico.

Os valores da densidade, frequência de oscilação e módulo de elasticidade, à temperatura ambiente, das amostras nas condições como recebida e após as medidas de relaxação anelástica são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de densidade, frequência de oscilação e módulo de elasticidade para as amostras à temperatura ambiente para as amostras Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe

Ti – 10Nb – 3Fe					
Como recebida			Após medidas de Q^{-1}		
ρ [g/cm ³]	f [Hz]	E [GPa]	ρ [g/cm ³]	f [Hz]	E [GPa]
4,900	1143	76	4,972	1202	85
Ti – 15Nb – 3Fe					
Como recebida			Após medidas de Q^{-1}		
ρ [g/cm ³]	f [Hz]	E [GPa]	ρ [g/cm ³]	f [Hz]	E [GPa]
4,889	1167	71	4,886	1140	68

Na Figura 5 são apresentados, de forma comparativa, os padrões de difração de raios-X das amostras Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe nas condições como recebida e após as medidas de relaxação anelástica. Pode ser observado o surgimento da fase

α , mas possivelmente a fase ω esteja presente também, apesar de não ter sido detectada pela difração de raios-X. Estas fases afetam de forma notável os espectros de relaxação, assim como, o módulo de elasticidade de cada uma das ligas. Estas mudanças também são observadas nas micrografias de MEV nas amostras após as medidas de relaxação anelástica, conforme Figura 6.

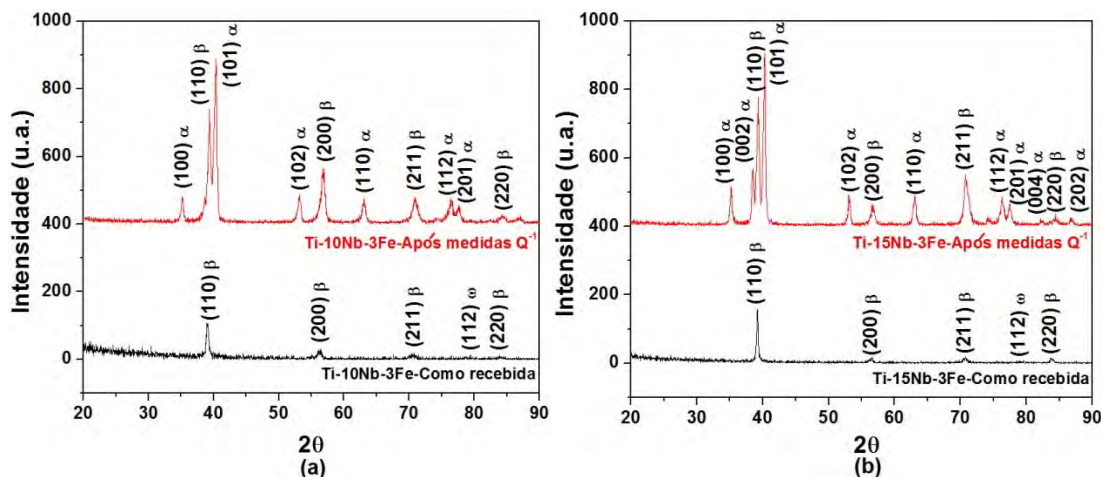


Figura 5. Difratogramas de raios-X comparativo das ligas: (a) Ti-10Nb-3Fe e (b) Ti-15Nb-3Fe na condição como recebida e após as medidas de relaxação anelástica

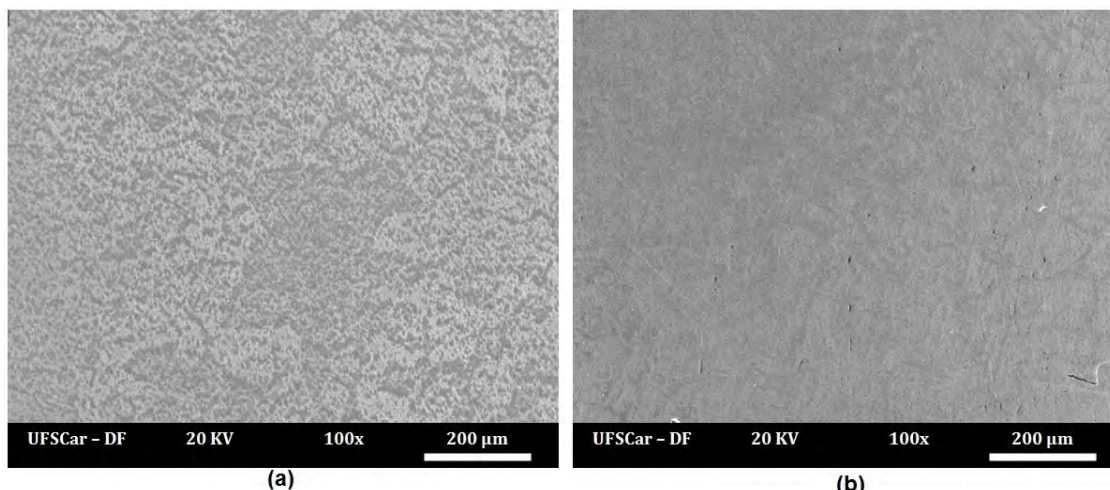


Figura 6. Micrografias MEV das ligas: (a) Ti-10Nb-3Fe e (b) Ti-15Nb-3Fe após as medidas de relaxação anelástica.

4 DISCUSSÃO

Nos espectros de relaxação anelástica, durante o resfriamento do primeiro ciclo de medidas em temperaturas entre 300 e 140 K, pode ser observada uma estrutura de relaxação que apresenta uma alta absorção de energia elástica, visto que, o atrito interno (Q^{-1}) atinge valores em torno de 4×10^{-3} , sendo que esta é recuperada no subsequente aquecimento até a temperatura ambiente. Este processo apresenta indicação de ser quase completamente reversível, podendo ser observado também na variação do módulo de elasticidade, pois seus valores não excedem 1%, que deve estar relacionado com a transformação martensítica reversa da fase $\beta \rightarrow \alpha$, pois de acordo com a literatura,⁽¹³⁾ o movimento reversível da transformação martensita induz a dissipação de energia mecânica o que constitui uma fonte de amortecimento.

Na região entre 400 e 600 K durante o primeiro ciclo térmico, observa-se a máxima variação do módulo de elasticidade que pode estar relacionado com a precipitação da fase ω que provoca o endurecimento do material, como reportada na literatura,⁽¹⁴⁾ o que resulta em um maior módulo de elasticidade dentre as fases do titânio. Este efeito é mais evidente na amostra Ti-10Nb-3Fe, que apresenta as fases β e ω observadas no DRX da figura 1a. Nesta liga a variação do módulo de elasticidade chega a ser de 25%, como pode ser observado a partir do início de segundo ciclo térmico. Esta elevada variação pode ser associada a um crescimento da proporção da fase ω . Já no segundo e terceiro ciclos térmicos observam-se um decréscimo no módulo de elasticidade, o qual se estabiliza ao redor de 10% do valor inicial à temperatura ambiente. Este comportamento final intermediário do módulo de elasticidade pode ser associado a uma competição e com uma série de transformações de fases $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$, que leva a estrutura inicial $\beta + \omega$ para uma estrutura final composta por $\beta + \omega + \alpha$. Esta sequência de transformações já havia sido reportada na literatura,⁽¹⁵⁾ uma vez que, a fase ω (isotérmica) pode surgir durante envelhecimento ou por baixas taxas de resfriamento da fase β . Além disto, a fase ω serve como fonte de nucleação e crescimento da fase α .

Na amostra Ti-15Nb-3Fe o endurecimento provocado pela fase ω , não chega a ser tão evidente. Supõe-se assim, que esta liga apresenta a fase β e uma proporção menor de fase ω , que leva a uma rápida transformação $\omega \rightarrow \alpha$ sem crescimento da proporção de fase ω a partir da fase β . Sendo assim, a estrutura inicial de fases $\beta + \omega$ (ω em menor proporção) é transformada para uma estrutura $\beta + \alpha$ por causa dos ciclos térmicos empregados durante as medidas de relaxação anelástica.

Nos espectros de relaxação anelástica é possível observar que quando as amostras são aquecidas até 770 K, a sequência de transformações ($\beta + \omega + \alpha$) afeta a transformação reversível $\beta \rightarrow \alpha$ observada em baixas temperaturas, como pode ser visto através do decréscimo no valor do atrito interno (Q^{-1}) que diminui para aproximadamente 1×10^{-3} , em ambas ligas nos subseqüentes ciclos térmicos.

Estas mudanças nas fases apresentadas pelas duas ligas podem ser ratificadas pela variação dos picos de difração relacionados com as fases β e α nos padrões de difração de raios-X, bem como na mudança microestrutural das amostras, mostradas nas figuras 5 e 6. Tais alterações se refletem nos valores obtidos dos módulos de elasticidade, à temperatura ambiente, após os ciclos térmicos empregados durante as medidas de relaxação anelástica apresentados na tabela 1.

5 CONCLUSÃO

Através do estudo do comportamento anelástico e variação do módulo de elasticidade foram estudadas as transformações de fase presentes em ligas do sistema Ti-Nb-Fe, sendo que, em baixas temperaturas foi observada a transformação martensítica reversa $\beta \rightarrow \alpha$ nas duas ligas. Para altas temperaturas, na liga Ti-10Nb-3Fe foi identificado um crescimento da fase ω seguida pela nucleação e crescimento da fase α , tendo assim uma variação nas fases presentes, indo de um estado inicial $\beta + \omega$ para um estado final $\beta + \omega + \alpha$. Na liga Ti-15Nb-3Fe, que apresenta uma estrutura de fases $\beta + \omega$, considerou-se que não ocorre crescimento da fase ω , mas sim uma transformação $\omega \rightarrow \alpha$, obtendo-se assim uma estrutura final $\beta + \alpha$.

Estas mudanças nas fases presentes foram refletidas nos valores do módulo de elasticidade das ligas, sendo que, a liga Ti-10Nb-3Fe apresentou módulos de 76 GPa na condição como recebida (fases $\beta + \omega$) e 85 GPa após os ciclos térmicos

(fases $\beta+\omega+\alpha$). A liga Ti-15Nb-3Fe apresentou módulos de 71 GPa na condição como recebida (fases $\beta+\omega$) e 68 GPa após os ciclos térmicos (fases $\beta+\alpha$), mostrando bons resultados de baixo valor de módulo para liga com baixa adição de elementos β estabilizadores (Nb e Fe).

Assim, estas ligas apresentam resultados interessantes, como o baixo módulo de elasticidade quando comparado com as atuais ligas empregadas como biomateriais metálicos para implantes ortopédicos. Isto faz com que o sistema Ti-Nb-Fe seja atrativo nesta área. Além disso, através da técnica de espectroscopia mecânica, que identifica processos de relaxação e quantifica a variação do módulo de elasticidade, podem ser caracterizadas as transformações de fase do material, que podem fornecer valiosas informações para o estudo de propriedades e o planejamento de tratamentos térmicos otimizados que permitem o controle da precipitação de fases e microestruturas desejadas na aplicação como biomaterial.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp, CNPq e a Capes pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 NIINOMI M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall Mater Trans A* , v. 33, p. 477-86, 2002.
- 2 LONG, M. E; RACK, H. J. Titanium alloys in total replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-39, 1998.
- 3 NIINOMI M; NAKAI M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *Int J Biomater.* v. 2011 , p.1-10, 2011.
- 4 MANTANI Y.; TAJIMA M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 438 , p. 315-19, 2006.
- 5 REED-HILL R. E. *Physical Metallurgy Principles*. Van Nost. Reinhold, U. S. 1973.
- 6 NOWICK A.S; BERRY B.S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972.
- 7 SCHALLER R., FANTOZZI G., GREMAUD G. *Materials Science Forum: Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001*. Laubisrutistr, CH: Trans Tech Publications LTD, 2001.
- 8 SILVA Jr., P.S. et al. Phase transition study in PLZT ferroelectric ceramics by mechanical and dielectric spectroscopies. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 521-2, p.224-7, 2009.
- 9 BOTTA F., W.J. et al. Mechanical multiple-relaxation spectra in Nb-Zr-O alloys. *Acta Metallurgica*, v. 38 (3), p. 391-6, 1990.
- 10 LEE C. M. et al. Structure and properties of Titanium-25 Niobium-x iron alloys., *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, v. 13, p. 695-700, 2002.
- 11 HSU H.C. et al. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-5Nb-xFe alloys. *Materials Characterization*, v. 61, p. 851-58, 2010.
- 12 HO W.F. et al. Mechanical properties and deformation behavior of Ti-5Cr-xFe alloys. *J Alloy Compd.*v. 472, p. 546-50, 2009.
- 13 BERTRAND, E.; CASTANY, P; E GLORIAN, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy. *Acta Materialia*, v. 61, p. 511-18, 2013.
- 14 ZHOU Y.L.; NIINOMI M.; AKAHORI T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. A*. v. 371, p. 283-90, 2004.
- 15 OHMORI Y. et al. Effects of ω -phase precipitation on $\beta\rightarrow\alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A*.v. 312, p. 182-88, 2001.