

CORROSÃO DE INTERFACES Ti/Al₂O₃ EM SOLUÇÕES FISIOLÓGICAS SIMULADAS

E. Ariza^{1*}, L.A. Rocha^{1,2}, O.C. Paiva³

RESUMO

Nos últimos anos o estudo das interfaces metal/cerâmico (M/C) tem despertado grande interesse devido às diversas utilidades que estas podem oferecer em diferentes campos de aplicação prática. Um destes campos é o relativo à área das aplicações biomédicas. De entre os vários processos existentes para a produção de uniões M/C, as técnicas de união por difusão e de brasagem activa são algumas das mais utilizadas. Em qualquer uma destas técnicas, a alta temperatura envolvida no processo é um parâmetro que favorece o desenvolvimento de reacções químicas complexas que dão origem a interfaces multi-camadas cujas propriedades físico-químicas são complexas. Esta complexidade da interface, unida ao facto, já conhecido, de que as propriedades mecânicas, físicas e químicas, incluindo a resistência à corrosão, dependem da composição química e da microestrutura da região interfacial, fazem com que seja necessário um melhor conhecimento da natureza e das características físico-químicas desta região, de forma a poder controlar mais estritamente as propriedades da interface. O principal objectivo deste trabalho é o estudo do comportamento à corrosão de interfaces Ti/Al₂O₃ produzidas pela técnica de união por brasagem activa. Para efectuar este estudo para além da interface, foram produzidas ligas com composições químicas similares a cada camada interfacial, as quais foram testadas através de ensaios electroquímicos de corrente directa, nomeadamente, polarização potenciodinâmica, resistência à polarização e corrosão galvânica. Neste trabalho, será descrito o comportamento à corrosão da interface, assim como o efeito que a interacção entre as diferentes camadas presentes na interface produz sobre o comportamento à degradação geral da interface Ti/Al₂O₃.

Palavras Chave: *Interfaces metal/cerâmico, degradação, corrosão galvânica, brasagem activa.*

^{1*} Centro de Investigação em Interfaces e Comportamento de Superfícies (CIICS), Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal, Tel. +351 253510220, Fax: +351 253516007, edith@dem.uminho.pt

² Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal, Tel. +351 253510221, Fax: +351 253516007, lrocha@dem.uminho.pt

³ Instituto Superior de Engenharia do Porto, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Dr. António Bernardino de Almeida 431, 4200-072 Porto, Portugal, Tel. +351 228340500 Ext: 1738, Fax: 351 228321159, omp@isep.ipp.pt

CORROSION OF Ti/Al₂O₃ INTERFACES IN SIMULATED PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

E. Ariza^{1*}, L.A. Rocha^{1,2}, O.C. Paiva³

ABSTRACT

During the last decades, metal/ceramic (M/C) interfaces have been subject of a great interest due to the large number of utilities that they offer in different fields of practical applications. One of the most interesting areas is represented by the biomedical applications field. In spite of the great variety of existing techniques to produce M/C joints, diffusion bonding and active metal brazing appears to be the most utilized joint methodologies. In each of one of these techniques, the high temperature involved is a parameter that promotes the development of complex chemical reactions which produce the formation of a multilayered interface characterized by complex physicochemical properties. This complexity of the interface combined with the well known fact that the mechanical, physical and chemical properties, including the corrosion resistance, depend on the chemical composition and on the microstructure of the interfacial region, create the necessity of a best knowledge about the nature and physicochemical characteristics of this especial region, in order to obtain a better control of the interface properties.

The main aim of this work is the study of the corrosion behaviour of Ti/Al₂O₃ interfaces produced by an active metal brazing methodology. For these propose, standard samples, which are representative, in terms of chemical composition, of the most important layers present at the metal/ceramic interface, were produced. These standard samples and the interface were studied through D.C. electrochemical tests, namely potentiodynamic polarisation, polarisation resistance and galvanic corrosion tests.

In this work, will be described the corrosion behaviour of the Ti/Al₂O₃ interface, as well as, the effect that the interaction between its constitutive layers have over the whole degradation of the same.

Keywords: Metal/ceramic Interfaces, degradation, galvanic corrosion, active metal brazing.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas as tecnologias de união metal/cerâmico tem sido objecto de grandes esforços de investigação devido ao facto de que muitas aplicações práticas requerem da combinação das excelentes propriedades que surgem quando dos materiais tão diferentes em termos de características mecânicas, físicas e químicas são objecto dum processo de união. Exemplos dessas aplicações práticas podem ser encontrados numa grande variedade de áreas, sendo o campo das aplicações biomédicas um dos mais importantes.

Apesar da grande variedade de metodologias existentes para produzir uniões metal/cerâmico, a técnica de união por brasagem activa parece ser aquela que produz a melhor combinação de propriedades [1,2]. Nesta técnica, uma lâmina de pequena espessura, a qual contém um elemento reactivo, é introduzida entre o metal e o cerâmico com o fim de melhorar a molhabilidade e produzir uma união adequada entre os dois materiais. No entanto, uma das principais desvantagens desta técnica, associada com as altas temperaturas envolvidas no processo, assim como com as características individuais dos materiais usados, radica na formação duma interface complexa, caracterizada por descontinuidades químicas, mecânicas e termo-mecânicas, que se torna na região crítica do componente.

Ainda que alguns esforços tem sido realizados com o fim de entender e melhorar o comportamento mecânico das interfaces metal/cerâmico, poucos são os estudos realizados com o fim de aprofundar o conhecimento relativo ao comportamento à corrosão destes sistemas [3-5]. Este conhecimento é de grande importância no caso de sistemas M/C que irão estar em contacto com meios corrosivos, tal como acontece com a maior parte de componentes destinados a aplicações biomédicas, como é o caso dos sistemas de encapsulamento para dispositivos electrónicos telemétricos implantáveis e das coroas e pontes para restauração dentária [6,7]. Nestes sistemas a formação duma interface de

pequenas dimensões composta por multi-camadas faz com que o estudo da corrosão seja complexo já que a degradação de facto está influenciada por interacções galvânicas entre as diferentes camadas constitutivas da interface.

Neste trabalho será realizado um estudo do comportamento à corrosão de interfaces Ti/Al₂O₃ produzidas pela técnica de união por brasagem activa. Para este propósito, tanto a interface, assim como amostras padrão produzidas para similar a composição das camadas encontradas na interface, foram avaliadas através de ensaios de polarização potenciodinâmica e resistência à polarização por corrente directa. Adicionalmente, e com o fim de estudar as interacções galvânicas entre as diferentes camadas da interface e o seu contributo à degradação geral da mesma, foram realizados ensaios de corrosão galvânica entre os diferentes pares de camadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produção das interfaces Ti/Al₂O₃

Com o fim de produzir interfaces Ti/Al₂O₃, varões de 13 mm de diâmetro de titânio comercialmente puro (ASTM grau II) e de Alumina (Frialit-Degussit Al23 de Friatec, Alemanha) foram unidos mediante a técnica de brasagem activa. A liga de brasagem utilizada para as uniões foi uma liga metálica contendo 70.5Ag-26.5Cu-3.0Ti (CB4 de Degussa, Alemanha)

A brasagem foi realizada num forno de resistências de alto vácuo. Durante o ciclo térmico as amostras foram aquecidas até 300°C a uma velocidade de 5°C.min⁻¹ e mantidas a essa temperatura durante 30 min. Posteriormente, foram levadas até 900°C à mesma velocidade de aquecimento e mantidas a essa temperatura durante 15 min. Finalmente o sistema foi arrefecido ate temperatura ambiente a uma velocidade de 2°C.min⁻¹. Durante o ciclo térmico foi utilizada uma pressão estática de 0.14x10⁵ Pa.

2.2. Caracterização química e morfológica

A composição química e a morfologia da interface foram determinadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), respectivamente. Através desta último tipo de análise foi determinada quantitativamente a composição química das camadas constitutivas da interface e baseados nesse análise foi possível fabricar as amostras padrão com composições químicas similares à composição das camadas presentes na interface. Estas últimas amostras padrão foram fabricadas num forno de arco eléctrico, sob uma atmosfera protectora de Árgon.

2.3. Caracterização electroquímica

O comportamento à corrosão da interface Ti/Al₂O₃ e das camadas constitutivas da mesma, foram estudadas a temperatura ambiente numa solução fisiológica simulada (HBSS), H-8264 de Sigma[®]. Antes da realização de todos os testes de corrosão a superfície das amostras foi primeiro desbastada com papel de SiC e polida com pasta de diamante. Posteriormente, foram limpas em etanol e em ultra-sons durante 15 minutos, seguidos de 20 minutos em água destilada. Finalmente as amostras foram secas a temperatura ambiente.

Uma célula electroquímica com um arranjo standard de três eléctrodos foi utilizada nos ensaios electroquímicos. O contra-eléctrodo utilizado foi um eléctrodo de platina e todas as medições foram feitas tomando como referencia o eléctrodo standard de calomelanos (ESC).

O equipamento utilizado para os ensaios de corrosão foi um potenciostato/galvanostato (Radiometer, Denmark), controlado pelo software VoltaMaster-1. O potencial em circuito aberto (E_{corr}) foi registrado durante 60 min, antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica, resistência à polarização e corrosão galvânica entre

camadas. Durante os ensaios de polarização potenciodinâmica as amostras foram polarizadas desde -600 mV até 2000 mV a uma velocidade de varrimento de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nos ensaios de resistência à polarização as amostras foram polarizadas com uma sinal de corrente directa de 10 mV, a uma velocidade de varrimento de $1.7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, durante 70 minutos.

Durante os ensaios de corrosão galvânica, foi avaliada a interacção entre diferentes pares de camadas (A/B, B/C e C/D) através da determinação dos diagramas de Evans[8]. Nestes ensaios a relação de área superficial foi mantida igual à unidade. O método é baseado na medição da corrente e do potencial dos pares galvânicos (I_{par} e E_{par} , respectivamente). As amostras foram inicialmente isoladas e imersas em HBSS durante 60 minutos até obter o potencial de estabilização. Posteriormente foram impostos passos de corrente de $0.001 \mu\text{A}$ durante 30 segundos entre as duas camadas a ser avaliadas até o sistema convergir ao E_{par} .

Antes e depois de todos os ensaios de corrosão a interface e as amostras padrão foram caracterizadas por SEM e EDS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química e morfológica da interface

A morfologia e a composição química da interface foram determinadas por análises SEM e EDS, respectivamente. A Fig. 1 apresenta uma micrografia SEM da interface Ti/ Al_2O_3 . Como pode ser visto, a interface é constituída por uma série de camadas com características diferentes [3]. No lado direito, perto da alumina (Al_2O_3) existe uma camada de reacção (camada D) principalmente rica em Ti e Cu e com baixos conteúdos de Ag e Al. Imediatamente adjacente existe uma camada intermédia (camada C) contendo alguns precipitados de Ti e Cu numa matriz de Ag. Finalmente, perto do lado do Ti puro (lado

esquerdo da micrografia) existem duas camadas ricas em Ti e em Cu, sendo a mais rica em Ti aquela que fica mais perto do Ti (camada A).

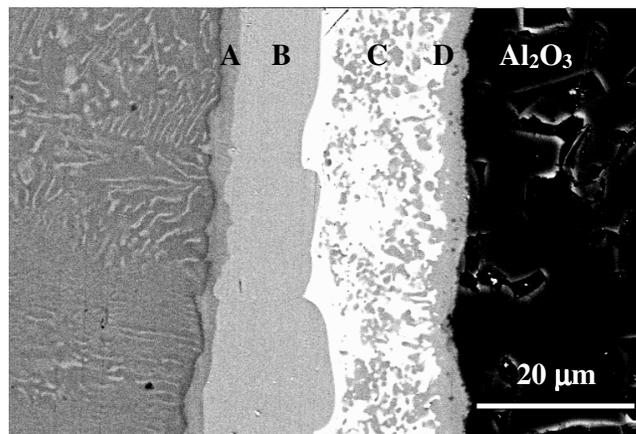


Fig. 1. Micrografia SEM da interface Ti/Al₂O₃

A tabela 1, apresenta os resultados dos análises EDS realizados as camadas presentes na interface Ti/Al₂O₃. Baseados nestes análises e com o objectivo de estudar o comportamento individual das camadas e por sua vez determinar a sua influencia sobre a degradação geral da interface, foram fabricadas amostras padrão (nomeadamente A, B, C e D) com composições similares as encontradas nas camadas da interface. Na tabela 1 é também apresentada a composição destas amostras padrão.

Tabela 1. Composição química das camadas e das amostras padrão individuais, fabricadas para simular as camadas constitutivas da interface Ti/Al₂O₃.

Camada	Ti (% atómico)		Cu (% atómico)		Ag (% atómico)		Al (% atómico)	
	Interface	Amostra padrão						
A	69.3	68.9	29.0	29.1	1.7	1.9	-	-
B	48.9	49.4	46.8	47.1	4.3	3.6	-	-
C	1.6	1.5	4.2	4.0	94.3	94.5	-	-
D	53.3	53.6	40.0	37.8	5.1	5.8	1.5	2.7

3.2. Caracterização electroquímica

3.2.1. Ensaios de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Na figura 2(a), são apresentados os resultados obtidos nas medições do E_{corr} em função do tempo para a interface e as suas camadas constitutivas. O comportamento do Ti puro é apresentado nesta figura para comparação. Como pode ser observado nesta figura, após 60 minutos as amostras atingem um potencial aproximadamente constante. É importante ressaltar que a camada C rica em Ag, apresenta o E_{corr} mais nobre, o qual reflecte a formação sobre a sua superfície dum filme passivo termodinamicamente mais estável do que o filme formado sobre as outras amostras.

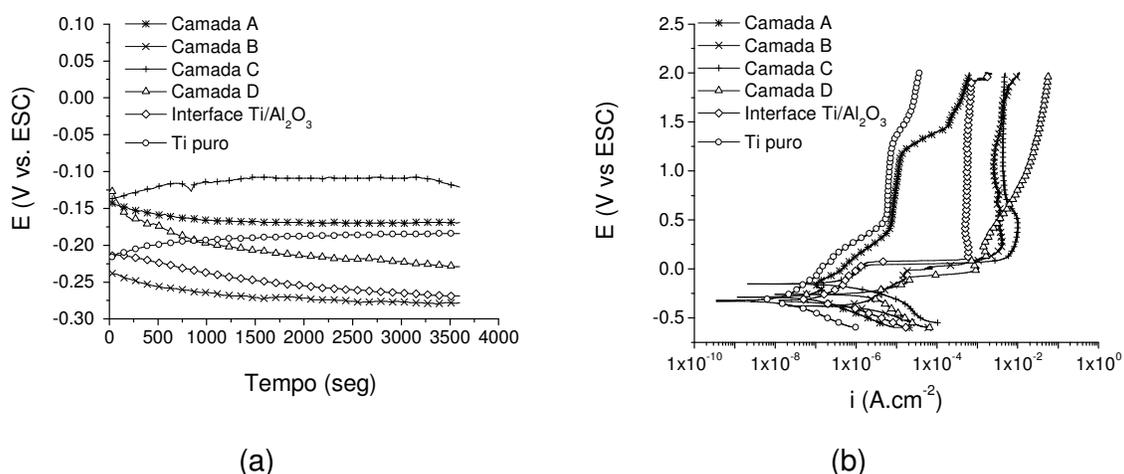


Fig. 2.- Evolução do potencial em circuito aberto (a), e curvas de polarização anódica (b) obtidas para a interface Ti/Al₂O₃ e as suas camadas constitutivas. O comportamento do Ti é também apresentado.

Por outro lado, os resultados dos ensaios de polarização anódica apresentados na Fig. 2(b) mostram que todas as amostras, com excepção da camada rica em Cu (camada D) apresentam patamares de passivação bem definidos. É importante anotar que o Ti puro e a camada mais rica em Ti (camada A) possuem os menores valores de densidade de corrente de passivação, mostrando assim a sua maior resistência à corrosão quando comparada com as outras amostras. Vale a pena notar que a interface apresenta uma densidade de corrente passiva intermédia entre as amostras ricas em Ti (Ti puro e

camada A) e o resto de amostras; mostrando assim que na sua degradação podem existir efeitos combinados da composição química e estrutural das suas camadas constitutivas. Finalmente, como pode ser visto nesta figura é a camada D (rica em Cu) aquela que apresenta os maiores valores de densidade de corrente passiva (2 ordens de magnitude maiores que os da interface e 4 ordens de magnitude maiores que os do Ti), revelando assim a sua menor resistência à corrosão quando comparada com as demais amostras.

Na tabela 2, são apresentados os parâmetros de corrosão obtidos nas medições de potencial em circuito aberto e nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Como pode ser visto, a camada D (rica em Cu) apresenta a menor resistência à corrosão, tal e como pode ser comprovado pelos seus valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), os quais são duas vezes maiores que os da camada C (rica em Ag), três vezes superiores aos da interface Ti/Al₂O₃ e aproximadamente 13 vezes maiores que os da camada A (rica em Ti). Por outro lado, e embora a camada B seja rica em Ti, parece que os seus altos conteúdos de Cu, diminuem enormemente a sua resistência à corrosão, tal e como pode ser comprovado pelos seus altos valores de i_{corr} e o seu baixo valor de E_{corr} . Adicionalmente, e tal e como acontece com a densidade de corrente passiva (ver Fig. 2(b)), a interface Ti/Al₂O₃ apresenta uma i_{corr} intermédia entre as camadas ricas em Ti (Ti puro e camada A) e o resto das camadas (B, C e D). Este comportamento suporta a ideia de que a degradação da interface está ditada por efeitos galvânicos entre as camadas individuais, já que alguns desses elementos estão a contribuir positivamente no comportamento à corrosão da mesma, tal e como é o caso dum das camadas ricas em Ti (camada A) e da camada rica em Ag (camada C); e outros elementos, pelo contrário, estão a diminuir a sua resistência à corrosão, como acontece com as camadas com maiores conteúdos de Cu (Camadas B e D).

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica

Amostra	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA.cm⁻²)
Ti puro	-184	7.42
Camada A	-169	75
Camada B	-278	754
Camada C	-121	480
Camada D	-229	982.8
Interface Ti/Al ₂ O ₃	-269	301.30

Estes efeitos positivos e negativos dos elementos presentes nas camadas da interface podem também ser comprovados através da análise por SEM das superfícies das amostras após os ensaios de polarização potenciodinâmica. A Fig. 3(a) apresenta a morfologia da interface após o ensaio de polarização anódica. Como pode ser visto, a interface está coberta parcialmente por um filme passivo, identificado como AgCl por análise EDS. Este mesmo filme foi encontrado na camada C (rica em Ag), tal e como é mostrado na Fig. 3(b). A formação deste filme passivo que converte a interface num sistema termodinamicamente mais estável, é também corroborada pelos altos valores de E_{corr} encontrados para a camada C. Contrariamente, as camadas B e D (ricas em Cu), após os ensaios de polarização anódica, apresentam uma superfície fortemente degradada. Como pode ser visto na Fig. 3(c), a camada D revela uma perda elevada das regiões claras ricas em Cu (tal e como verificado por análise EDS). Este fenómeno já foi observado por Paiva [3], quem explica que numa estrutura constituída por regiões químicas definidas, onde uma delas é rica em Cu e a outra em rica em Ag, as regiões ricas em Cu mostram um comportamento anódico e as ricas em Ag um comportamento catódico. Adicionalmente a isto, a formação do composto AgCl sobre a camada rica em Ag (camada C), assim como a forte libertação do Cu na camadas B e D (ricas em Cu) é um comportamento já comprovado em materiais ricos em Ag e Cu em presença de meios clorados[9]. Em efeito, a prata possui um comportamento nobre em electrólitos com cloro, sendo o AgCl o produto com maiores probabilidades de formação nesses ambientes. Pela

sua parte, o cobre possui uma tendência natural a formar compostos solúveis com o cloro, resultando numa forte degradação em ambientes clorados.

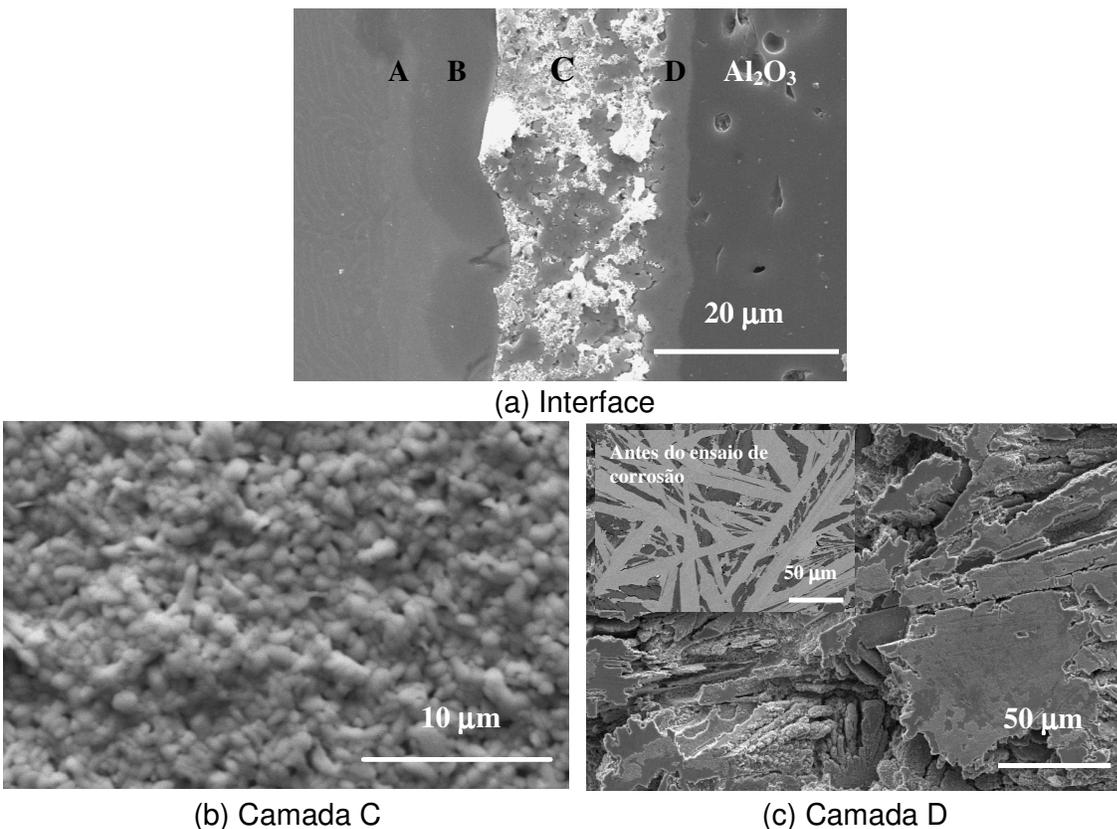


Fig. 3. Micrografias SEM da interface Ti/Al₂O₃ (a) e das camadas C (b) e D (c) após os ensaios de polarização potenciodinâmica.

3.2.2. Ensaio de resistência à polarização

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à polarização são apresentados na Fig. 4. A Fig. 4(a), mostra a variação da resistência de polarização (R_p) com o tempo, obtida para a interface Ti/Al₂O₃ e para as suas camadas constitutivas. Como é possível ver nesta figura, o Ti puro e a camada A (rica em Ti) mostram as melhores resistências à corrosão, representadas pelos altos valores de R_p registrados ao longo do tempo. Por outro lado, as camadas B e D, ricas em Cu, apresentam a resistência à corrosão mais baixa, evidenciada pelos baixos valores de R_p , registrados ao longo do tempo. E, finalmente, a interface Ti/Al₂O₃, apresenta um comportamento intermédio entre estes dois

últimos grupos de amostras; comportamento que pode ser atribuído a um efeito combinado das camadas constitutivas da interface. É importante notar que os resultados dos ensaios de resistência à polarização estão em total concordância com os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, como pode ser comprovado pela análise da Fig. 4 (b), a qual mostra que os valores de resistência de polarização (R_p) obtidos tanto para a Interface, como para as camadas individuais, são inversamente proporcionais aos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) reportados na tabela 2.

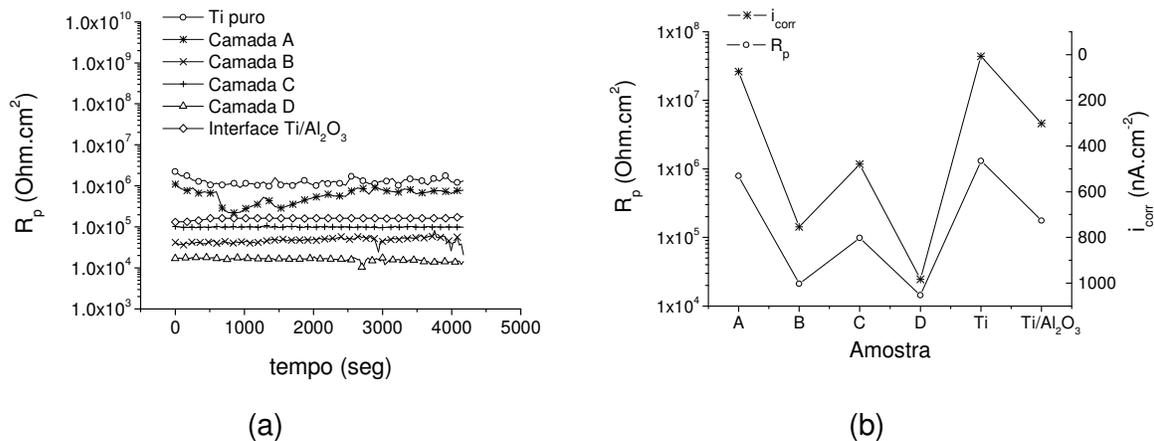


Fig. 4. Resistência de polarização em função do tempo (a) e relação entre a resistência de polarização (R_p) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) (b), obtidas para a interface $\text{Ti/Al}_2\text{O}_3$ e as suas camadas constitutivas. O comportamento do Ti puro é também apresentado.

3.2.3. Ensaios de corrosão galvânica

O comportamento à corrosão galvânica dos pares formados entre as camadas constitutivas da interface é apresentado na figura 5. Um resumo dos parâmetros obtidos nestes ensaios é apresentado na tabela 3. Como pode ser visto nesta figura e nesta tabela, as correntes galvânicas dos pares B/C e C/D são aproximadamente oito vezes maiores que os encontrados no par galvânico A/B, o qual apresenta um efeito galvânico mínimo sobre a resistência à corrosão da interface. Estes resultados confirmam a influência negativa das camadas B e D, ricas em Cu, sobre a resistência à corrosão da interface $\text{Ti/Al}_2\text{O}_3$. Como pode ser visto, os valores de E_{par} e I_{par} , obtidos nos pares B/C e

C/D são bastante similares aos valores de E_{corr} e I_{corr} obtidos para a interface (ver tabela 2).

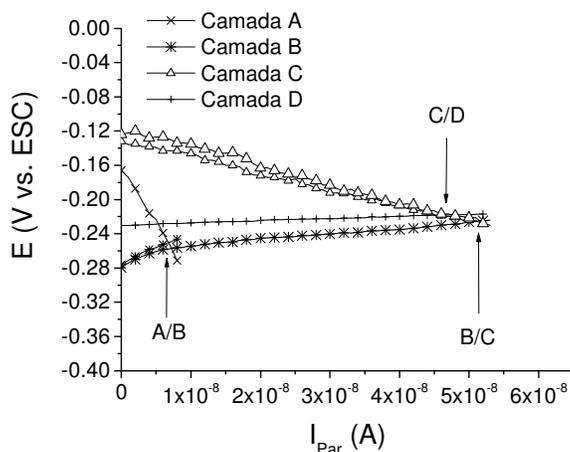


Fig. 5 – Diagramas de Evans obtidos nos ensaios de corrosão galvânica realizados entre os pares de camadas A/B, B/C e C/D, presentes na interface Ti/Al₂O₃.

Tabela 3 – Resumo dos parâmetros electroquímicos E_{par} e I_{par} obtidos nos ensaios de corrosão galvânica

Par galvânico	E_{par} (mV)	I_{par} (nA.cm ⁻²)
A/B	-249.3	38.8
B/C	-227.0	297.9
C/D	-217.9	273.8

4. CONCLUSÕES

O comportamento à corrosão da interface Ti/Al₂O₃ produzida mediante a técnica de brasagem activa foi estudado através da realização de ensaios electroquímicos por corrente directa, em soluções fisiológicas simuladas.

Os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica e nas análises por SEM e EDS, mostraram que a composição química das camadas constitutivas da interface jogam um papel muito importante na resistência à corrosão da mesma. Enquanto que a camada D rica em Cu e a camada B rica em titânio, mas com altos conteúdos de Cu, libertam grandes quantidades do dito elemento, degradando fortemente a interface, a formação duma camada de AgCl sobre a superfície da camada C, rica em

Ag, assim como a formação dum filme passivo sobre as camadas ricas em titânio, protegem a interface e diminuem os efeitos adversos que o Cu produz sobre a degradação geral da interface. Todos estes fenómenos permitem concluir que as interações galvânicas entre as diferentes camadas da interface governam o comportamento à degradação da mesma.

O comprovado efeito negativo do cobre sobre a resistência à corrosão da interface Ti/Al₂O₃, conduz a pensar que grandes esforços deverão ser realizados com o fim de desenvolver ligas de brasagem especiais para aplicações biomédicas, cuja composição química evite a inclusão de elementos que, como o Cu, apresentam um comportamento anódico e se libertam facilmente em meios clorados, característicos desse tipo de aplicações .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro oferecido pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (Projectos POCTI/CTM/33384/2000 e SFRH/BPD/5518/2001).

REFERÊNCIAS

- [1] S. D. PETEVES, G. CECONE, M. PAULASTO, V. STAMOS, P. YVON, *JOM*, 48, 48 (1996).
- [2] M. G. NICHOLAS, D. A. MORTIMER, *Mat. Sci. Technol.*, 1, 657 (1985).
- [3] O. PAIVA, *Ligação Metal/Cerâmico: Tecnologia e Caracterização*, PhD's Thesis, Universidade do Porto, Portugal (2000).
- [4] L.A. ROCHA, E. ARIZA, A. M. COSTA, F. J. OLIVEIRA, R. F. SILVA, *Materials Research*, 6, 439 (2003).
- [5] L.A. ROCHA, T.O. FERREIRA, A.C. MONTEIRO, *Key Engineering Materials*, 230-232, 479 (2002).
- [6] F. BURNY, M. DONKERWOLGKE, F. MOULART, Clinical application of the monitoring of orthopaedic implants, in *Monitoring of Orthopedic Implants: A Biomaterials-Microelectronics Challenge*, F. Burny and R. Puers (Edts.), European Materials Research Society Monographs, Vol.7, Elsevier Science Publishers, B. V. pp. 138-146. The Netherlands (1993)
- [7] S. SAHA, *Ceramics for orthopaedic and dental applications*, *IEEE Eng. in Medicine and Biology Magazine*, 8, (2), 37 (1989).
- [8] H. P. HACK, *Galvanic corrosion Test Methods*, NACE International Huston Texas, B. C Syrett, Series Editor, (1993).
- [9] R. WINSTON REVIE, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd. Eds. John Wiley and sons Inc. New York (2000).