



## PROJETO DE PESQUISA

# INFLUÊNCIA DA CORROSÃO SELETIVA DE FERRITA E AUSTENITA NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco<sup>#</sup>**

**Candidata: Gabriela Thomaz Sanches**

n° FEI: 11.112902-9

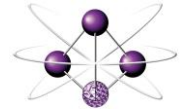
*gabriela.thomaz@hotmail.com*

*Início: março de 2016*

*Provável conclusão: fevereiro de 2017*

---

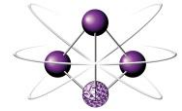
<sup>#</sup> Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.  
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.  
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.  
Professor do Departamento de Engenharia de Materiais da FEI, *rodrmagn@fei.edu.br*



## RESUMO DO PROJETO

Considerando a possibilidade de corrosão seletiva de ferrita ( $\alpha$ ) na imersão de aços dúplex em solução 1M HCl a 60°C, e de corrosão seletiva de austenita ( $\gamma$ ) após ataques potencioestáticos a -244 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, o objetivo deste projeto de iniciação científica é a produção de diferentes eletrodos monofásicos a partir de amostras de aço dúplex solubilizados em diferentes temperaturas e tempos, na expectativa de compreender o comportamento eletroquímico individual das fases. De posse destes comportamentos, pretende-se verificar se o comportamento à polarização potenciodinâmica de amostras dúplex pode ser entendido como a somatória das curvas de polarização de corpos de prova monofásicos multiplicadas pela fração de superfície de cada fase na amostra polifásica, ou se a presença de interfaces entre as fases leva a modificação deste comportamento. Deste modo, poderá ser verificada a influência do comportamento eletroquímico individual de cada fase, da razão entre as áreas de fase expostas, e da quantidade de interfaces entre fases em contato com a solução, no comportamento a polarização potenciodinâmica de aços dúplex. Além disso, as amostras monofásicas obtidas poderão ser utilizadas como padrões para análises de difração de raios-X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

**Palavras-chave:** aço inoxidável dúplex; corrosão seletiva; polarização potenciodinâmica; polarização potencioestática.



## REVISÃO DA LITERATURA

Dentre os aços inoxidáveis dúplex (AID), o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF 2205, é frequentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos<sup>1</sup>; na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade<sup>2</sup>; na indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel<sup>3</sup>; e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas<sup>4</sup>. Apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N – 0,02% C, tem limite de resistência a tração de 770 MPa, limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316<sup>2</sup>) e alongamento em 50 mm superior a 32%<sup>5</sup>. Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono<sup>2,3</sup>. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita ( $\alpha$ ) e 55 a 60% de austenita ( $\gamma$ ), obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco<sup>6</sup>.

Alguns autores afirmam que a substituição de aços inoxidáveis austeníticos por AID para a construção de digestores de polpação *kraft* na indústria de papel de celulose é vantajosa, já que os AID se mostram mais resistentes à corrosão quando em contato com os licores negro e verde, constituídos principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)<sup>7</sup>. Porém esta substituição se torna um problema pois se utiliza solução de ácido clorídrico (HCl) como agente de limpeza na lavagem dos digestores, sendo esta feita a uma temperatura máxima de 60°C, visando a retirada de possíveis resíduos NaOH e lignina presentes no equipamento<sup>8</sup>. Nestas condições, pode ocorrer a corrosão generalizada, resultado nos instantes iniciais da corrosão seletiva da fase ferrita. A corrosão generalizada é pouco discutida nos aços dúplex, uma vez que em muito se assemelha a encontrada nos aços austeníticos e ferríticos; por vezes, menciona-se sobre os “efeitos galvânicos” que podem surgir do contato elétrico entre fases de composição química diferente: no entanto, tais efeitos só se manifestam sob circunstâncias muito especiais, como por exemplo quando da polarização em determinados meios aquosos. Em determinados potenciais pode



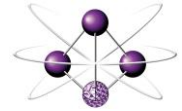
acontecer dissolução ativa das duas fases; aumentando-se o potencial, pode ocorrer dissolução ativa da austenita e passivação da ferrita, por exemplo. No entanto, o ataque seletivo a uma das fases não deve ser consequência do par galvânico formado, mas sim dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases<sup>9</sup>.

Trabalho<sup>10</sup> com aço solubilizado de composição próxima a do UNS S31803 mostra a existência de corrosão seletiva em soluções 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com adições de até 2 N HCl, com a ferrita sendo dissolvida em potenciais próximos ao de corrosão, enquanto que a austenita seria dissolvida em potenciais próximos ao de passivação da liga. O trabalho<sup>10</sup> reporta ainda a ocorrência de efeito galvânico entre a ferrita e a austenita, pois uma liga totalmente ferrítica, de composição próxima a da ferrita encontrada no aço dúplex, tem taxa de dissolução menor que sua contraparte na liga dúplex. Outro estudo<sup>11</sup> revela as mesmas conclusões após ensaios de corrosão em solução 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M HCl do aço SAF 2205 e com duas outras ligas, uma austenítica e outra ferrítica com composições iguais as das fases do aço SAF 2205.

Afirma-se ainda que a microestrutura dúplex é, por si, um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão independentemente de outros fenômenos, alegando-se em defesa desta tese que as diferenças de composição química entre austenita e ferrita resultam em diferentes comportamentos eletroquímicos: isto levaria a ataque preferencial ou seletivo, que pode ser agravado por aspectos microestruturais como área de interfaces  $\alpha / \gamma$ , largura das bandas de ferrita e austenita e diferenças de orientação cristalográfica<sup>12</sup>.

Fato marcante é a redução do potencial de corrosão e da densidade de corrente de passivação com o aumento da fração volumétrica de austenita até 42%, quando ensaios são conduzidos em solução 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente<sup>13</sup>.

Trabalho deste grupo de pesquisa<sup>14</sup> mostra que ocorre dissolução preferencial de ferrita ou austenita presentes no aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado por 220 minutos a 1200°C em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60°C, dependendo do potencial aplicado. Polarização potenciodinâmica nesta solução confirma a ocorrência de dissolução seletiva das fases ferrítica e austenítica, a



partir da presença de dois picos de densidade de corrente em  $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-241 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  que correspondem respectivamente aos potenciais de dissolução de ferrita e austenita. Na Figura 1 tem-se exemplo da curva de polarização potenciodinâmica obtida, e na Figura 2 o aspecto de amostra que sofreu polarização potencioestática a  $-241 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , comprovando o ataque seletivo a austenita.

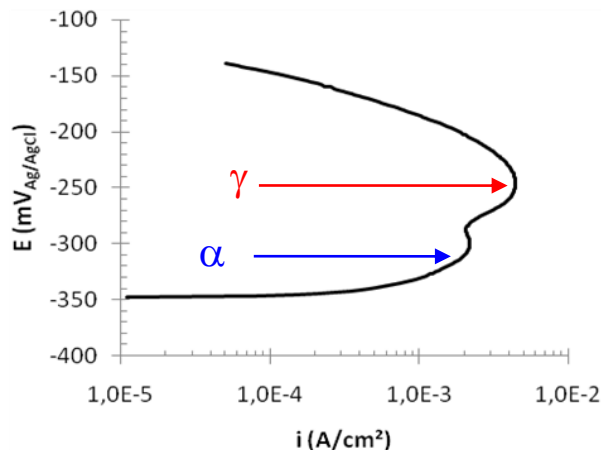


Figura 1. Picos de densidade de corrente correspondentes às dissoluções de ferrita e austenita em aço UNS S31803 solubilizado por 220 min a  $1200^{\circ}\text{C}$  em solução  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ <sup>14</sup>.

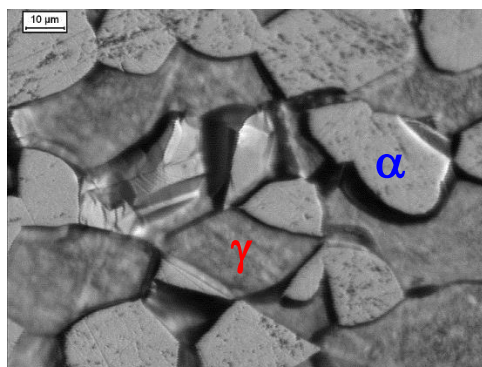
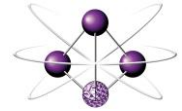


Figura 2. Micrografia de amostra do aço UNS S31803 após ensaio de polarização potencioestática em solução  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  e  $-241 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  por  $1800 \text{ s}$ <sup>14</sup>.

Outro estudo<sup>15</sup> sobre a polarização potenciodinâmica de aço inoxidável dúplex UNS S31803 em solução  $1 \text{ M HCl}$  mostra que a presença de dois picos de densidade de corrente ativa, associados a presença das duas fases, ferrita e



austenita, manifesta-se com mais clareza se a polarização, sob taxa de 1 mV/s, se dá acima de 40°C, como mostra a Figura 3, e isto se deve a maior corrosão seletiva das fases (como mostra a Figura 4), que gera inclusive as maiores densidade de corrente associadas aos potenciais de corrosão seletiva das fases ferrita e austenita, de aproximadamente -295 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -244 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, confirmando os valores previamente encontrados<sup>14</sup>.

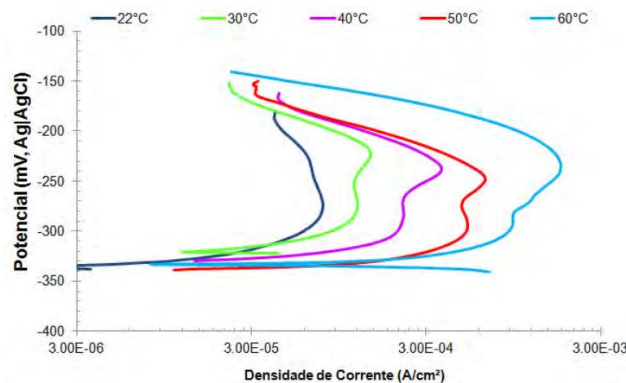
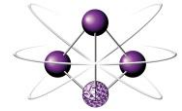


Figura 3. Curvas potenciodinâmicas em 1 M HCl obtidas para o aço UNS S31808 em diferentes temperaturas de ensaio<sup>15</sup>.

Alguns estudos<sup>16</sup> sobre a possibilidade de relacionar os máximos de densidade de corrente anódica de uma curva de polarização potenciodinâmica à corrosão seletiva de uma das fases de aços inoxidáveis datam de 1968: através da comparação de curvas de polarização de corpos-de-prova unifásicos de austenita (obtida num corpo-de-prova de aço 18% Cr e 8% Ni) e de ferrita  $\delta$  (de aço com aproximadamente 25% Cr), numa solução 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 0,1 g de NH<sub>4</sub>SCN por litro, foi possível a seleção de potenciais distantes entre si o suficiente para permitir o ataque seletivo de uma ou outra fase num aço inoxidável dúplex. Também os trabalhos iniciais de pesquisa do proponente deste projeto mostram a relação entre potenciais de máximos de densidade anódica de curvas potenciodinâmicas e a presença de fases específicas das microestruturas de aço ferramenta<sup>17</sup> e de aço inoxidável dúplex<sup>18</sup>.

A dissolução seletiva da ferrita, que apresenta o menor potencial ativo de dissolução nas curvas potenciodinâmicas das Figuras 1 e 3, também ocorre na imersão de aço dúplex em solução 1M HCl a 60°C, foi demonstrado<sup>19</sup> que a



perda de massa (em gramas) devida a esta corrosão seletiva da ferrita obedece a equação  $0,135.t^{0,823}$ , sendo “t” o tempo de imersão em horas, acompanhado até o valor máximo de aproximadamente 200 h; todavia, constatou-se neste trabalho que após total dissolução da ferrita tem início a dissolução da austenita. Provavelmente, portanto, o potencial de circuito aberto que se estabelece na imersão de um aço dúplex se altera com a crescente dissolução da ferrita, migrando do valor do potencial de corrosão da ferrita para o da austenita, quando a corrosão da ferrita for intensa.

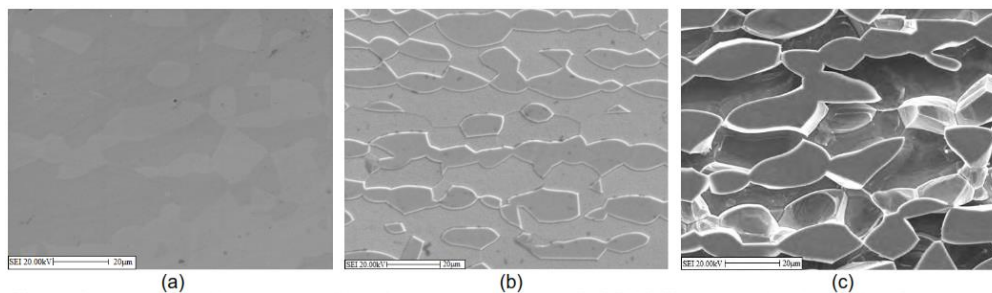
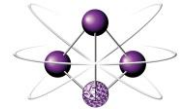


Figura 4. Imagens de elétrons secundários das amostras de aço UNS S31803 após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 1M HCl a (a) 22°C; (b) 40°C; (d) 60°C<sup>15</sup>.

Trabalho recentemente publicado<sup>20</sup> utiliza a possibilidade de corrosão seletiva de ferrita e austenita em aços dúplex para a criação de eletrodos monofásicos de ferrita e austenita, permitido o estudo do comportamento sob polarização potenciodinâmica das fases individuais, de pares galvânicos criados com estes eletrodos monofásicos e de sua relação com as curvas da amostra dúplex original. Para tal, ataques potencioestáticos foram conduzidos em amostras de aço dúplex polidas nos potenciais de dissolução de ferrita (-447 mV<sub>H</sub> ou -237mV<sub>Ag/AgCl</sub>) e da austenita (-377 mV<sub>H</sub> ou -167mV<sub>Ag/AgCl</sub>) numa solução 2,16M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,35M HCl a 60°C, e as amostras corroídas foram embutidas em resina epóxi, permitindo que o espaço deixado pela fase corroída fosse preenchida com resina, como mostra a Figura 5. Os autores conseguiram confirmar a teoria inicialmente proposta por West<sup>21</sup>, de que a curva de polarização de um metal polifásico pode ser entendida como a somatória das curvas de polarização de



corpos de prova monofásicos multiplicadas pela fração de superfície de cada fase na amostra polifásica. Assim, de posse dos comportamentos das fases individuais de um aço dúplex, pode se prever o comportamento eletroquímico da amostra de aço dúplex, com diferentes frações de área das fases, permitindo a previsão do comportamento em serviço, onde a corrosão seletiva pode alterar a fração das fases expostas ao meio corrosivo.

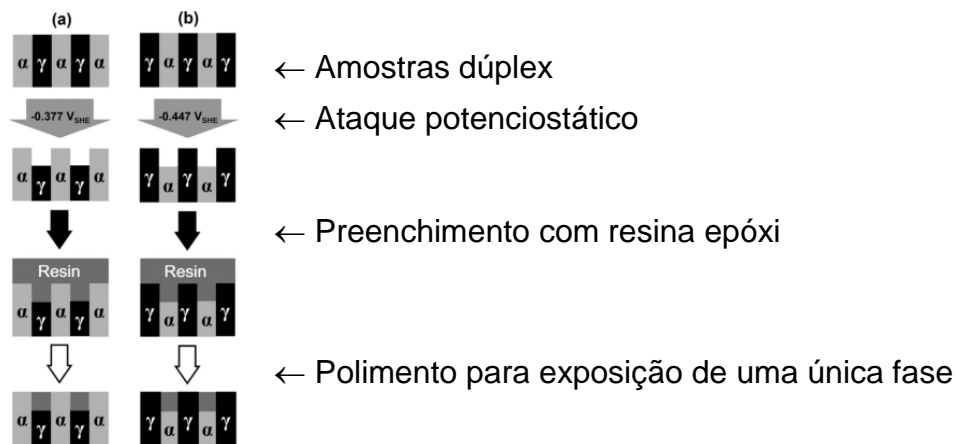


Figura 5. Ilustração esquemática da preparação de eletrodos monofásicos de ferrita (a) e austenita (b).<sup>20</sup>

## OBJETIVOS

Considerando a possibilidade de corrosão seletiva de ferrita ( $\alpha$ ) na imersão de aços dúplex em solução 1M HCl a 60°C, e de corrosão seletiva de austenita ( $\gamma$ ) após ataques potencioestáticos a  $-244 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , o objetivo deste projeto de iniciação científica é a produção de diferentes eletrodos monofásicos a partir de amostras de aço dúplex solubilizados em diferentes temperaturas e tempos, na expectativa de compreender o comportamento eletroquímico individual das fases. De posse destes comportamentos, pretende-se verificar se o comportamento à polarização potenciodinâmica de amostras dúplex pode ser entendido como a somatória das curvas de polarização de corpos de prova monofásicos multiplicadas pela fração de superfície de cada fase na amostra polifásica, ou se a presença de interfaces entre as fases leva a modificação deste comportamento. Além disso, as amostras monofásicas obtidas poderão ser utilizadas como padrões para análises de difração de raios-X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).





## METODOLOGIA

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de um ano, para aluna pré-selecionada.

O material em estudo (UNS S31803) já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como chapas de 3 mm de espessura. A composição química do aço pode ser constatada na Tabela 1.

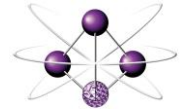
Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	Cu	V	Fe
22,07	5,68	3,20	0,17	1,38	0,34	0,15	0,13	balanço

Os tratamentos térmicos de solubilização têm por objetivo obter três diferentes combinações de frações volumétricas de ferrita e austenita, como intuito de se obter diferentes composições e frações de ferrita e austenita. A Figura 6 traz a simulação por Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando a base de dados *TCFE7*, das possíveis frações em massa das fases deste sistema. Considerando que a fração máxima de nitretos de cromo formada é inferior a 0,6%, e que pode ser negligenciada, serão realizados tratamentos de solubilização a 1000°C, 1100°C e 1200°C, na mufla Jung do Laboratório de Materiais da FEI, por tempo de 6 horas, com resfriamento subsequente em água.

As amostras solubilizadas serão analisadas por microscopia óptica após ataque de *Beraha* modificado e, através de estereologia quantitativa e medidas magnéticas com ferritoscópio, será avaliada a fração de ferrita presente.

Difração de raios-X será conduzida nas amostras com o intuito de comprovar que as fases presentes são apenas ferrita e austenita; será utilizada radiação de Cu-K $\alpha$  e monocromador de Ni, varrendo-se ângulos de difração  $40^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , com velocidade de 1°/min e amostragem a cada 0,02°. A fonte de raios-X será excitada a 30 kV e 30 mA. Além da confirmação das fases, quantificação por



avaliação das áreas sob os picos de difração, seguindo metodologia descrita na literatura<sup>22</sup>, será empregada.

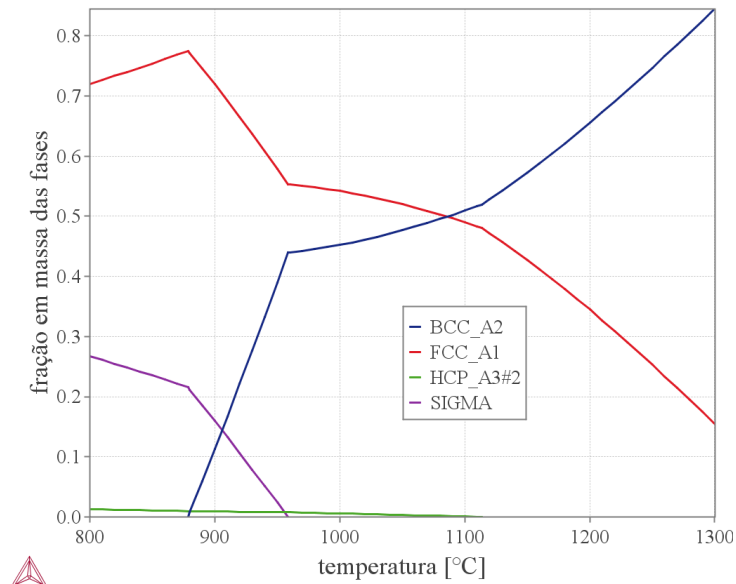
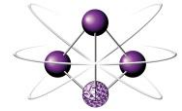


Figura 6. Simulação em Thermo-Calc do aço em estudo, mostrando a fração em massa das fases presentes.

Ensaio eletroquímicos em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl serão conduzidos a (60±2)°C, utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl, fio de platina em formato espiral como contra-eletrodo, e como eletrodo de trabalho utilizar-se-á corpos-de-prova das amostras solubilizadas previamente polidas.

Inicialmente, ensaios de polarização potenciodinâmica serão conduzidos nas amostras solubilizadas. A polarização terá início imediatamente após a imersão, com 200 mV de sobretensão catódica frente ao potencial de circuito aberto estabelecido após 5 minutos de imersão, a taxa de 1 mV/s no sentido anódico, interrompendo-se a polarização após atingido o trecho transpassivo. Os ensaios potenciodinâmicos serão repetidos 5 vezes por amostra.

Após a polarização potenciodinâmica, será possível confirmar os potenciais da região anódica ativa correspondentes a corrosão seletiva de ferrita ou austenita, identificados pelos máximos de densidade de corrente que ocorrem nestas regiões; obtendo-se valores próximos ao já relatados na literatura<sup>14,15</sup>, ensaios potencioestáticos por 1800 s no potencial de dissolução da austenita, e ensaios de imersão para dissolução da ferrita como os já realizados em outro trabalho do



grupo<sup>19</sup>, serão conduzidos para a produção de eletrodos monofásicos, reproduzindo a técnica descrita na Figura 5.

Na sequência, ensaios de polarização potenciodinâmica serão conduzidos da mesma forma já descrita, agora nos eletrodos monofásicos e em eletrodos compostos por frações dos eletrodos monofásicos, visando obter dois tipos de curvas de polarização: uma dos eletrodos compostos, onde a fração das fases é respeitada, mas não há contato na solução entre as fases, e outra da somatória das curvas dos eletrodos monofásicos corrigidas para as respectivas frações em área, para permitir a comparação destas com as curvas reais do aço dúplex. Deste modo, poderá ser verificada a influência do comportamento eletroquímico individual de cada fase, da razão entre as áreas de fase expostas, e da quantidade de interfaces entre fases em contato com a solução, no comportamento a polarização potenciodinâmica de aços dúplex.

## PLANO DE TRABALHO E CRONOGRAMA

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme o cronograma mostrado na Tabela 2.

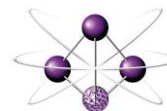
Tabela 2. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Revisão bibliográfica													
Solubilização e preparação de amostras													
Caracterização microestrutural		§											
Ensaio eletroquímicos				§									
Montagem dos eletrodos monofásicos													
Elaboração de relatório parcial						*							
Análise dos resultados								§		§			
Elaboração do relatório final													#

\* entrega do relatório parcial à coordenação do PBIC na última semana do sexto mês de vigência da bolsa.

# entrega do relatório final à coordenação do PBIC na última semana do último mês de vigência da bolsa.

§ entrega de relatórios de andamento ao orientador.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ERBING, M. L. GROTH, H. L. *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'acciaio inossidabile n.2 1993 p. 10-3.
2. ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*. In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.
3. NORDSTRÖM, J. RUNG, B. *Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi*. L'acciaio inossidabile v. 2 1995 p. 7-12.
4. LEFFLER, B. *Alloy 2205 for marine chemical tankers*. Materials performance, abr. 1990, p. 60-3.
5. AGARWAL, D. C. *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p. 1677-92.
6. NILSSON, J. O. *Super duplex stainless steels*. Materials science and technology ago. 1992 v. 8 p. 685-700.
7. LO, I-H; TSAI, W. Effect of selective dissolution on fatigue crack initiation in 2205 duplex stainless steel. Corrosion Science, v. 49, p. 1847-1861, 2007.
8. TSAI, W.; CHEN, J. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. Corrosion Science, v.49, p. 3659-3668, 2007.
9. SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.
10. SYMNIOTIS-BARRDAHL, E.. *Selective corrosion of duplex stainless steels*. In: Stainless steels'87, Conference proceedings, The institute of metals, 1988, p.176-85.
11. SYMNIOTIS, E. *Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels*. Corrosion v. 46 n. 1 jan. 1990 p. 2-12.
12. SYMNIOTIS, E.. *Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the active-passive transition range and the role of microstructure*, Corrosion, v. 51, n. 8, ago. 1995, p. 571-80.
13. LU, X.-C.; LI, S.-Z.; JIANG, X.-X.; ZHANG, T.-C.. *Effect of  $\gamma$  phase on corrosive wear of duplex stainless steel in sulfuric acid solution*. Corrosion, v. 51, n. 6, jun. 1995, p. 456-62.
14. SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R.. *Estudo da corrosão seletiva em aço UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1 mol.L-1 HCl*. In: IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2008. São Paulo: Nucleinox, 2008. p.114 – 119.
15. COLLI, M. N.; MORAIS, L. C.; SANTOS, D. C.. *Estudo da Influência da temperatura na Corrosão Seletiva do aço UNS S31803 em solução 1M HCl*. In: 68º Congresso da ABM, 2013, Belo Horizonte. Anais... p. 3136-3146.
16. HABRAKEN, L; DeBROUWER, J.-L.. *De Ferri Metallographia I*. CNRM, Bruxeles : Presses Academiques Europeennes, 1968.
17. MAGNABOSCO, R., "Estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI M2 em NaOH utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica e potencioestática". Dissertação de mestrado, EP-USP, 1996, 133 p.
18. MAGNABOSCO, R., "Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)", Tese de doutorado, EP-USP, 2001, 181 p.
19. LIMA, F. L. F.; R. MAGNABOSCO, R., Avaliação da técnica de extração de fases por corrosão seletiva do aço UNS S31803 em solução 1M HCl a 60°C. In: 69º Congresso da ABM - Internacional, 2014, São Paulo. Anais.
20. LEE, J.-S. et al. Corrosion behaviour of ferrite and austenite phases on super duplex stainless steel in a modified green-death solution. Corrosion Science, v. 89, 2014, p. 111-117.
21. WEST, J. M.. *Electrodeposition and corrosion processes*. London:VNR, 2. ed, 1970.
22. MOSER, N. H. et al.. *Martensite Formation in Conventional and Isothermal Tension of 304 Austenitic Stainless Steel Measured by X-ray Diffraction*. Metallurgical and materials transactions A, v. 54a, out. 2014, p. 4891-4896.