

EFEITO DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO NA CORROSÃO DOS AÇOS MICROLIGADOS API 5L X65 IN MEIOS ÁCIDOS*

Paulo Guilherme Gonçalves de Araujo¹

Florencia Furch²

Igor Alexandre Fioravante³

Jonas Fernando Macedo⁴

Heloisa Andréa Acciarri⁵

Roberto Zenhei Nakazato⁶

Eduardo Norberto Codaro⁷

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da microestrutura e composição na corrosão de aços microligados API 5L X65 em meio ácido. Os aços X65MS (enriquecidos com Cr) e X65M (enriquecidos com Ni e Cu) mostram uma microestrutura ferrítico-perlítica. O primeiro exibiu alto refinamento de grãos de ferrita, enquanto o segundo exibiu uma microestrutura grosseira com bandas. Em meio ácido desaerado, o comportamento eletroquímico de ambos os aços foi semelhante e os valores dos parâmetros de corrosão foram muito próximos. Quando o meio desarejado foi saturado com H₂S, os potenciais de corrosão foram menores, as densidades de corrente de corrosão e as densidades de corrente de permeação de hidrogênio foram maiores, em particular, no aço X65M. Este mostrou menores resistências de corrosão generalizada e localizada em ambos os meios, provavelmente porque é mais heterogêneo e mais fases estão presentes na sua microestrutura.

Palavras-chave: API 5L X65, Aço microligado; Fragilização pelo hidrogênio; Corrosão *sour*.

EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF API 5L X65 MICROALLOYED STEELS IN ACID MEDIA

Abstract

The objective of this study was to investigate the effect of microstructure and composition on the corrosion behavior of api 5l x65 microalloyed steels in acid media. X65MS (Cr-enriched) and X65M (Ni- and Cu-enriched) steels show a ferritic-pearlitic microstructure. The former exhibited high ferrite grain refinement, whereas the latter exhibited a coarse microstructure with bands. In deaerated acid medium, the electrochemical behavior of both steels was similar and the values of the corrosion parameters were very close. When the deaerated medium was saturated with H₂S, the corrosion potentials were lower, corrosion current densities and hydrogen permeation current densities were higher, in particular, in X65M steel. It showed lower general and localized corrosion resistances in both media, probably because it is more heterogeneous and more phases are present in its microstructure.

Keywords: API 5L X65; Microalloyed steel; Hydrogen embrittlement; Sour corrosion.

¹ Engenharia Mecânica, Aluno de graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

² Engenharia Química, Aluna de graduação, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba - UTN, Córdoba, Argentina.

³ Engenharia Mecânica, Aluno de pós-graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.

- ⁴ *Engenharia Mecânica, Aluno de pós-graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.*
- ⁵ *Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.*
- ⁶ *Doutor em Química, Professor Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.*
- ⁷ *Doutor em Química, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um contínuo aumento na demanda de combustíveis fósseis e as projeções atuais indicam uma demanda ainda maior de petróleo e gás natural nos próximos 20 anos. Esta demanda aliada ao desejo de muitos países em obter autonomia energética, levou ao aumento das operações de prospecção e exploração de jazidas em áreas geológicas de difícil acesso (ártico, águas profundas e ultra-profundas, etc.) e, junto com isso, a extração de fluidos mais ácidos [1]. A corrosão *sour* é um tema preocupante para as indústrias petrolíferas devido aos altos custos com reparos e substituições de tubulações, comumente fabricadas em aços carbono [2]. Aços de baixo carbono são amplamente utilizados devido à sua disponibilidade, maleabilidade, ductilidade e custo relativamente baixo. Mas uma vez que pode haver sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, água salgada e vapor de dentro das tubulações, o meio torna-se tão agressivo que leva à corrosão desses materiais. Nesse ambiente, as tubulações podem sofrer corrosão generalizada ou localizada, dependendo do aço, do óleo e das condições operacionais como pressão, temperatura e dinâmica do escoamento [3]. A corrosão generalizada é atribuída à dissolução preferencial da fase predominante e manifesta-se pela formação de uma carepa mista de cementita e sulfetos de ferro, cuja composição depende do conteúdo carbono, da distribuição de carbeto e a acidez do meio. Entre os tipos de corrosão localizada destaca-se a denominada fragilização pelo hidrogênio como a forma mais severa de corrosão das tubulações. Neste processo parte do hidrogênio, que é reduzido durante a reação de corrosão, difunde no aço e se acumula em locais de aprisionamento na rede cristalina: defeitos puntiformes (lacunas), defeitos lineares (discordâncias), defeitos bidimensionais (contornos de grão, principalmente junção tripla de grãos) e descontinuidades (poros, contornos de segundas fases como Fe_3C , inclusões não metálicas como MnS , impurezas metálicas como Pb e Sn de elevado sobrepotencial de hidrogênio, impurezas não-metálicas como Al_2O_3 e CaO e segregações decorrentes de excessos de P e S) [4-6]. Os átomos de hidrogênio podem interagir com os elementos de liga ou cátions nesses locais e diminuir a energia reticular (decoesão). Também, os átomos de hidrogênio podem se recombinar, pressurizar esses locais e causar estresse que conduz à formação de bolhas próximas à superfície do aço e rachaduras internas, comumente alinhadas na direção da laminação da chapa que deu origem ao tubo (Figura 1). Quando tensões são aplicadas, as rachaduras nucleadas na superfície se propagam através da espessura do tubo e podem se juntar às rachaduras internas causando a falha catastrófica da tubulação [7]. Embora as consequências da corrosão sejam conhecidas, as causas e os mecanismos pelos quais cada fenômeno ocorre ainda não são bem compreendidos. Existem dois fatores que contribuem para essa situação, que são: a correlação de múltiplos parâmetros que influenciam a corrosão e as limitações dos sistemas de teste de laboratório para reproduzir as condições internas reais dos dutos.

A dissolução do ferro em meios fortemente ácidos (sem e com H_2S) foi bastante estudada [8,9], mas o estudo da permeação de hidrogênio nos aços, tanto na execução experimental como na interpretação dos resultados, é mais complexo e merece maior atenção, uma vez que esse fenômeno está associado diretamente com a fragilização dos materiais em serviço *sour*. Portanto, neste trabalho foi investigado o efeito da composição e microestrutura de dois aços micro-ligados API 5L X65 MS e 5L M na permeação de hidrogênio.

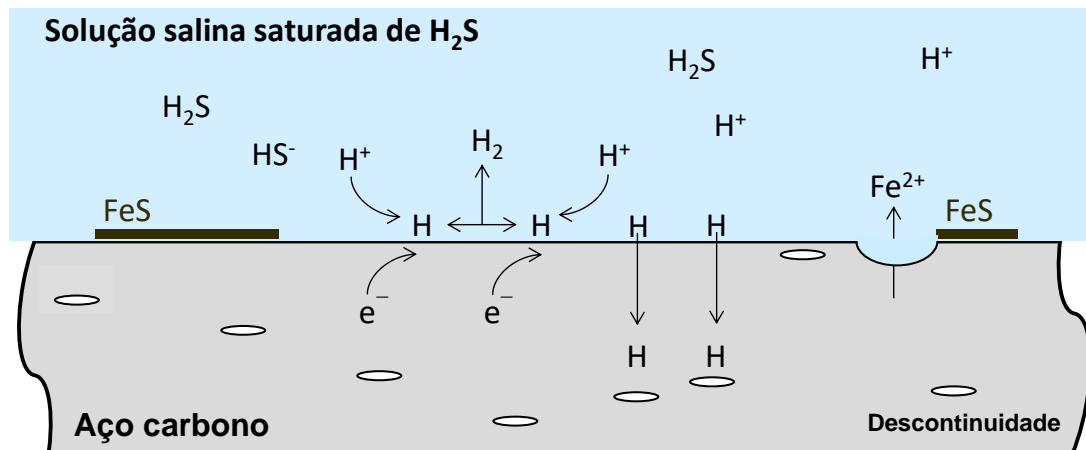


Figura 1. Ilustração da corrosão do aço carbono mostrando a permeação de hidrogênio.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A retirada das amostras foi realizada por uma indústria metalúrgica, fornecedora da PETROBRAS S.A., diretamente de tubos de grandes diâmetros fabricados por conformação UOE (U-press, O-press, E-expansion) de uma chapa grossa (espessura 28,58 mm). As amostras foram retiradas de um tubo. Como microestrutura dos aços laminados para tubos é dependente da composição química e dos parâmetros do processo de laminação foram estudados dois aços de baixo carbono e baixa liga de diferente composição: API 5L X65M de maior teor de Cu e Ni e API 5L X65MS de maior teor de Cr, os quais foram submetidos a resfriamento acelerado após a laminação. A análise química dos aços foram feitas por espectrofotometria de emissão óptica, num espectrofotômetro Thermo Scientific ARL OES. A Tabela 1 mostra a composição química dos aços estudados.

Tabela 1. Análise química dos aços API 5L X65M e API 5L X65MS microligados

AÇO	C	Si	Al	P	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Nb	Outro
X65M	0,098	0,28	0,026	0,018	0,014	0,011	0,020	1,51	0,24	0,12	0,027	>0,01
X65MS	0,040	0,31	0,032	0,01	0,012	0,045	0,161	1,53	0,012	0,015	0,043	>0,01

Para caracterizar mecanicamente os aços foram realizados ensaios de tração uniaxial à temperatura ambiente. A Tabela 2 mostra que o X65MS apresenta uma resistência à tração levemente maior que X65M, no entanto, ambos os valores são menores ao limite sugerido para serviço *sour* (620 MPa) [10,11].

Tabela 2. Resultados dos ensaios de tração uniaxial para os aços API 5L X65MS e X65M

AÇO API 5L	AMOSTRA	LARGURA (mm)	ESPESSURA (mm)	LE Rt 0,5 (MPa)	LR (MPa)	LE/LR	ϵ (%)
X65MS	1	38,16	26,74	563	598	0,94	43
	2	38,20	27,14	566	610	0,93	43
X65M	1	38,20	25,46	523	577	0,91	39
	2	38,34	25,45	515	581	0,89	39

Para a análise metalográfica, cada c-d-p de 25x25x5 mm foi lixado sequencialmente até lixa mesh 1500 e polidos com suspensão de alumina 1 μm . A seguir, as superfícies foram lavadas com abundante água destilada, desengorduradas com isopropanol no ultrassom e atacadas eletroliticamente com Nital 3% para revelar microestrutura. A captura de imagens foi realizada mediante um microscópio óptico invertido acoplado a uma câmera e a um computador e as imagens foram processadas no software livre Image J ou outro similar. Para viabilizar ensaios de corrosão e poder comparar resultados foram desenvolvidas normas técnicas para a qualificação de aços carbono, as quais estabelecem requerimentos para os aços e condições para os testes. Neste sentido a norma NACE TM0177 [12], para estudo de resistência à fragilização pelo hidrogênio (*hydrogen induced cracking - HIC*), recomenda o uso de uma solução de NaCl 5,0 %m/m + CH₃COOH 0,5%*m/m* pH = 2,65. Embora não existam meios que simulem realmente um ambiente *sour*, soluções fortemente ácidas não-oxidantes são propícias para comparar o efeito de gases dissolvidos na fragilização dos aços, uma vez que sulfeto de hidrogênio se encontra praticamente sem dissociar e a concentração de prótons é muito grande como para se esgotar durante toda a duração dos testes. Os ensaios eletroquímicos como medidas de potencial em circuito aberto e registro de curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizados em uma célula de vidro de três eletrodos para amostras planas, contendo o eletrodo de trabalho, Ag/AgCl, KCl sat como eletrodo de referência e um contra-eletrodo de platina. O eletrodo de trabalho foi lixado sequencialmente até lixa mesh 600. O eletrólito foi a solução NACE TM0177 A, a qual foi desaerada com nitrogênio 99,999% e saturada com sulfeto de hidrogênio 99,5% à temperatura ambiente. As medidas de permeação de hidrogênio foram realizadas em uma célula de dois compartimentos do tipo Devanathan e Stachursky [13] (Figura 2). No compartimento gerador de hidrogênio, que contém uma solução de H₂SO₄ 0,05 mol/L + NH₄SCN 3,0 g/L (inibidor da formação de gás de hidrogênio, também chamado de promotor de entrada de hidrogênio), foi aplicada uma densidade de corrente de 5,0 mA cm⁻² mediante uma fonte alimentação de corrente contínua Agilent – modelo 3616A. No compartimento de oxidação de hidrogênio, o eletrodo de trabalho (chapa de 1 mm de espessura) foi revestido com uma camada fina de Ni (~1 μm) por meio de eletrodeposição com corrente constante, para impedir a oxidação do aço.

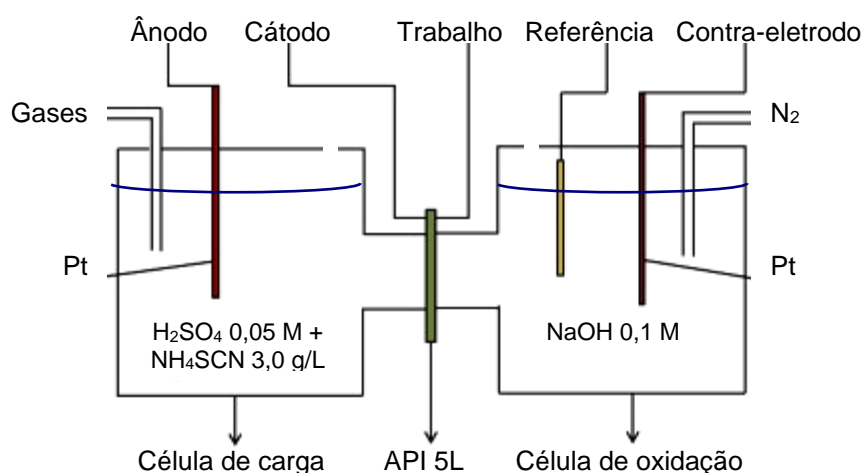


Figura 2. Representação de uma célula de Devanathan-Stachurski

A corrente de permeação de hidrogênio foi medida neste último compartimento por aplicação de um potencial constante de +0,250 V (vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}). Esses ensaios foram realizados em meio desaerado por meio de borbulhamento das soluções com gás N₂ durante 60 min. Posteriormente, a solução do compartimento de geração de hidrogênio foi saturada com sulfeto de hidrogênio à temperatura ambiente. Foram feitas cinco replicatas de cada medida a fim de minimizar erros.

3 Resultados e Discussão

3.1 Análise metalográfica

A análise da microestrutura dos aços foi feita por microscopia óptica, com um aumento de 200X. A Figura 3 (a) e (b) mostram as micrografias da superfície dos aços API 5L X65MS e X65M, livres de trincas. O primeiro (Figura 3a) mostrou uma matriz ferrítico-perlítica (pontos pretos) com alto refinamento de grãos provavelmente favorecido pelo maior teor de V e Nb. O outro aço (Figura 3b) exibiu uma microestrutura grosseira de ferrita (região clara)-perlítica (intergranular) e bandas de segregação (região marrom) favorecidas pelo maior teor de C e P.

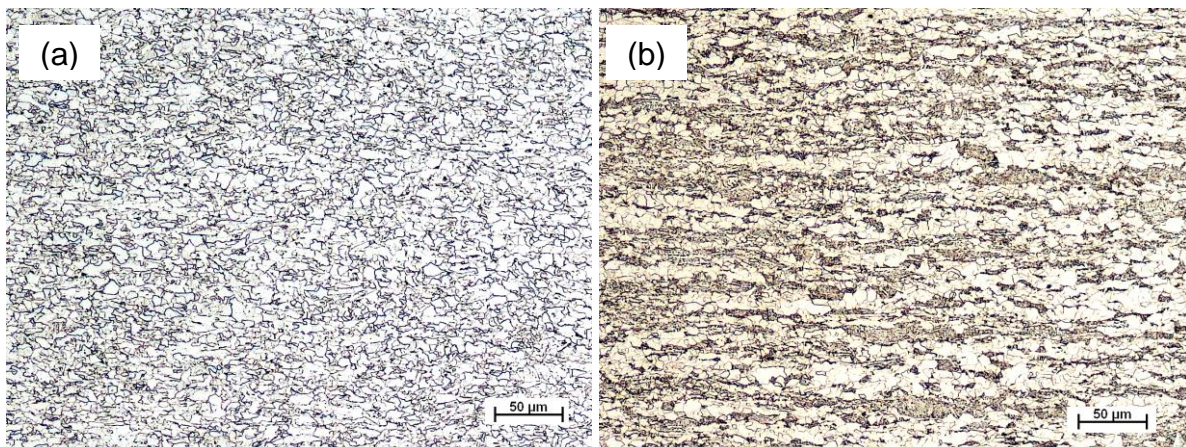


Figura 3. Micrografias ópticas dos aços API 5L (a) X65MS e (b) X65M. Solução de ataque Nital 3%.

3.2 Ensaios eletroquímicos

3.2.1 Ensaios de potencial em circuito-aberto

A Figura 4 mostra as medidas de potencial em circuito-aberto, sendo cada curva representativa das 5 repetições de cada aço e condição experimental. Essas curvas foram registradas previamente às curvas de polarização potenciodinâmica com o objetivo de determinar o valor do potencial no estado estacionário. Logo após os primeiros minutos de imersão, as curvas mostram muito pouca variação com o tempo e se mantêm relativamente estáveis em valores próximos de potencial, denotando que não há mudança expressiva nas reações catódica e anódica durante a corrosão.

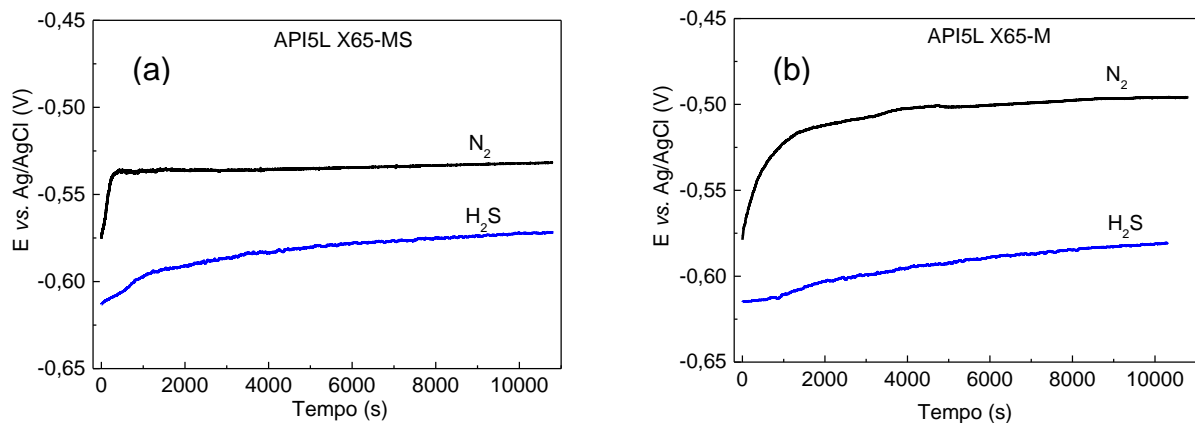


Figura 4. Curvas de potencial em circuito-aberto dos aços API5L (a) X65MS (b) X65M em solução NACE TM0177 A, desaerada com N_2 e saturada com H_2S

3.2.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica

Os perfis potenciodinâmicos para ambos aços são semelhantes (Figuras 5a e 5b), mas os parâmetros de corrosão são mais influenciados pela composição do eletrólito que pela composição do aço (Tabela 3). Assim, o potencial de corrosão diminui e a densidade de corrente de corrosão aumenta quando a solução NACE 177 A é saturada com H_2S .

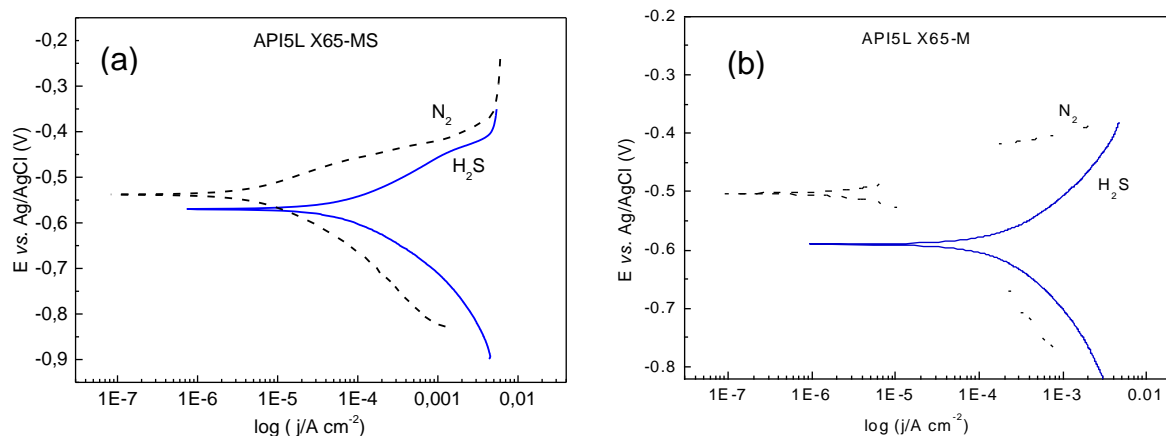


Figura 5. Curvas de polarização dos aços API5L (a) X65MS (b) X65M em solução NACE TM0177 A, desaerada com N_2 e saturada com H_2S

Observa-se que estes valores são elevados se comparados com a velocidade de corrosão de um aço de baixo carbono em água do mar [14]. As curvas de polarização indicam um incremento constante da corrente anódica e catódica com o aumento do sobrepotencial, típico de processo controlado por ativação. Este comportamento pode ser atribuído à formação seguida de dissolução dos produtos de corrosão, mantendo a área exposta sempre ativa. É importante destacar que as correntes de corrosão maiores observadas no X65M podem ser o resultado de: i) o Ni e/ou Cu ser cátodos melhores para a redução de $H^+(aq)$ (menores sobrepotenciais de hidrogênio) do que o Cr e ii) maior concentração de elementos de liga [15,16]. Maiores velocidades de corrosão significa que maior quantidade de prótons são reduzidos na unidade de tempo e, se $H_2S_{(aq)}$ retarda a formação de $H_{2(g)}$,

aumentando o tempo de residência do H sobre a superfície do aço, é de esperar que maior quantidade de H possam difundir para interior do aço.

Tabela 3. Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização para os aços API5L X65-MS e X65-M, na solução NACE TM0177 A, desaerada com N₂ e saturada com H₂S

AÇO API 5L	Condição	E _{corr} (v)	j _{corr} (A cm ⁻²)
X65MS	Desaerada com N ₂	-0,512	8,7 x 10 ⁻⁶
	Saturada com H ₂ S	-0,570	7,5 x 10 ⁻⁵
X65M	Desaerada com N ₂	-0,504	2,2 x 10 ⁻⁵
	Saturada com H ₂ S	-0,598	2,0 x 10 ⁻⁴

3.2.3 Ensaios de permeação de hidrogênio

As Figuras 6a e 6b mostram as curvas de permeação de hidrogênio para os aços X65MS e X65M, respectivamente. Observou-se que logo após o contacto dos aços com H₂SO₄ 0,05 mol/L, sem a aplicação de corrente catódica, o hidrogênio difunde através do aço e a corrente aumenta até alcançar um valor constante. Nesse momento o fluxo de hidrogênio que atravessa o aço permanece constante. Após 30 min, a densidade de corrente no estado estacionário foi ~10 vezes maior nas soluções saturadas com H₂S. Quando uma corrente é aplicada, a redução de hidrogênio é induzida e a corrente volta a aumentar até alcançar um novo estado estacionário em ~1 h. Na ausência de H₂S, o valor estacionário de corrente foi ~15% maior no X65M. Quando as soluções foram saturadas com H₂S, as densidades de corrente alcançaram valores significativamente maiores, em particular no X65M (~440 μA cm⁻²). A relação entre os fluxos de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário [11] J_{X65M}/J_{X65MS} foi aproximadamente 1,9. Cabe mencionar que para um mesmo eletrólito, a densidade corrente pode diferir até uma ordem de magnitude dependendo do procedimento experimental de medida dificultando uma análise comparativa com outras pesquisas. Assim, a densidade de corrente aumenta quando aumenta a corrente aplicada, a temperatura ou a rugosidade superficial do eletrodo e, diminui quando aumenta a espessura deste último [17-19]. Contudo, correntes de permeação maiores são associadas como um número de discontinuidades e defeitos maiores na microestrutura, tornando o aço carbono mais susceptível ao trincamento e à fratura frágil.

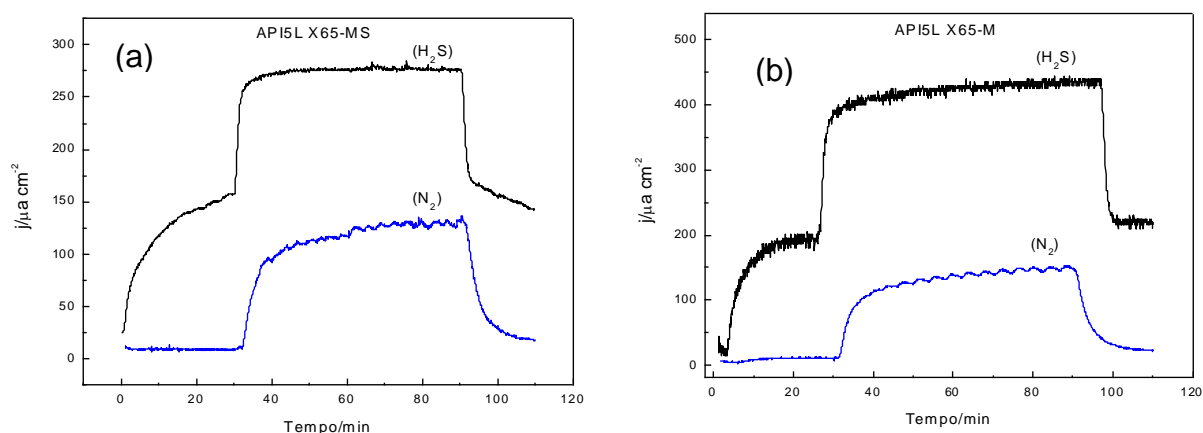


Figura 6. Curvas de permeação de hidrogênio dos aços API5L (a) X65MS (b) X65M em solução de H₂SO₄ 0,05 mol/L + NH₄SCN 3g/L, desaerada com N₂ e saturada com H₂S.

3.3 Ensaios não-eletróquímicos

3.3.1 Ensaios de HIC

Análise superficial e transversal das amostras API 5L X65MS após 96 h de exposição na solução NACE TM0177 A não revelaram trincas (Tabela 4), provavelmente devido à microestrutura mais homogênea com menor concentração de elementos de liga e, provavelmente, menor quantidade de inclusões. As amostras do API 5L X65M apresentaram trincas internas, no sentido da laminação da chapa que deu origem ao tubo, com valores relativamente altos de CLR (proporção de trinca no comprimento).

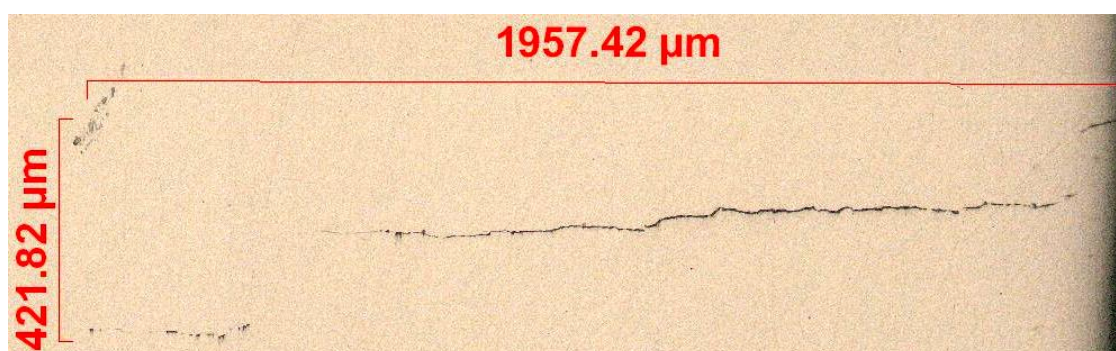


Figura 7. Trincas internas em API 5L X65M após ensaio de HIC

Enquanto os valores de CTR (proporção de trinca na espessura) determinam os valores de CSR (proporção de sensibilidade à trinca) e estes não parecem ser influenciados com a zona termicamente afetada pela solda, como esperado para tubos de grandes diâmetros. Apesar que a adição de Cu e Ni possam ter um efeito positivo na diminuição da susceptibilidade ao trincamento [20], suas teores não parecem ser relevantes como para perceber esse efeito em NACE TM0177.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de HIC para os aços API5L X65MS e X65M

AÇO API 5L	POSIÇÃO	CLR (%)	CTR (%)	CSR (%)
X65MS	90° da solda	0,0	0,0	0,0
	180° da solda	0,0	0,0	0,0
X65M	90° da solda	38,8	0,3	0,2
	180° da solda	31,2	1,4	0,4

4 CONCLUSÃO

Os aços API 5L X65MS (enriquecido com Cr) e X65M (enriquecido com Ni e Cu) apresentam uma matriz ferrítico-perlítica(intergranular). O primeiro exibiu elevado refinamento de grãos de ferrita, enquanto que o último exibiu uma microestrutura grosseira de ferrita e bandas. O comportamento eletroquímico de ambos os aços meio ácido desaerado foi similar, apresentando parâmetros de corrosão muito próximos. No entanto, quando o meio ácido desaerado foi saturado com H₂S, os potenciais de corrosão foram menores, as densidades de corrente de corrosão maiores e as densidade de corrente de permeação de hidrogênio maiores, em particular, no API 5L X65M. Este apresentou menor resistência à corrosão

generalizada e localizada em ambos os meios, provavelmente por ser mais heterogêneo, em particular, no número e tipo de fases presentes na microestrutura.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo No. 2017/11361-5)

REFERÊNCIAS

- 1 IEA - International Energy Agency; Resources to Reserves 2013 - Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future, OECD/IEA, Paris, 2013.
- 2 Iannuzzi M, Barnoush A, Johnsen R. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production, Mater Degradation 2017, 2: 1-11.
- 3 Wen X, Bai P, Luo B, Zheng S, Chen C. Review of recent progress in the study of corrosion products in hydrogen sulphide environment, Corros. Sci. 2018, 139: 124-140.
- 4 Costa e Silva ALV. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. J Mater Res Technol. 2018, 7: 283-299.
- 5 Mohtadi-Bonab MA, Spzunar JA, Razavi-Tousi SS. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels. Engineering Failure Analysis, 2013, 33: 163-175.
- 6 Quispe-Avilés JM, Hincapie-Ladino D, Falleiros NA, Melo HG. A comparative investigation of the corrosion resistance and HIC susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 steels. Mater. Res. 2019, 22: 1-13.
- 7 Gao S, He F, Gao J. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation – a review. Anti-Corrosion Methods Mater. 2017, 64: 465-478.
- 8 Kahyarian A, Singer M, Nešić S. Modelling of uniform corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review. J Nat Gas Sci Eng. 2016, 29: 530-549.
- 9 Hincapie-Ladino D, Falleiros HG. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. Tecnol Metal Mater Miner. 2015, 12: 82-93.
- 10 Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. ANSI/NACE TM0177-2016.
- 11 Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by Electrochemical Technique. ASTM G 148-2003.
- 12 Kane RD, Cayard MS. NACE International Conference, 1998; Houston, Texas, USA. Paper No. 274, p. 1-28.
- 13 Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons. ISO 15156-2:2015
- 14 Moller H, Boshoff ET, Froneman H. The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2006, 106: 585-592.
- 15 Stern M. The effect of alloying elements in iron hydrogen overvoltage and corrosion rate in acid environments. J. Electrochem. Soc. 1955, 102(12): 663-668.

- 16 Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals, III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. J. Electroanal. Chem. 1972, 39: 163-184.
- 17 Li Y, Cai L, Liu G, Ma L. Effect of cold-rolled thickness reduction degree on characteristics of hydrogen diffusion in silicon steel. Inter. J. Corros. 2014, ID 309416, 1-5.
- 18 Carreño JA, Uribe I, Carrillo JC. Modelling of roughness effect on hydrogen permeation in a low carbon steel. Rev. Metal. Madrid. Extr. 2003, 213-218.
- 19 Yuan X. Precipitates and hydrogen permeation behavior in ultra-low carbon steel. Mater. Sci. and Eng. A 2007, 452–453: 116-120.
- 20 Beidokhti B, Dolati A, Koukabi AH. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. Mater. Sci. and Eng. A 2009, 507: 163-173.