

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

### **Influência do conteúdo de molibdênio e do tratamento térmico sobre o comportamento da corrosão em ligas Fe-Cr-Mo em meio ácido**

<sup>1</sup>Pedro de Lima Neto, <sup>2</sup>Adriana Nunes Correia, <sup>3</sup>Walney Silva Araújo, <sup>4</sup>Amanda Cardoso, <sup>5</sup>Marcelo José Gomes da Silva, <sup>6</sup>Luis Flávio Gaspar Herculano, <sup>7</sup>Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, <sup>7</sup>José Demontier Vieira de Souza Filho, <sup>8</sup>Jardel de Souza Belo

#### **Abstract**

Cr-Mo steels are used in high temperatures, and, in general, exhibit improved corrosion resistance when compared to carbon steels. Various types of Cr-Mo steels are described in ASTM 231. These materials are used in the manufacture of heat exchangers, steam pipes, pressure vessels and distillation towers, which operate at temperatures from 350 to 600 °C. In the development of all stages of this work model Fe-Cr-Mo alloys were developed by the Materials Characterization Laboratory (LACAM) at the Universidade Federal do Ceara, with low carbon and Mo contents higher than those found in commercial alloys. The alloys were hot forged and casted into 100kg ingots, by the Institute of Technological Research of São Paulo (IPT) containing the same weight percentage of chromium (9%) and three variations in molybdenum content (5%, 7 % and 9%). The alloys were called as follows: E1 alloy (9Cr-5Mo), E2 alloy (9Cr7-Mo) and E3 alloy (9Cr-9Mo). For comparison purposes the alloys designed E1, E2 and E3 a commercial alloy A213T 9-P9 (9Cr-1mo), widely used in the petrochemical industry, supplied by Petrobras UN-Replan, was added to the study. These alloys have been set out in the temperature range of 450 °C to 650° C in order to identify the phases formed and the influence of molybdenum in corrosion resistance. Scanning electron microscopy, EDS, EBSD, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy techniques and electrochemical tests were performed in this work. The results show that the corrosion resistance of these alloys is affected by the precipitation of deleterious  $\mu$  phase and the alloy with 5% Mo showed the best performance, indicating that Mo in excess of 5% (wt) causes a detrimental effect on the corrosion resistance of the Fe-Cr-Mo alloys.

**Keywords:** *Fe-Cr-Mo, heat treatment, electrochemistry, corrosion, deleterious phases.*

#### **Resumo**

Os aços-liga cromo-molibdênio são aços que contêm cromo e molibdênio como elementos principais de liga. Estes aços são empregados em processos que utilizam temperaturas elevadas, tendo, de um modo geral, comportamento bem melhor do que o aço-carbono no sentido de resistência a corrosão localizada. Vários tipos de aços Cr-Mo são descrito na norma

<sup>1</sup>PHD-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>2</sup>PHD-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>3</sup>PHD-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>4</sup>Mestrando-Química - Universidade Federal do Ceará

<sup>5</sup>PHD-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>6</sup>PHD-Engenheiro Mecânico - Universidade Federal do Ceará

<sup>7</sup>PHD-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

<sup>7</sup>Graduando-Eng<sup>a</sup> Metalúrgica-Universidade Federal do Ceará

<sup>8</sup>Graduando-Eng<sup>a</sup> Metalúrgica-Universidade Federal do Ceará

---

ASTM 231. Estes materiais são utilizados na fabricação de trocadores de calor, tubos de vapor, vasos de pressão e torres de destilação, que operam com temperaturas de 350 a 600 °C. No desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho foram utilizadas ligas modelos de Fe-Cr-Mo, com baixos teores de carbono e teores de Mo superiores àqueles encontrados em ligas comerciais, desenvolvidas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM). As ligas foram fundidas e forjadas a quente em lingotes de 100Kg, pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) contendo o mesmo percentual em massa de cromo (9%) e três variações no teor de molibdênio (5%, 7% e 9%) . As ligas produzidas receberam as seguintes denominações: Liga E1 (9Cr-5Mo), Liga E2 (9Cr7-Mo) e Liga E3 (9Cr-9Mo). Como material de estudo para comparação com as ligas desenvolvidas E1, E2 e E3 optou-se pela utilização de uma liga comercial, em forma de tubo, A213T-9 P9 (9Cr-1Mo), muito utilizada na indústria petroquímica, fornecida pela Petrobras UN-Replan. Estas ligas foram expostas no intervalo de temperaturas de 450°C a 650°C, buscando identificar as fases formadas e a influência do teor de molibdênio na resistência a corrosão. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, EDS, EBSD, difração de raios – X, Mössbauer e ensaios eletroquímicos no desenvolvimento deste trabalho. Os resultados mostraram que a resistência á corrosão destas ligas é afetado pela precipitação da fase deletéria  $\mu$  e que a liga com 5% de Mo foi a que apresentou melhor desempenho e a presença de Mo acima de 5% em peso, causa redução na resistência a corrosão das ligas.

**Palavras-chaves:** Fe-Cr-Mo, Tratamento térmico, Eletroquímica, Corrosão, Fases deletérias

## **Introdução**

---

Os aços ferríticos Cr-Mo são utilizados em temperaturas elevadas e têm sido muito estudados, buscando melhorias nas suas propriedades mecânicas e na sua resistência à corrosão. O incremento dos teores de molibdênio e cromo nestas ligas induziu algumas melhorias destas propriedades. Entretanto, problemas como a formação de fases deletérias e de precipitados, quando expostos nas temperaturas de operação, tem feito aumentar o interesse em compreender a influência da composição química na formação de fases deletérias e na resistência á corrosão destes materiais [1-5]. Assim, foram desenvolvidas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, da Universidade Federal do Ceará – (UFC) ligas Fe-Cr-Mo com teor de cromo menor que 11 % e variações no teor de molibdênio. Este trabalho tem por objetivos realizar estudo sobre a influência do teor de molibdênio nas alterações microestruturais e na resistência à corrosão de ligas modelo, com os mesmos teores de Cr (9% em massa) e variações no teor de molibdênio de (5%,7%e 9% em massa), fazendo um comparativo do comportamento dessas ligas, com uma liga comercial P9 (9Cr-1Mo), de ampla utilização na indústria petroquímica. As ligas serão estudadas nas condições solubilizadas e tratadas termicamente em temperaturas que simulem as temperaturas operacionais para esse tipo de material.

## **Revisão bibliográfica**

---

Alguns setores industriais, dentre eles o de transformação petroquímica tem como característica operar em ambientes muito agressivos em relação a corrosão em materiais utilizados em suas instalações e nas suas diversas etapas de processamento. Essa característica faz com que a indústria petroquímica, de forma particular, necessite de frequentes paradas

para manutenção e reparo. O desenvolvimento de ligas ferríticas, para trabalhar em temperaturas elevadas, teve início em 1920, com a introdução dos aços Cr-Mo para a aplicação em geração de energia [1-4]. Os aços cromo- molibdênio são aços contendo até 1% de molibdênio e até 9% de cromo como elemento de liga. São materiais específicos para utilização em temperaturas elevadas, apresentando estrutura ferrítica. A principal contribuição da adição do cromo nessas ligas é promover uma grande melhoria na resistência à corrosão, enquanto que o molibdênio contribui para aumentar a resistência mecânica em temperaturas elevadas e na resistência à corrosão por pites. Ligas Cr-Mo da série ferrítica são amplamente utilizadas nas indústrias químicas, petroquímicas e de geração de energia na forma de tubos, placas e componentes estruturais. Usualmente suas aplicações envolvem temperaturas elevadas onde são necessárias, dentre outras propriedades, uma boa resistência à fluência, alcançada pela adição de cromo e molibdênio e resistência à corrosão pela adição de cromo. Os fornos e tubos de fornos de destilação de petróleo são projetados conforme as normas API-560 e API-530. A principal classe de materiais empregados nos tubos de fornos são os aços liga do tipo Cr-Mo, adequados ao serviço contínuo em alta temperatura [5,6]. Atualmente, a produção de aços ferríticos vem crescendo, em virtude da ampliação do mercado consumidor, da criação de novas aplicações e da crescente substituição dos aços inoxidáveis austeníticos, estes últimos são custo mais elevado em virtude dos altos teores de níquel adicionados a estas ligas, o que promove desta forma, o desenvolvimento das ligas ferríticas Cr-Mo com teores de cromo menor que 12%. Apesar disso, as indústrias petroquímicas estão com carência de opções de ligas metálicas que apresentem um bom desempenho com um custo adequado às novas tendências operacionais no que diz respeito à necessidade de elevação das temperaturas e pressões de trabalho, que são requeridas para um melhor rendimento. Com a busca deste incremento térmico surge a necessidade do desenvolvimento de uma nova geração de materiais capaz de apresentar melhor comportamento com relação a resistência à corrosão em altas temperaturas, com conseqüente diminuição de acidentes ou falhas nos equipamentos. Isto significa que um dos importantes requisitos para o trabalho nas refinarias e em outros ambientes, que utilizam temperaturas elevadas, é a estabilidade das propriedades dos seus componentes, isto é, da microestrutura. Torna-se assim, essencial o conhecimento das mudanças microestruturais formadas ao longo da vida útil destes materiais em operação [7,8]. É importante conhecer a cinética de transformação, a estabilidade das estruturas formadas nas temperaturas de trabalho, conhecer a morfologia, a quantidade e a distribuição das fases presentes e dos precipitados formados na matriz, que podem refletir em mudanças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão destes materiais [9].

## **Metodologia**

No desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho foram utilizadas ligas modelo Fe-Cr-Mo, com baixos teores de carbono e teores de Mo superiores àqueles encontrados em ligas comerciais. As ligas produzidas receberam as seguintes denominações: Liga E1 (9Cr-5Mo), Liga E2 (9Cr7-Mo) e Liga E3 (9Cr-9Mo). Como material de estudo para comparação com as ligas desenvolvidas E1, E2 e E3 optou-se pela utilização de uma liga comercial, em forma de tubo, A213T-9 P9 (9Cr-1Mo), muito utilizada na indústria petroquímica, que foi fornecido pela Petrobras (Unidade Replan).

A Tabela 1 apresenta a composição química (percentual em massa) dos principais elementos de liga obtidas no espectrômetro de emissão ótica, SHIMADZU PDA 7000, realizadas em amostras sólidas das ligas Fe-Cr-Mo e da liga P9.

**Tabela1 - Composição química em massa das ligas (% em massa).**

Liga	C	Mn	Si	Cr	Mo
E1	0,03	0,37	0,34	9,50	5,30
E2	0,03	0,38	0,37	9,50	7,30
E3	0,04	0,41	0,45	9,60	9,30
P-9	0,05	0,39	0,45	8,30	0,90

As ligas E1, E2, e E3 foram laminadas a quente, na qual a temperatura de início de laminação foi de 1000 °C. Após a laminação, as ligas foram solubilizadas em uma temperatura de 1030 °C com um tempo de tratamento de 20 minutos. O meio de resfriamento utilizado foi água, agitada manualmente, a temperatura ambiente. Amostras da liga P9 (como recebidas), não foram solubilizadas, pois optou-se por manter as características do material da forma como ele é utilizado na indústria petroquímica. Com o tratamento de solubilização nas ligas E1, E2 e E3 é esperada a eliminação de possíveis fases formadas, após a laminação a quente. Após o tratamento de solubilização, amostras de cada um dos materiais, foram confeccionadas para avaliar o efeito do tratamento de solubilização e, posteriormente, novas amostras foram preparadas para o desenvolvimento dos tratamentos térmicos, em forno tipo mufla, sob atmosfera ambiente.

Utilizou-se o procedimento metalográfico segundo a norma ASTM E 3-01. Para revelar a microestrutura das amostras foi usado o reagente Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico e 100 ml de álcool etílico), com tempo de ataque de aproximadamente 3 segundos, para revelar os grãos e a presença de fases .

A escolha das temperaturas dos ensaios baseou-se nas temperaturas de operação que materiais da classe Cr-Mo comumente operam (de 450 a 600 °C) [3]. Foi escolhida também a temperatura, um pouco acima da operacional, buscando analisar o comportamento destas ligas tanto nas condições de trabalho com em uma condição extrema (650 °C). As amostras foram ensaiadas nas temperaturas de 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C por tempos de 10, 100, 1000 e 10.000 minutos, e, em seguida resfriadas em água. Após cada tratamento térmico as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Difratomia de Raios – X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer (EM). Um método muito utilizado para que a realização da difratometria de Raios-X e a espectroscopia Mössbauer tenha sucesso envolve a dissolução da matriz ferrítica. A técnica de dissolução eletrolítica promove a dissolução da matriz, liberando os precipitados, que podem ser analisados mediante a técnica do pó. Esta técnica é muito útil quando usada em conjunto com outras técnicas de identificação tais como EBSD e EDX. As condições utilizadas foram: catodo de liga de alto níquel, solução de ácido nítrico a 10 %, densidade de corrente 0,15 A/cm<sup>2</sup>, tempo de dissolução de aproximadamente 12h sem troca do eletrólito. Procedeu-se, posteriormente, a lavagem dos precipitados, com água destilada por quatro vezes, para garantir o mínimo de resíduo de ácido no material decantado. Nos ensaios de resistência à corrosão as curvas para a realização dos ensaios de corrosão, foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, interfaciado com um micro-computador para a aquisição dos dados, conectado a uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente 100 mL de solução. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag(s)/AgCl(s),Cl<sup>-</sup>(aq) (KCl saturado) – O

eletrodo auxiliar foi construído utilizando uma placa de platina, fixado próximo ao eletrodo de trabalho. A solução utilizada em todo o trabalho foi 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de  $H_2SO_4$ , mantida numa temperatura de 25 °C. O potencial inicial de varredura aplicado nos experimentos foi de -0,60 V e o potencial final de 1,2 V. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,001 V.s<sup>-1</sup>.

## Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o diagrama de fase das ligas P9 e E1 com a adição de todos os elementos de liga, desenvolvidos pelo THERMOCALC®. Utilizou-se uma faixa de temperatura de 400 a 1100 °C, na obtenção de diagramas mais abrangentes, e de 400 a 700 °C (temperatura um pouco superior a máxima do experimento) para melhor visualização das possíveis fases formadas.

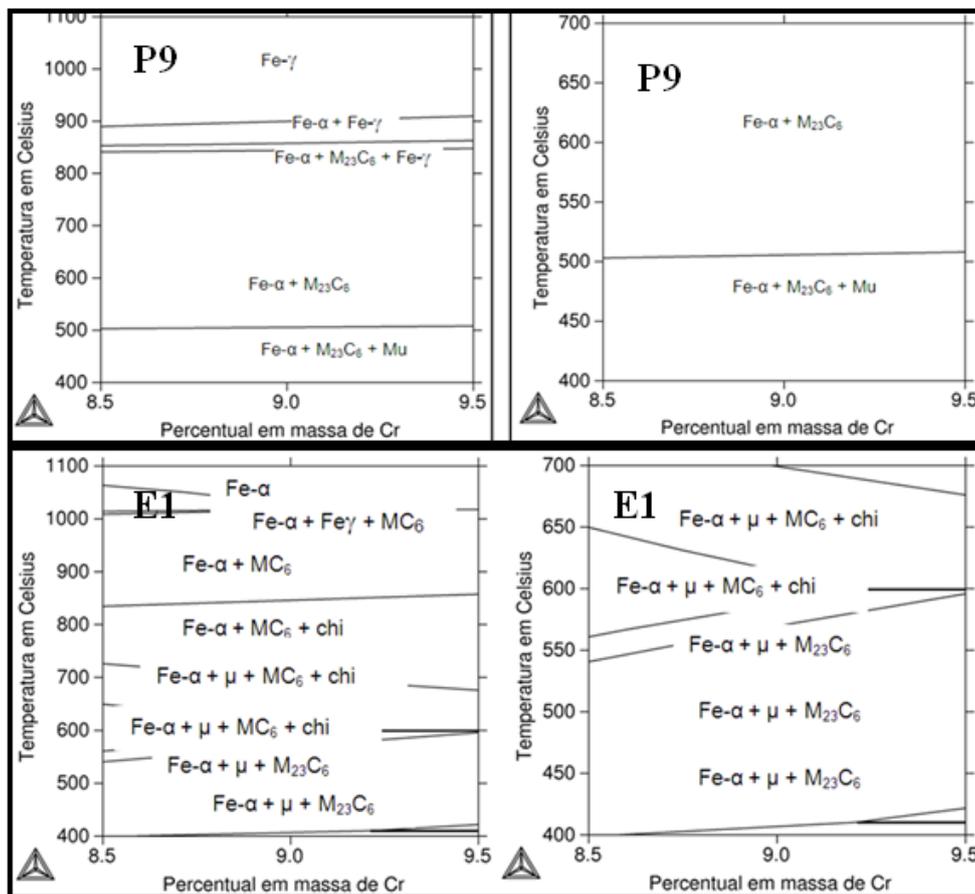
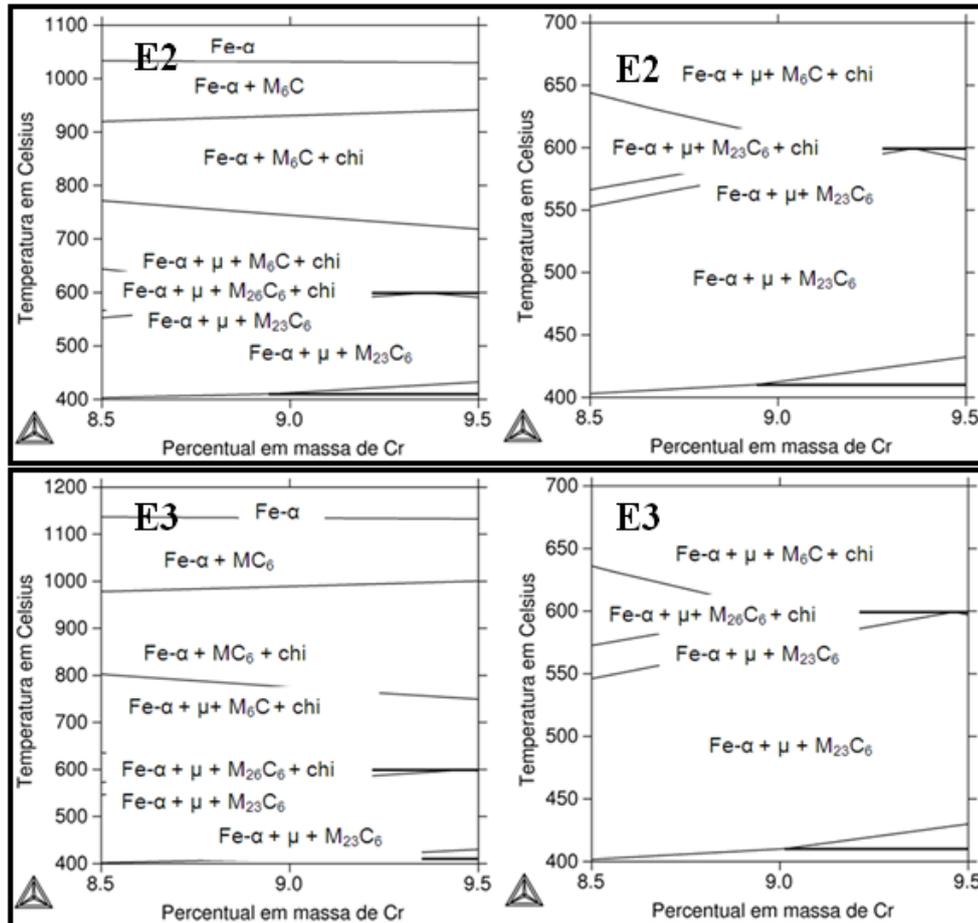


Figura 1: Diagramas de fases das Ligas P9 (9Cr-1Mo) e E1 (9Cr-5Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e nas temperaturas de 400 a 700°C.

É conhecido que as transformações de fase em materiais ocorrem devido a mudanças microestruturais como resultado de variações na temperatura e composição química [10]. Ao analisar os diagramas da Figura 1 desenvolvidos com a adição dos principais elementos de liga (Fe, Cr, Mo, C, Mn e Si), percebe-se que a liga E1, além das possíveis fases previstas, (Fe- $\alpha$ , chi e  $\mu$ ), apresenta a formação da fase austenítica (Fe- $\gamma$ ), na temperatura de aproximadamente 1000 °C.

A Figura 2 apresenta os diagramas de fase das ligas E2 e E3 com a adição de todos os elementos de liga, nas temperaturas de 400 a 1100 °C, e de 400 a 700 °C, com as possíveis fases previstas nas respectivas faixas de temperatura. As formações das fases nas ligas P9, E1, E2 e E3 estão discutidas com auxílio das Tabelas 2 e 3.



**Figura 2:** Diagramas de fases das Ligas E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e nas temperaturas de 400 a 700°C.

A Tabela 2 apresenta as possíveis fases formadas nas ligas E1, E2, E3 e P9 para as temperaturas de 450 a 650 °C obtidos com os diagramas de fase, desenvolvidos pelo THERMOCALC® com a composição química de cada uma das ligas.

Os diagramas de fases no equilíbrio auxiliam no estudo da previsão das possíveis fases que ocorrem em um material, mas apresentam algumas limitações no seu uso. Em algumas condições, o equilíbrio não é atingido em uma escala de tempo compatível com o tratamento aplicado do material. As estruturas previstas no diagrama, em algumas temperaturas, podem não se formar tão rapidamente, devido à dificuldade de se atingir as condições de equilíbrio, as quais podem necessitar de um tempo muito longo, incompatível com os utilizados em alguns experimentos [10,11].

Na ocorrência de resfriamento em condições de equilíbrio a presença de fases secundárias como:  $\mu$ ,  $\chi$  ( $\chi$ ) e carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , torna-se possível para as diferentes temperaturas analisadas. O surgimento da fase  $\chi$  ( $\chi$ ) é mais provável em temperaturas de aproximadamente 600 °C nas ligas E1, E2 e E3.

**Tabela 2: Mapa de fases apontadas pelo THERMOCALC®**

Liga	Temperatura (°C)	Fases			
E1	450	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E1	500	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	550	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	600	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	chi
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	chi
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	650	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	

Buscando avaliar os percentuais de cada uma das fases formadas nas temperaturas de 450 a 650 °C para as ligas E1, E2 e E3, novos diagramas foram desenvolvidos com o THERMOCALC®, utilizando os teores de Cr, Mo, C e Fe de cada uma das ligas. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Percentual (%) de fase das ligas E1, E2 e E3**

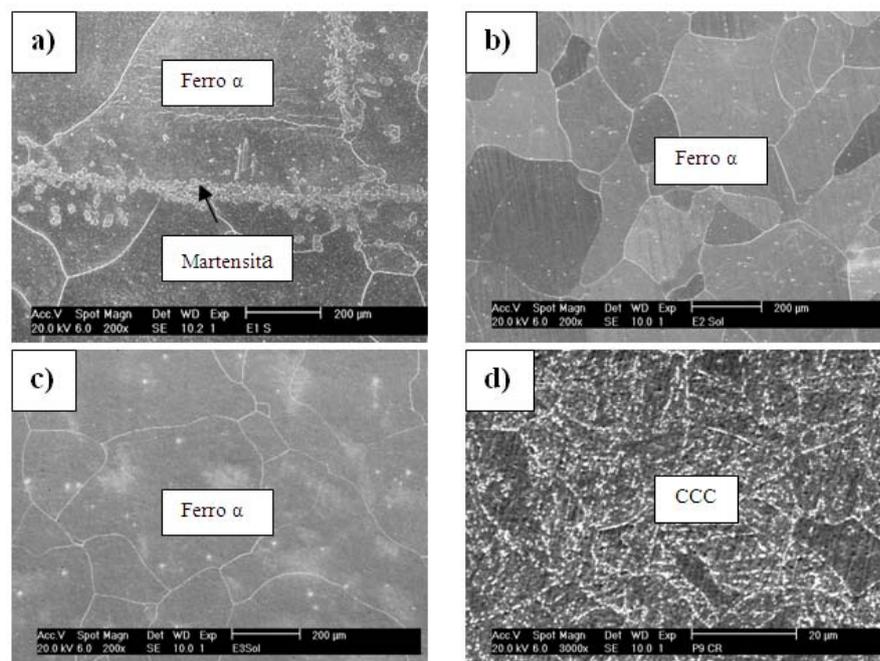
(°C)	Liga	Fe- $\alpha$	$M_{23}C_6$	$M_6C$	$\chi$	$\mu$
450	E1	90,8	0,5	0,0	0,0	8,5
	E2	87,1	0,5	0,0	0,0	12,2
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
500	E1	91,0	0,5	0,0	0,0	8,5
	E2	87,2	0,5	0,0	0,0	12,1
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
550	E1	91,3	0,5	0,0	0,0	8,0
	E2	87,4	0,5	0,0	0,0	11,9
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
600	E1	91,3	0,0	1,2	2,1	5,3
	E2	87,6	0,5	0,0	0,3	11,4
	E3	82,9	0,7	0,0	1,2	15,0
650	E1	87,7	0,0	1,2	9,6	1,4
	E2	83,2	0,0	1,2	10,0	5,4
	E3	78,2	0,0	1,6	11,5	8,5

Avaliando os dados da Tabela 3 nota-se que a fase chi ( $\chi$ ) e o carboneto  $M_6C$  não são formados a temperaturas menores que 550 °C. O percentual indicado para o carboneto  $M_{23}C_6$  até a temperatura de 650 °C não chega a 0,8% na liga E3. A liga E3 possui o maior teor de molibdênio, possibilitando, por esse motivo, maiores condições que as outras ligas na

formação de fases deletérias e de carbonetos [12]. A fase  $\mu$ , pelos dados apresentados, é a fase com maiores condições de ser formada até a temperatura de 600 °C. Nesta temperatura seu percentual na liga E3 é de aproximadamente 15%. A partir da temperatura de 600 °C poderá ocorrer à formação do carboneto M<sub>6</sub>C, podendo chegar a um percentual de 1,6% para a liga E3, na temperatura de 650 °C. Analisando a Tabela 3 verifica-se que a partir da temperatura de 600 °C o M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> não se forma e passa a existir o M<sub>6</sub>C, isto está de acordo com trabalhos que afirmam que nesta temperatura o M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> é transformado em M<sub>6</sub>C com o aumento do conteúdo de Mo proveniente do M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [13]. Alguns elementos, como Cr, Mo, V, W e Ti em concentração elevadas nos aços, podem formar carbonetos. Assim sendo, era de se esperar que, a presença destes elementos em um aço, em concentração suficiente, formaria carbonetos. Entretanto, durante os tratamentos térmicos, estes carbonetos de liga não se formam até a faixa de temperatura de 500 a 600 °C, isso porque, abaixo desta faixa de temperatura, os elementos de liga não são capazes de difundir com rapidez suficiente para nuclear [14]. Os elementos Cr, Mo, V, W e Ti difundem substitucionalmente, necessitando de para isso, uma entalpia elevada e um tempo longo para o processo de difusão destes elementos na matriz ferrítica[13]. A presença da fase chi na temperatura de 600°C é pequena, com um percentual de aproximadamente 1%. Para a temperatura de 650 °C pode ocorrer a formação do carboneto M<sub>6</sub>C, com um percentual de 1,6%. A fase chi e a fase  $\mu$  estão com os maiores percentuais, 11% e 8%, respectivamente, para esta temperatura.

### Caracterização das ligas 1, 2, 3 e P9

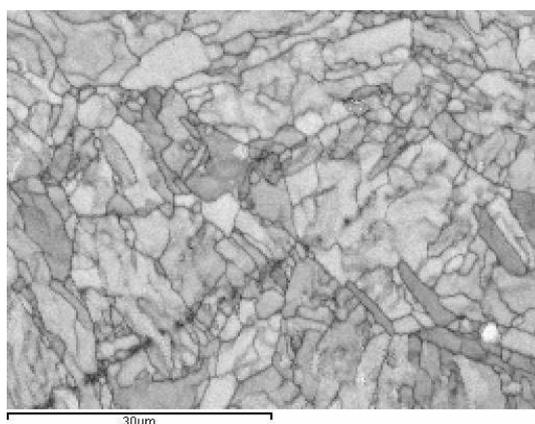
Na Figura 3 é apresentada as imagens obtidas por microscopia eletrônica das ligas E1, E2 e E3, após a realização da solubilização e da liga P9, como recebida.



**Figura 3 - Micrografias das ligas solubilizadas E1(a), E2(b) e E3(c) e a liga P9(d) como recebida respectivamente.**

Constata-se por meio das micrografias (a), (b) e (c) uma microestrutura peculiar das ligas do tipo ferrítica. Na liga E1 ocorreu durante o processo de solubilização uma austenitização parcial da liga, correndo a formação da martensita. Nota-se ausência de fases deletérias. Na micrografia (d), a liga P9 apresenta precipitados tanto nos contornos como no interior dos grãos, provenientes dos tratamentos térmicos de têmpera, seguido de revenimento, os quais estas ligas comerciais são normalmente submetidos durante o processo de fabricação.

A Figura 4 e a Tabela 4 mostram a microestrutura da liga P9 como recebida e o resultado da análise do EBSD respectivamente. A análise confirma a presença dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e de ferro alfa na composição da sua microestrutura. Isto confere com as estruturas apontadas pelo THERMOCALC<sup>®</sup> apresentados na Tabela 2.



**Figura 4 - Micrografia obtida por EBSD da liga P9, como recebida, aumento de 4000 x.**

**Tabela 4. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 4.**

Fase	%
Não Identificada	0,9
Ferro alfa	65,8
$M_{23}C_6$	33,3

Algumas amostras da liga P9 foram preparadas para as análises de difração de raios-X, procurando investigar a microestrutura da liga, identificando as fases presentes. Os melhores resultados foram obtidos com a dissolução da matriz ferrítica. A técnica de dissolução eletrolítica promove a dissolução da matriz, liberando os precipitados, que podem ser analisados mediante a técnica do pó. O difratograma obtido na difração mediante a técnica do pó da amostra P9 como recebida apresentado na Figura 5 foi comparado com um difratograma padrão, indicando que os resultados apresentados estão em concordância de que os precipitados analisados são do tipo  $M_{23}C_6$  ( $M = Fe, Cr$ ) [15].

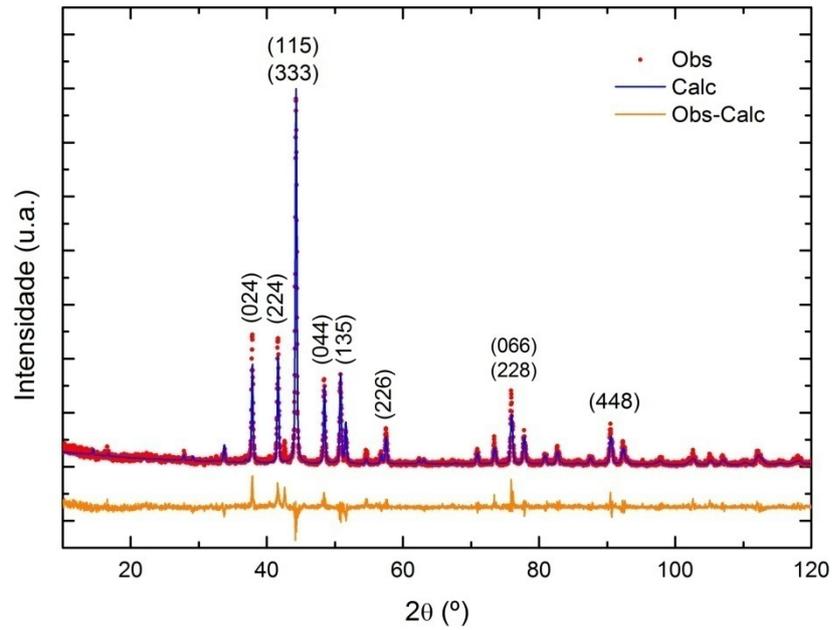


Figura 5: Difratograma do carboneto M23C6 extraído eletroliticamente da liga P9.

Visando melhor caracterização das fases formadas, foi utilizada a espectroscopia Mössbauer na identificação das fases presentes em algumas amostras da liga P9 preparadas para esta técnica. Amostra do pó extraído eletroliticamente da liga P9 como recebida foi analisada pela espectroscopia Mössbauer. O espectro de Mössbauer obtido com o pó da liga P9 está apresentado na Figura 6.

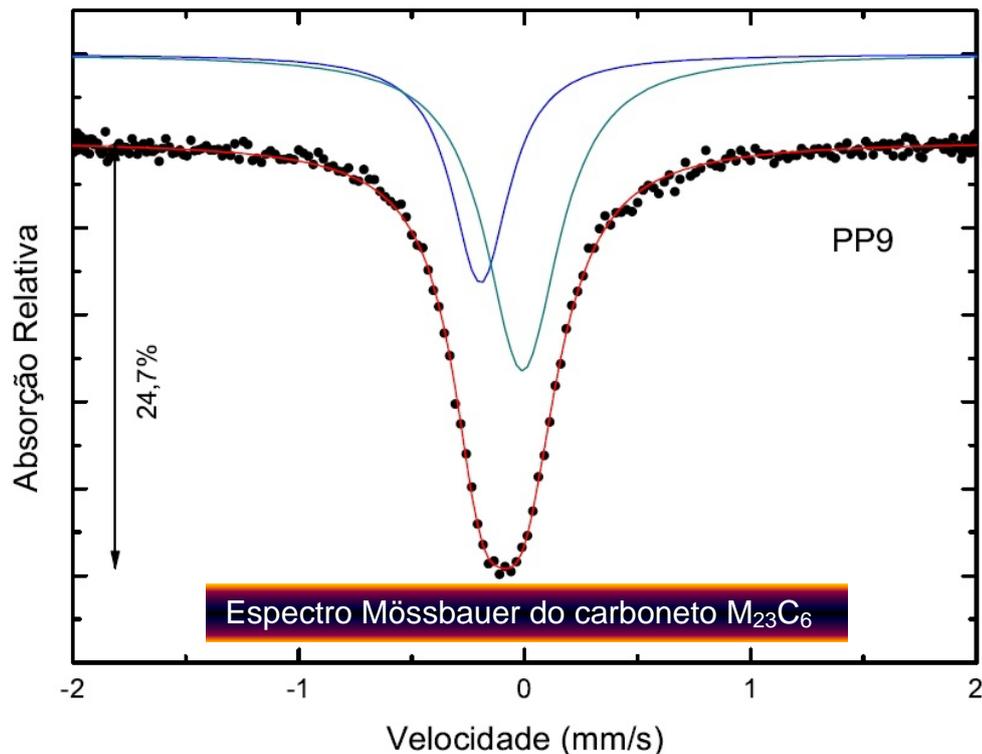


Figura 6: Espectro Mössbauer do carboneto M23C6 obtido do pó da amostra como recebida extraída da liga P9.

A espectroscopia Mössbauer da amostra apresenta um espectro constituído de dois subspectros, chamados nesta técnica de singletos. O espectro Mössbauer indica a presença de dois sítios de ferro com simetria cúbica. Um espectro pertencente à matriz ferrítica e outro ao carboneto  $M_{23}C_6$ , o que está de acordo com os resultados obtidos em trabalhos anteriores. Análises por EDS e difração de raios  $-X$  nas amostras tratadas nas temperaturas de 450 °C a 650 °C de 10 a 1.0000 minutos confirmam que os precipitados nesta liga são do tipo  $M_{23}C_6$  [16-17].

### Caracterização das fases das ligas E1, E2, e E3 tratadas de 450°C a 650 °C de 10 a 10.000 min.

Após os tratamentos térmicos propostos no trabalho, as amostras foram analisadas por MEV, EDS, e DRX. A fase apresentada nas ligas E1, E2 e E3 a partir do tratamento de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.000 minutos é a fase  $\mu$ .

A Figura 7 mostra a micrografia (a) e os espectros de EDS (b) da amostra E1 tratada a 450 °C por 10.000 minutos. Podemos observar a presença de alguns precipitados de dimensões variadas. A seta indica um precipitado no qual foi realizada uma análise de EDS. A composição química do precipitado apontado na Figura 7 mostra um teor de molibdênio superior ao de cromo. Analisando a Tabela 3 percebemos que para esta temperatura, poderá ocorrer além da fase ferrítica a presença da fase  $\mu$  e o carboneto  $M_{23}C_6$ . Pesquisas mostram que o carboneto  $M_{23}C_6$  possui em sua composição química um teor de cromo superior ao de molibdênio e que a entalpia de formação deste precipitado é muito alta, necessitando de um tempo muito longo para sua formação nesta temperatura. Isso indica que a fase encontrada é a fase  $\mu$  [14]. Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que não ocorre a formação deste carboneto até a temperatura de 550 °C.

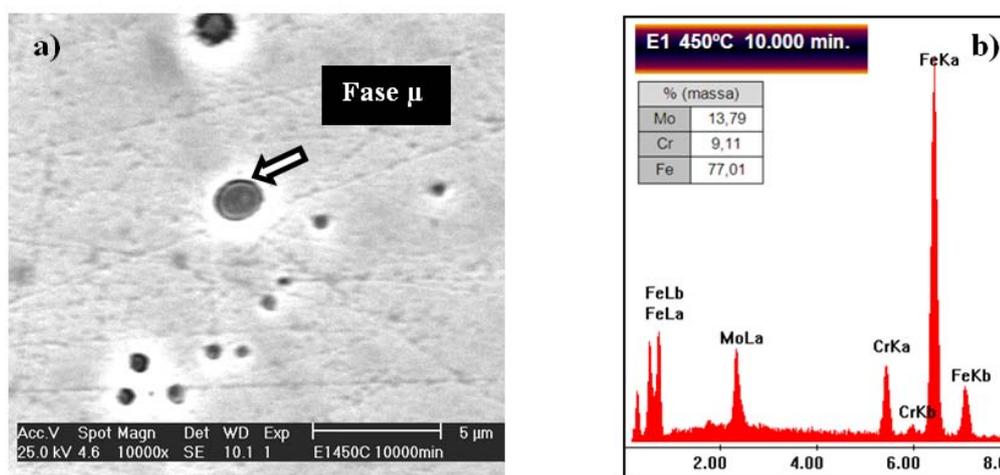
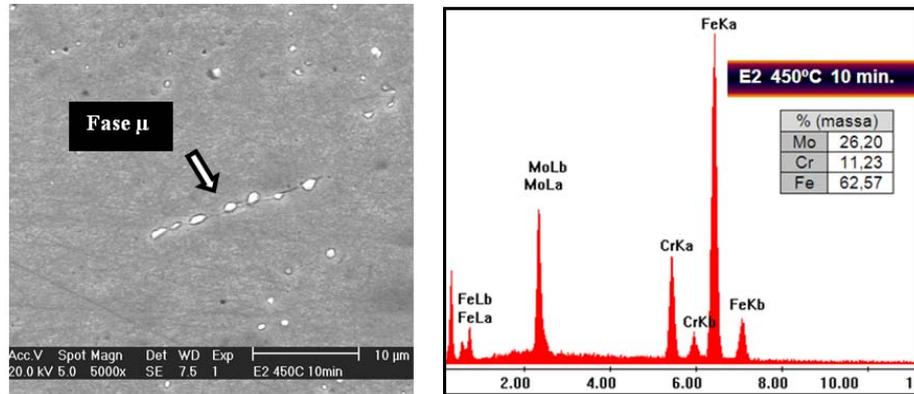


Figura 7: a) Microscopia eletrônica de varredura do precipitado da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C por 10.000 minuto e b) espectros de EDS do precipitado apontado pela seta.

A Figura 8 apresenta a micrografia eletrônica de varredura (a) e os espectros de EDS (b) da amostra E2 tratada a 450 °C por 10 minutos. A composição química do precipitado indica que este possui uma grande quantidade de molibdênio. Analisando a Tabela 3 observa-se que até a

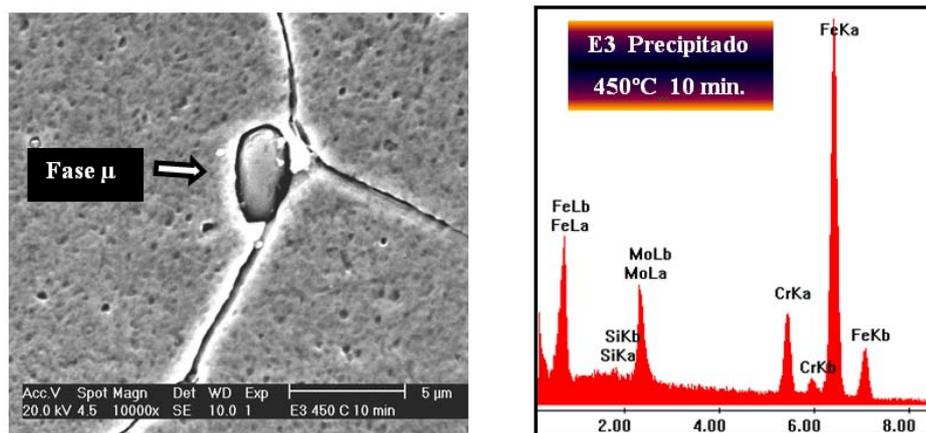
temperatura de 550 °C a única fase apontada pelo programa termodinâmico com um percentual de formação maior 1% é fase  $\mu$ . Esta fase em um sistema de liga Fe-Mo tem uma representação estrutural  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ , contendo molibdênio na sua formação. É uma fase dura, que pode comprometer a resistência mecânica e a resistência a corrosão nestas ligas [18]. O percentual indicado pela Tabela 3 para o carboneto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  é menos de 1%.



**Figura 8: (a) Precipitados na liga E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 5000x e (b) Espectros de EDS do precipitados apontado pela seta.**

Trabalhos em ligas 9Cr-1Mo indicam que para a formação desse carboneto é necessária uma temperatura maior que 500 °C, dependendo da composição dos elementos presentes, pois ocorre uma dependência da difusão relativa dos elementos de liga. Para a participação do Mo na formação dos carbonetos temperaturas acima de 550 °C são requeridas. Isto significa que a fase formada na temperatura de 450 °C por 10 minutos é a  $\mu$  [19].

A Figura 9 apresenta na micrografia da Liga E3, tratada a 450°C por um período de 10 minutos. Visualiza-se a presença de um pequeno precipitado indicado por uma seta, que teve sua composição química determinada por EDS.



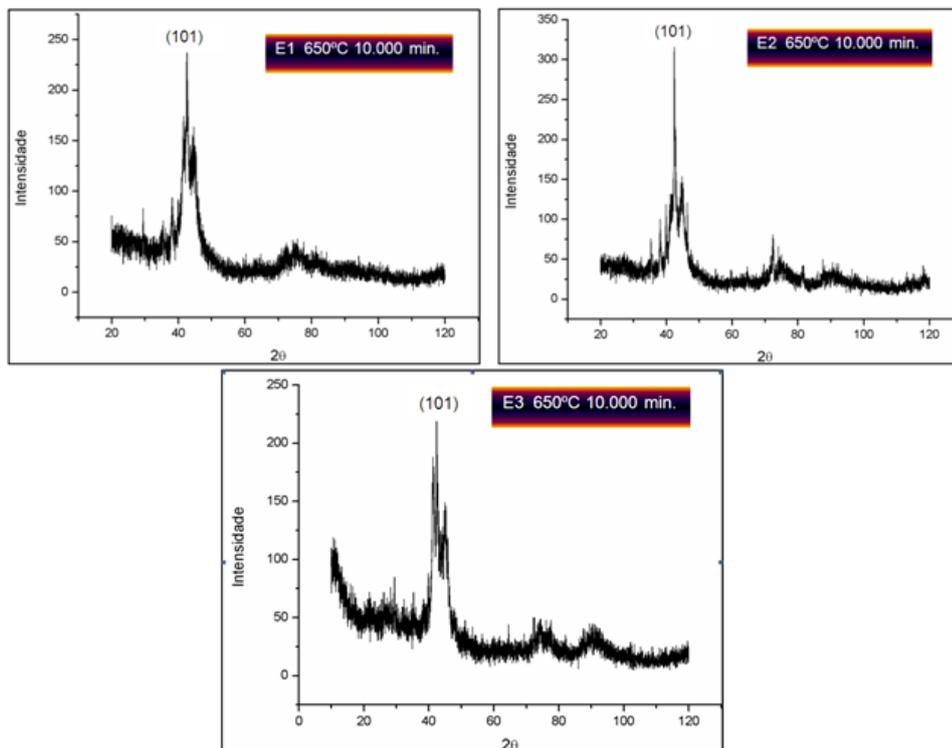
**Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 10.000x. Espectros de EDS do precipitado.**

Analisando os dados apontados pelo THERMOCALC® podemos verificar, que para esta temperatura é possível a formação da fase  $\mu$  e do carboneto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Trabalhos afirmam que é necessária uma reação de substituição difusional para a formação do carboneto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Esta

reação ocorre predominantemente em temperaturas elevadas e necessita de um grande período de tempo para ser completada. Desta forma, esse carboneto, pode ser considerado metaestável para baixas temperaturas [20].

Estudos avaliando a energia de Gibbs com relação à temperatura, na formação de carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e M<sub>6</sub>C, em ligas ferríticas, contendo carbono entre 0,09 a 0,12%, cromo entre 2,4 a 2,6% e molibdênio entre 0,7 a 0,95%, apresentaram uma formação discreta destes carbonetos nas temperaturas entre 530 a 580 °C. Esta faixa de temperatura deve-se as variações de teor de molibdênio nas ligas. Analisando os dados da Tabela 3 percebe-se que o percentual de formação deste precipitado nas temperaturas entre 450 e 600 °C é muito pequeno e que nas temperaturas acima 600 °C não ocorre sua formação, estando em concordância com os dados publicados [21]. A análise da composição química ilustrada pelos espectros apresentados na Figura 9 revelou um alto teor de molibdênio presente nesta microestrutura, o que é condizente com as características da fase  $\mu$ .

Amostras das Ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por um período de 10.000 minutos foram dissolvidas eletroliticamente para serem analisadas na difração de raios X pela técnica do pó. Espera-se extrair os precipitados da matriz e conseguir uma maior intensidade dos picos de difração. A Figura 10 apresenta as difrações das ligas E1, E2 e E3, na qual podemos verificar que os picos de maiores intensidades se localizam entre 40° e 47°.



**Figura 10: Difratoograma das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por 10.000 minutos.**

Trabalhos utilizando uma liga ferrítica com 24% Cr e 3% Mo nas temperaturas de 600 °C a 900 °C, com um tempo de até 1000 minutos mostram o aparecimento da fase chi somente na temperatura de 950 °C, com um tempo de 300 minutos. Outros trabalhos afirmam que, a formação desta fase está condicionada a um conteúdo mínimo de molibdênio e que

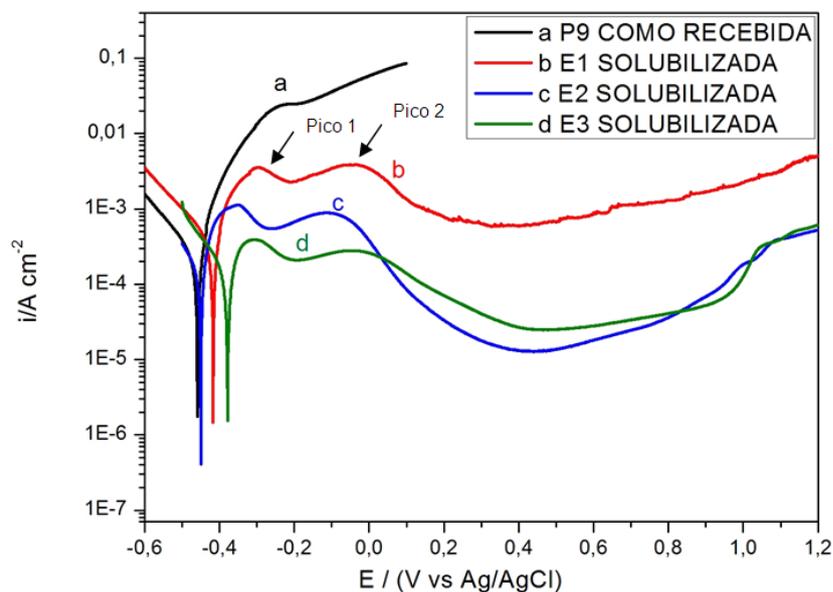
tratamentos executados em uma liga ferrítica contendo 2% Mo (% em massa) na temperatura de 700 °C, por um tempo de 10.000 horas, não foi suficiente para atingir o equilíbrio [22].

Pesquisas informam que a formação da fase chi precede a formação, no resfriamento lento, da fase sigma. Nas ligas E1, E2 e E3 não foi detectada a presença dessa fase e analisando os dados desenvolvidos pelo THERMOCALC®, para estas ligas, nota-se que a formação da fase sigma não está prevista, isto colabora com a afirmação de que a fase observada nas análises químicas executadas com o EDS é a fase  $\mu$ .

### **Análise da corrosão das ligas P9 (9Cr-1Mo), E1 (9Cr-5Mo), E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) em meio de cloreto**

O comportamento das ligas com relação à resistência à corrosão foi estudado por curvas de polarização potenciodinâmica. A Figura 11 mostra as curvas de polarização obtidas para as ligas P9 (como recebida) e E1, E2 e E3 solubilizadas. Nota-se que a curva de polarização da liga P9 apresenta aumento da densidade de corrente no intervalo do potencial de corrosão a aproximadamente 0,1 V, o que está associado à dissolução da liga.

Os perfis das curvas de polarização das ligas E1, E2 e E3, como solubilizadas, são semelhantes, apresentando no ramo anódico, dois picos máximos de corrente, seguido de um decréscimo da corrente até atingir um valor mínimo em torno de 0,35 V para as três ligas e seguido de aumento da densidade de corrente para valores mais positivos que 0,35 V.



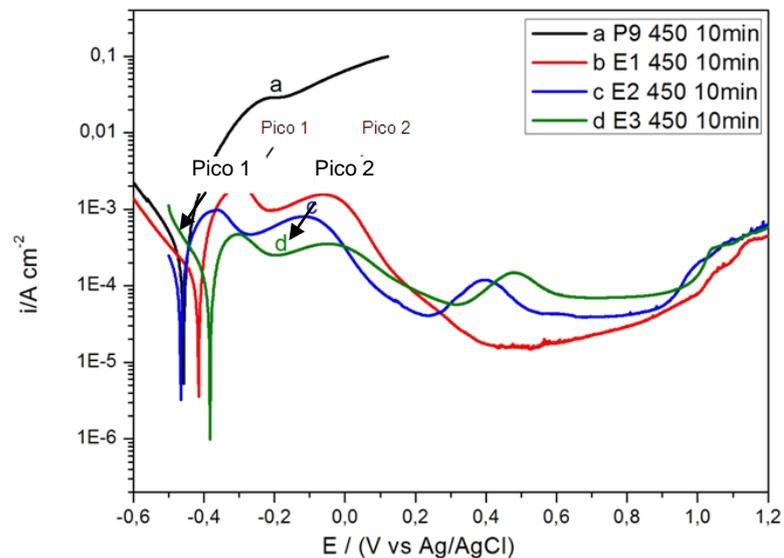
**Figura 11: Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas P9, E1, E2 e E3 em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Adicionalmente, observa-se que, todas as ligas estudadas tendem a apresentar a formação de um filme de passivação, mas que não são estáveis neste meio. Pesquisas informam que em virtude do baixo teor de cromo, 9%Cr (em massa), contido nestas ligas, não ocorre a formação de um filme superficial protetor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando exposta em condições oxidantes. Ao invés disso, tem-se a formação de uma camada não protetora de óxidos de ferro que cresce na superfície do material [23]. A liga P9 apresentou a pior condição na resistência

à corrosão. Isto era de se esperar, pois o teor de molibdênio nesta liga é de apenas 1% (em massa). Visualizou-se, após o ensaio na superfície da amostra P9, como recebida, a presença de produtos de corrosão não aderentes, constatando-se após o ensaio uma área completamente atacada.

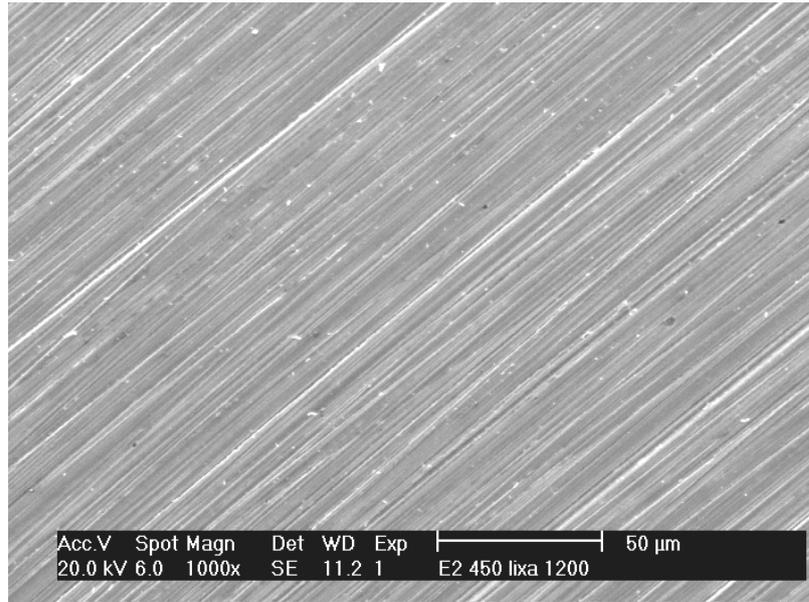
O ensaio eletroquímico e a observação visual indicam que este material apresenta baixa resistência à corrosão no meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A Figura 12 apresenta as curvas de polarização para as amostras P9, E1, E2 e E3 tratadas a 450 °C por 10 minutos. Analisando as curvas de polarização percebe-se que estas não sofrem um processo de passivação. Apesar de todas as ligas apresentarem 9% (em massa) de cromo e variações de 5% a 9% (em massa) de molibdênio, estas adições não foram suficientes para a formação de uma película de passivação. Verifica-se que a liga P9 continua com o pior desempenho com relação às outras ligas.



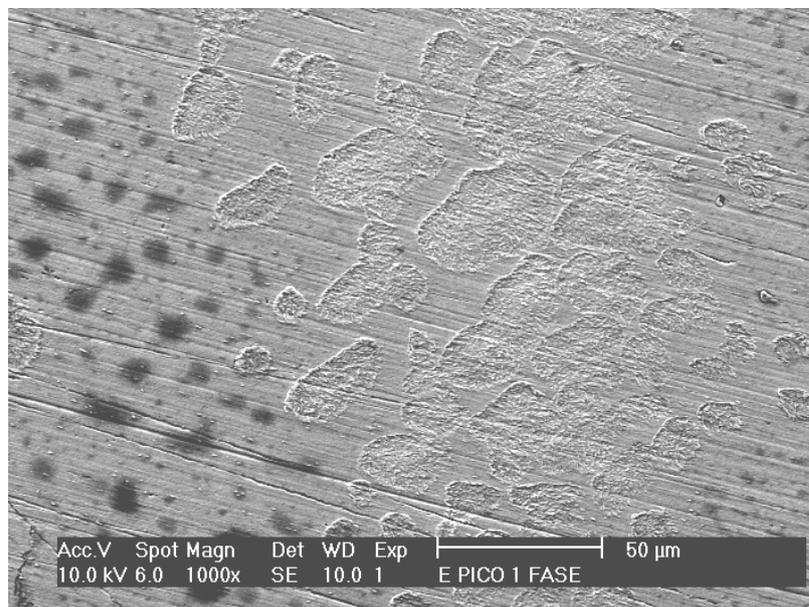
**Figura 12: Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas tratadas a 450 °C 10 minutos em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Analisando as curvas de polarização observa-se, que as ligas continuam apresentando no ramo anódico dois picos máximos de corrente, entretanto, para esta nova condição surgiu um terceiro pico nas curvas potenciodinâmicas das ligas E2 e E3. Buscando entender que fases das ligas E1, E2 e E3 estão associadas aos máximos observados nas respectivas curvas de polarização, foram feitos novos ensaios até o potencial de cada um deles, e em seguida as amostras foram analisadas no MEV. A Figura 13 apresenta uma micrografia de varredura de uma região da amostra E2 450 °C 10 minutos após o lixamento com lixa 1200. Nota-se que a amostra apresenta somente as marcas do processo de lixamento, não apresentando furos ou trincas em sua superfície. As ligas E1 e E3 apresentaram após as etapas de lixamento uma superfície similar a apresentada pela liga E2.



**Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos após lixamento.**

A Figura 14 apresenta uma micrografia de varredura de uma região após o ensaio de polarização até o primeiro pico para a liga E1. Percebe-se que a superfície do material possui marcas do lixamento, manchas provenientes do ataque e a microestrutura da martensita está sendo revelada.



**Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.**

A martensita é uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro- $\alpha$  (ferrita). Quando o teor de carbono tende a um valor menor que 0,2 % (%em massa), a estrutura é cúbica de corpo centrado [24]. O ataque mais pronunciado na estrutura martensítica em relação à ferrítica pode ser em virtude da natureza metaestável desta fase. A martensita possui em sua microestrutura muito

mais defeitos e interfaces que a ferrita. Em sua transformação, corre a formação de finas lamelas, proporcionando uma área superficial maior, isto deve permitir um ataque eletroquímico mais rápido [25,26]. Assim, o primeiro pico observado nas curvas de polarização da liga E1 está associado à dissolução da fase martensítica.

A Figura 15 apresenta o EDS da matriz ferrítica e da martensita, analisadas após o ensaio de polarização ter ser finalizado no primeiro pico. Podemos verificar que a composição química tanto da matriz ferrítica como da martensita são similares. Comprovando que na formação desta fase não ocorre difusão.

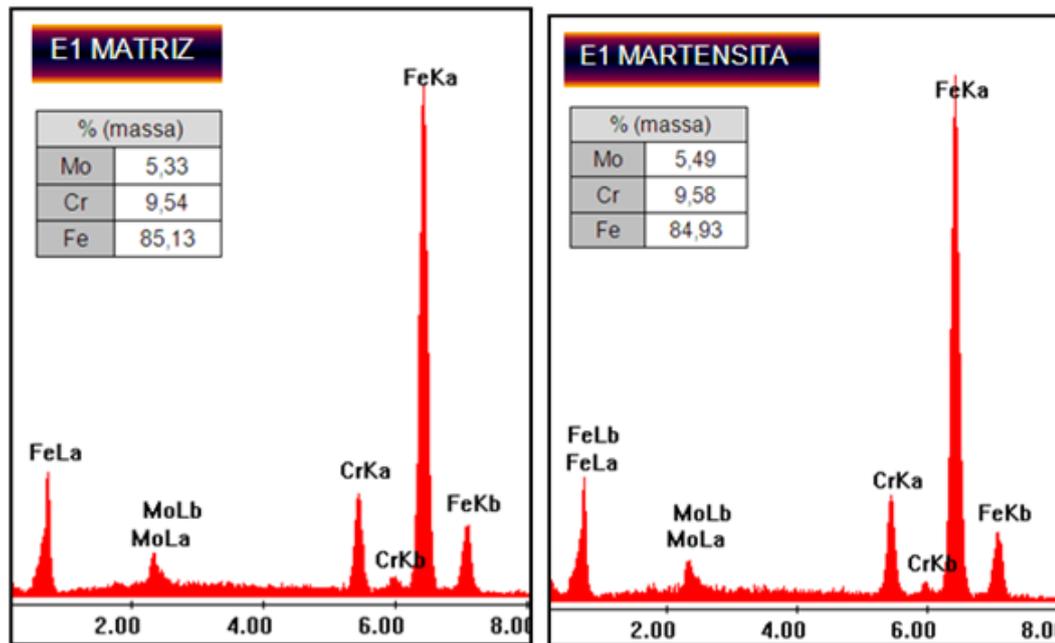
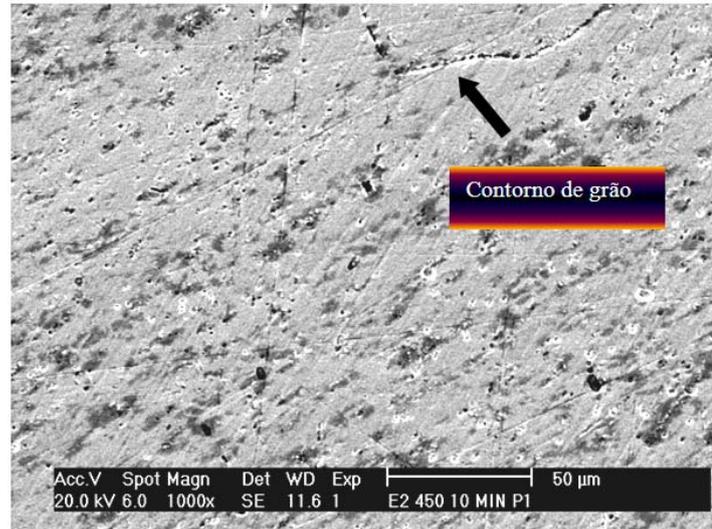


Figura 15: EDS da matriz e da martensita na liga E1.

A Figura 16 apresenta uma micrografia de uma região da amostra E2 tratada a 450 °C por 10 minutos, após o ensaio de polarização até o primeiro pico. Pode-se observar que a superfície da amostra contém arranhões provenientes da etapa de lixamento, os contornos de grão estão atacados de uma forma preferencial, embora, a matriz ferrítica apresente regiões com corrosão localizada, caracterizada pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de tamanho.

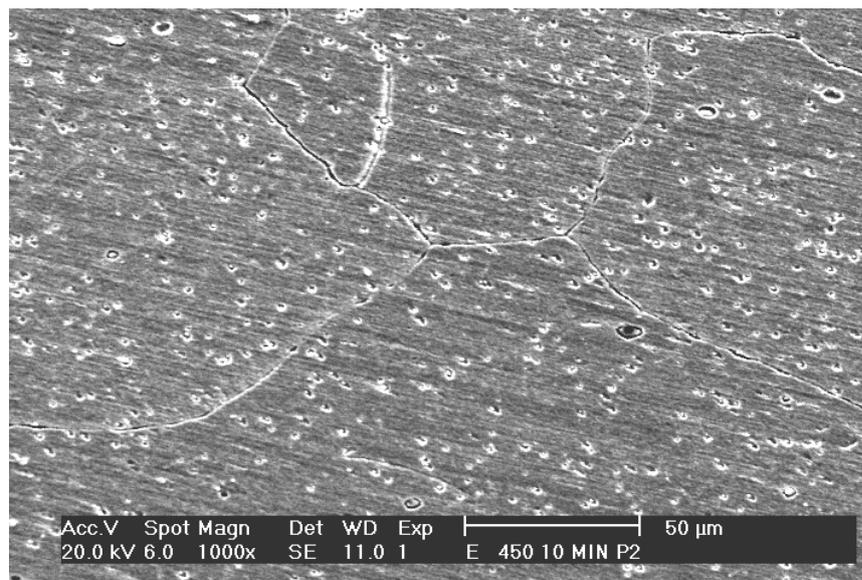
Os contornos de grãos são regiões quimicamente mais reativas e dependendo dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química o material pode ser atacado nos seus contornos. A corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos em algumas ligas e em ambientes específicos, devido à diferença de potencial entre os compostos presentes no contorno e a matriz da liga ao seu redor. Os compostos presentes nos contornos de grão podem ser mais nobres (catódicos) ou menos nobres (anódicos) em relação à própria matriz. Se esses precipitados forem anódicos, serão preferencialmente corroídos, enquanto o restante do material torna-se catódico. Se a zona empobrecida de elementos de liga é anódica em relação aos precipitados vizinhos, estes constituirão os catodos da célula eletroquímica, favorecendo a corrosão da zona empobrecida [27,28]. Na liga analisada ocorre para esta

temperatura a formação da fase mu, uma fase rica em molibdênio, possuindo uma estrutura mais nobre que a matriz ferrítica. Isto faz com que esta fase seja catódica e a matriz anódica promovendo uma corrosão nas regiões vizinhas a matriz.



**Figura 16:** Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.

A Figura 17 apresenta a micrografia da superfície da liga E2 após o ensaio de polarização até o segundo pico. Percebe-se que os contornos dos grãos estão revelados e que o interior dos grãos da matriz ferrítica apresenta um ataque preferencial. Mostrando uma microestrutura com pontos de pites. A corrosão por pites é um ataque localizado em uma superfície, devido à presença de íons agressivos, no nosso caso,  $\text{Cl}^-$  no eletrólito.



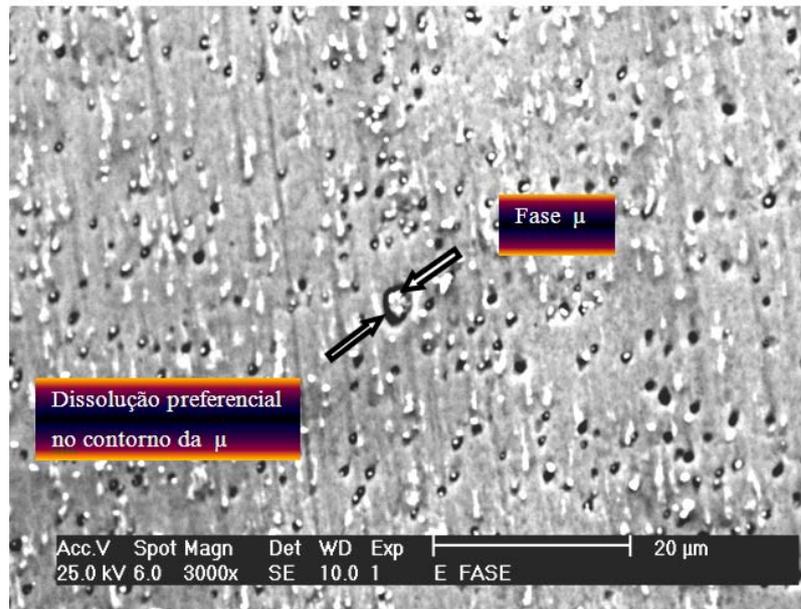
**Figura 17:** Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no segundo pico.

Observa-se também a existência de um terceiro pico anódico nas curvas de polarização das ligas E2 e E3. Neste caso os ensaios de polarização foram executados até o potencial de cada pico e em seguida suas superfícies foram analisadas no MEV. O aparecimento deste terceiro pico indica que uma fase, além do material de base, está sendo dissolvida. Procurando avaliar nos diagramas desenvolvidos pelo THERMOCALC® nota-se que, para estas condições pode ocorrer a formação da fase  $\mu$  e do carboneto  $M_{23}C_6$  nestas ligas. Sabe-se que o molibdênio participa na formação da fase  $\mu$ . Esta precipitação acarreta em diminuição da resistência à corrosão, ocasionado pelo um empobrecimento da matriz deste elemento [29]. Trabalhos afirmam que é necessária uma reação de substituição difusional para a formação do carboneto  $M_{23}C_6$ . Esta reação ocorre, predominantemente, em temperaturas elevadas e necessita de um grande período de tempo para ser completada [30]. Isto confirma os dados observados na tabela 3 que mostra, para esta temperatura, sua possível ocorrência em um percentual pequeno, em torno de 0,5% na matriz ferrítica. Este fato está de acordo com os resultados apresentados no início do trabalho, na parte de caracterização microestrutural das ligas, onde esta fase foi caracterizada como sendo do tipo  $\mu$ .

A introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos [31]. Desta forma, as propriedades mecânicas e de corrosão dos aços, quando expostos em determinadas faixas de temperatura, podem ser afetadas em virtude da precipitação de fases intermetálicas, deletérias, tais como: fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), fase mu ( $\mu$ ) e fase de Laves ( $Fe_2Mo$ ), dentre outras, acarretando em alterações na microestrutura do material [29].

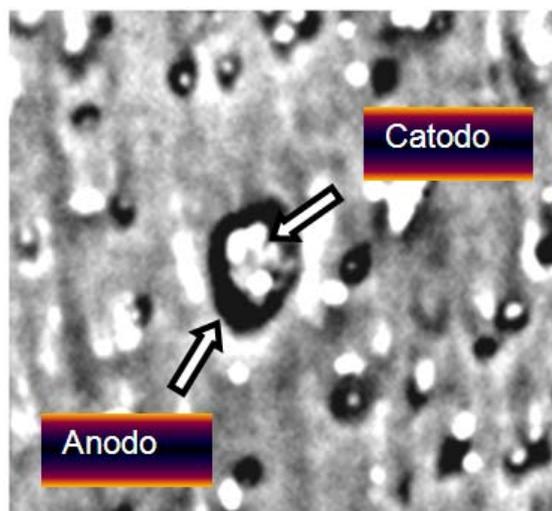
A Figura 18 apresenta a análise da superfície da amostra após o ensaio no terceiro pico da mostra E2 Tratada a 450 °C por 10 minutos. Verifica-se pela microscopia uma área bastante atacada, apresentando alguns precipitados com corrosão localizada e algumas cavidades onde os precipitados foram dissolvidos durante o ensaio.

No desenvolvimento das caracterizações das fases presentes nas ligas foram realizadas análises químicas nos precipitados, onde se pode observar que suas composições variavam com relação aos teores de cromo e molibdênio, promovendo um potencial diferenciado de um precipitado para o outro. Descobriu-se uma variação muito maior na composição dos precipitados para o teor de molibdênio do que para o de cromo. Verificou-se que estes precipitados continham molibdênio entre 12 e 35%. Isto é um indicativo que precipitados menos enriquecidos de cromo e molibdênio são dissolvidos primeiro, em relação aos precipitados com maiores teores de elementos de liga, durante os ensaios de polarização. Isto significa que os buracos existentes na superfície da amostra podem ser dos precipitados que possuíam um menor teor de molibdênio e foram dissolvidos, enquanto que, os precipitados com maiores teores de molibdênio, mais resistentes ao ataque eletroquímico, permaneceram por um maior tempo, sendo os últimos a serem dissolvidos. Desta forma, a existência de um terceiro pico anódico deve-se às dissoluções da fase  $\mu$ , mais rica em molibdênio. Isto pode ser observado nos orifícios livres de precipitados. Esta diminuição da resistência ao pites é resultado da formação destas fases, que pode ser explicada pela diminuição do teor de cromo e molibdênio, em regiões bem próximas ao crescimento da fase  $\mu$ . Estas áreas com baixa concentração dos elementos cromo e molibdênio tornam-se susceptíveis ao ataque por pites [32].



**Figura 18:** Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no terceiro pico.

Conforme apontado pela seta na Figura 18 percebe-se que ao redor do precipitado ocorre uma região onde se pode notar uma dissolução da matriz ferrítica. Isso pode ter ocorrido em virtude da formação de uma região catódica formada pelo precipitado e uma região adjacente a este, região anódica, formada pela matriz ferrítica, que ficou empobrecida de cromo e molibdênio, tornando-a mais susceptível ao ataque eletroquímico. A Figura 19 mostra em detalhes a fase  $\mu$  (região catódica) com uma aparência brilhante e a matriz ferrítica (região anódica) com tom cinza escuro.



**Figura 19:** Detalhes da fase  $\mu$  (região catódica) e a matriz ferrítica (região anódica).

A fase  $\mu$  é rica em cromo e molibdênio e sua formação induz a uma diminuição dos teores destes elementos na interface ferrita/ $\mu$ , tornando susceptível a uma corrosão localizada. Nota-se que, nas proximidades da fase  $\mu$ , a matriz ferrítica foi dissolvida. Isto se deve em virtude da

formação de uma região catódica composta pela fase  $\mu$  e uma região anódica, representada pela matriz ferrítica, empobrecida de cromo [33].

A Figura 20 apresenta análise de EDS feita no precipitado da Figura 19. Observa-se, que o teor de molibdênio na sua composição é de aproximadamente 27% (%em massa) enquanto o teor de cromo representa apenas 8% (em massa). Este resultado reforça os argumentos anteriores na caracterização de que estes precipitados sejam a fase  $\mu$ , uma fase deletéria para resistência à corrosão nos aços [34].

Após a realização dos ensaios em temperaturas maiores, verificou-se que em cada uma das ligas, estas mostravam um comportamento eletroquímico muito semelhante.

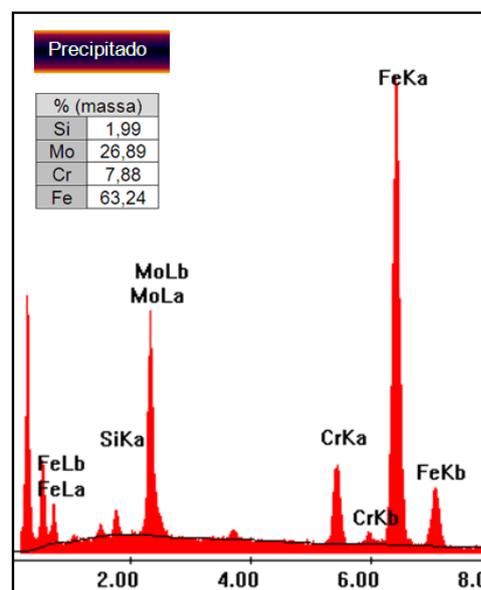


Figura20: EDS do precipitado da Figura 19.

Ao analisarmos o comportamento das ligas com relação à resistência à corrosão através das curvas de polarização potenciodinâmica observamos que:

- Os perfis das curvas de polarização das ligas E1, E2 e E3, como solubilizadas, são semelhantes, apresentando no ramo anódico, dois picos máximos de corrente.
- O primeiro pico observado nas curvas de polarização da liga E1 está associado à dissolução da fase martensítica.
- A existência de um terceiro pico anódico deve-se às dissoluções da fase  $\mu$ , mais rica em molibdênio.

## Conclusões

Utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios -X a fase encontrada em todas as ligas modelo após os tratamentos térmicos foi a fase  $\mu$ . Esta é uma fase deletéria, pois diminui a resistência à corrosão das ligas. A liga E1 tratada na temperatura de 1030 °C e resfriada em água apresentou a formação de martensita. A

Espectroscopia Mössbauer e a Difração de Raios  $\text{-X}$  comprovam que os precipitados analisados na liga P9 foram caracterizados como sendo do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Analisando os ensaios de polarização potenciodinâmica pode-se afirmar que a Liga P9 apresentou o pior desempenho dentre as ligas com relação à resistência à corrosão. Dentre as ligas modelo, a liga com o menor percentual de molibdênio (9Cr-5Mo) teve um comportamento mais estável com relação à resistência à corrosão. Os ensaios eletroquímicos indicam que teores de molibdênio superiores a 5% (em massa), possibilitam uma maior formação de fases deletérias e não promovem melhorias na resistência a corrosão.

### Referências bibliográficas

- [1] P. C. S. Telles, "Materiais para Equipamentos de Processo," *Editora Interciência* 2003.
- [2] J. G. SPEIGHT, *Handbook of Petroleum Analysis*. New York, 2001.
- [3] A. T. N. R.L. Klueh, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 371, pp. 37 - 20, 2007.
- [4] A. J. S. K. Das, A. Mitra, "Magnetic Barkhausen emissions and microstructural degradation study in 1.25 Cr - 0.50 Mo steel during high temperature exposure," *NDT&E International*, vol. 37, pp. 243 - 248, 2004.
- [5] M. A. V. Kuzucu, M. H. Korkut, "The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb on the microstructure of ferritic stainless steel," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 82, pp. 165 - 171, 1998.
- [6] S. A. d. Souza, "Composição Química dos Aços," *Editora Edgard Blücher LTDA*, 2001.
- [7] L. H. D. A. H.C. Furtado, I. Le May, "Precipitation in 9Cr - 1Mo steel after creep deformation " *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 72 - 77, 2007.
- [8] ASM, *Metals Handbook – In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* vol. V.13A: American Society for Metals 2003.
- [9] S. S. N. Parvathavarthini, R. K. Dayal, H. S Khatak, "Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr - 1% Mo ferritic steel: correlation with microstrure," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, pp. 187 - 196, 2001.
- [10] G. F. B. A. A. Kodentsov, F. J. J.m determination van Loo, "The diffusion couple technique in phase diagr," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, pp. 207 - 217, 2001.
- [11] T. H. J. -O andersson, Lars Höglund, Pingfang Shi, Bo Sundman, "Thermo-Calc & Dictra, Computacional Tools For Materials Science," *Calphad*, vol. 26, 2002
- [12] D.R.G.Mitchell, "Some applications of analytical TEM to the characterization of high temperature equipment," *Micron*, vol. 32, pp. 831-840, 2001.
- [13] J. H. L. Tae Sun Jo, Young Do Kim, "Dissociation of Cr-rich  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  Carbide in Alloy 617 by Severe Plastic Deformation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 406, pp. 360-364, 2010.
- [14] R. H. H. K. D. H. Bhadeshia, *Steels Microstructure and Properties*, 2006.
- [15] H. L. Yakel, "Atom distributions in tau-carbide phases: Fe and Cr distributions in  $(\text{Cr}_{23-x}\text{Fe}_x)\text{C}_6$  " *Acta Crystallographica Section B*, vol. 43, pp. 230-238, 1987.
- [16] Ö. Helgason, "Mössbauer Spectroscopy in Materials Science," presented at the International Conference on Advanced Materials and Composites (ICAMC-2007),, 2007.
- [17] M. V. G. PAPANIMITR, "Mossbauer Spectra and Hyperfine Parameters of Iron- Chromium Carbides in Ferritic Stainless Steels," *phys. stat. sol*, vol. 134, pp. 183-191, 1992.

- 
- [18] A. I. Akihiko Hirata, and Yasumasa Koyama, "Characteristic features of the Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>-type structure in a transition-metal alloy examined using transmission electron microscopy," *Physical Review B*, vol. 74, pp. 54204-54208, 2006.
- [19] C. R. H. WENDELL B. JONES, and D.H. POLONIS, "Microstructural Evolution of Modified 9Cr-1Mo Steel," *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, pp. 1049-1055, 2001.
- [20] M. S. J. Janovec, A. Výrostková, A. Kroupa, "Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels," *Materials Science and Engineering*, vol. A 402, pp. 288 - 293, 2005.
- [21] A. V. A. Kroupa, M. Svoboda, J. Javonec., "Carbide reactions and phase equilibria in low - alloy Cr - Mo - V steels tempered at 773 - 993 K. Part II: Theoretical calculations," *Acta Mater.*, vol. 46, pp. 39 - 49, 1998.
- [22] G. Krauss, *STEELS - Processing, Structure, and Performance*. Ohio, 2005.
- [23] V. B. A.M. Huntza, G. Beauple, C. Hauta, and X. L. P. Lecourb, F. Ropital, "Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels," *Applied Surface Science*, vol. 207, pp. 255-275, 2003.
- [24] A. H. W. N. R. E. Smallman, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*: Elsevier, 2007.
- [25] Y. Ustinovshikov, "'Chemical" phase transition in alloys: Ordering-phase separation," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 14, pp. 7 - 20, 2010.
- [26] Yin Zhong Shen a, Sung Ho Kim b, Hai Dong Cho b, Chang Hee Han b, Woo Seog Ryu b, "Influence of tempering temperature upon precipitate phases in a 11%Cr ferritic/martensitic steel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, pp. 94-102, 2010.
- [27] Z. PANOSSIAN, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.*, 2004.
- [28] E. GEMELLI, *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização.*, 2001.
- [29] U. R. V. D. Divya, A. Paul, "Topological close packed  $\square\square$  phase formation and the determination of diffusion parameters in the Co-Mo system," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 259 - 266, 2010.
- [30] M. S. J. Janovec, A. Výrostková, A. Kroupa, "Time-temperature-precipitation diagrams of carbide evolution in low alloy steels," *Materials Science and Engineering*, vol. A402, pp. 288-293, 2005.
- [31] A. K. A. Výrostková, J. Janovec, M. Svoboda, "Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr - Mo - V steels tempered at 773 - 993 K. Part I: Experimental measurements.," *Acta Mater.*, vol. 46, pp. 31 - 38, 1998.
- [32] A. E.-H. F. EL- SHAWESH, H. M. EZUBER,, "Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. ," *Desalination*, vol. 207, pp. 268 - 275, 2007.
- [33] F. V. V. d. S. Kioshy S. de Assisa, Marcelo Mirandaa, Isabel C. and V. V. P. Margarit-Mattosa, and Oscar R. Mattos, "Assessment of Electrochemical Methods used on Corrosion of Superduplex Stainless Steel," *Corrosion Science*, 2011.
- [34] J. Z. L. H. LOU, D. WANG, "On the role of  $\mu$  phase during high temperature creep of a second generation directionally solidified superalloy.," *Materials Science and Engineering*, vol. A 527, pp. 5161 - 5166. 2010.