



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

**EFFECTO DE UN POSTRATAMIENTO EN UN  
ACERO MICROALEADO GRADO API**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

**INGENIERÍA QUÍMICA - METALURGIA**

P R E S E N T A :

**ADAIR JIMÉNEZ NIETO**

TUTOR:

**DR. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES**

**2012**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

|                                  |                                             |
|----------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Presidente:</b>               | <b>Dr. Gonzáles Rivera Carlos</b>           |
| <b>Secretario:</b>               | <b>Dr. Ramirez Argaez Marco Aurelio</b>     |
| <b>Vocal:</b>                    | <b>Dr. Flores Cedillo Osvaldo</b>           |
| <b>1<sup>er</sup>. Suplente:</b> | <b>Dr. Serna Barquera Sergio Alonso</b>     |
| <b>2<sup>do</sup>. Suplente:</b> | <b>Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabian</b> |

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Química, Edificio D

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabian**

---

**FIRMA**

# Agradecimientos

A mi tutor Dr. Bernardo F. Campillo Illanes por su invaluable enseñanza y apoyo al realizar este proyecto.

Al Dr. Osvaldo Flores Cedillo, Ing. Gerardo Arámburo Pérez y Sr. Anselmo González Trujillo, y algún otro que se me escapa su nombre en este momento, por haber cooperado con ideas, artimañas y porque no decirlo hasta con material durante el desarrollo del trabajo.

No puedo dejar de mencionar a mi sensei de microscopía electrónica, Iván Puente Lee, por su enseñanza (muy a su estilo), material, etc.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A mis padres que sin escatimar esfuerzo alguno me han brindado su apoyo, y son un pilar fundamental para alcanzar cada una de mis metas, lo cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir.

A mi hermana por su aliento y estímulo mismos que posibilitan sumar un logro.

Finalmente al grupo de colegas y amigos, que desinteresadamente comparten y le dan un toque especial a la vida cotidiana.

“Acá hay tres clases de gente: la que se mata trabajando, las que deberían trabajar y las que tendrían que matarse” Mario Benedetti.

# Resumen

En el presente trabajo se estudiaron tres aceros microaleados grado API-X52 con tres distintos procesos termomecánicos, que fueron expuestos a un tratamiento isotérmico posterior a su procesamiento de producción (pos-tratamiento). El efecto del pos-tratamiento se evaluó realizando un seguimiento tanto en sus propiedades mecánicas (mediante ensayos de tensión y microdureza) como en los cambios microestructurales (a través de caracterización en microscopía óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión).

Además se realizaron ensayos de corrosión a velocidad de deformación lenta en un medio corrosivo (SSRT). Los resultados indican que los precipitados existentes y los co-precipitados por efecto del pos-tratamiento isotérmico de forma conjunta modifican las propiedades mecánicas y comportamiento en corrosión bajo esfuerzos. La microestructura original, obtenida como resultado de los procesos termomecánicos determina el comportamiento de estos efectos posteriores. Indicando que entre más no-equiaxiada y más pequeño el promedio de tamaño de grano, las propiedades mecánicas mejoran sustancialmente, por otro lado, el efecto del tamaño nanométrico de los precipitados influyen en el comportamiento ante la corrosión.

# Abstract

In the present work three microalloyed steels grade type API X52 were studied with three different thermomechanical processes, and exposed to an isothermal heat treatment after production (post-treatment). The effect of the post-treatment was analyzed in terms of the mechanical properties determined (tension and micro-hardness tests), and through the microstructural evolution by means of optical, scanning and transmission electronic microscopy. Furthermore, corrosion tests were evaluated by employing strain slow rate tests (SSRT) in a solution. The results indicated that the already existent precipitates and also the formation of co-precipitates formed during the isothermal post-treatment modify their mechanical properties and its behavior in stress corrosion. The microstructure obtained by the thermomechanical processes determine the after response of the post-heat treatment. Showing that, as the microstructure tend to be more non-equiaxed and a smaller average grain size, their mechanical properties improve. In the other hand, the effect of the precipitates in a nanometer size, influence their corrosion behavior.

# Hipótesis

El creciente interés en la evolución y desarrollo de los aceros microaleados, ha impulsado la investigación en los procesos de producción y la integración de los elementos microaleantes, que dictan la evolución microestructural en los aceros microaleados, buscando generar aceros económicamente más rentables en combinación de propiedades mecánicas más altas[1, 2]. Por lo cual, es importante considerar el comportamiento de las fases y la complejidad que emergen cuando además de esto, diversos elementos microaleantes se encuentran formando parte integral de este tipo de aceros[3]. Durante alguna de las etapas de los procesos de producción, se obtiene una solución saturada, encontrándose una pequeña cantidad de soluto remanente (i.e. microaleantes formadores de carburos y/o nitruros), que no llega a reaccionar en su totalidad a causa de la velocidad de transformación y/o mecanismos de fricción durante el proceso de producción. Buscando optimizar y complementar el efecto de los elementos microaleantes en un acero microaleado grado API, de amplio uso en los ramales de distribución en la industria del petróleo, se propone un proceso de pos-tratamiento térmico, con el propósito de activar la segregación y redistribución de precipitados, que a su vez, propiciara cambios en las propiedades mecánicas como en el comportamiento al medio corrosivo.

## Objetivos

- Analizar los cambios microestructurales producidos por un pos-tratamiento térmico aplicado al final del proceso de producción de tres aceros microaleados, con diversos procesos termomecánicos, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Identificar los precipitados presentes en cada una de las etapas de pos-tratamiento térmico, correlacionando la co-precipitación con las propiedades mecánicas.
- Analizar la susceptibilidad a la corrosión mediante un ensayo de velocidad de deformación lenta asociado a la evolución de la microestructura y de las propiedades mecánicas.



# Índice general

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introducción</b>                                    | <b>1</b>  |
| 1.1. Aceros Microaleados . . . . .                        | 1         |
| 1.2. Efecto de elementos aleantes . . . . .               | 3         |
| 1.2.1. Inclusiones . . . . .                              | 4         |
| 1.3. Solubilidad . . . . .                                | 5         |
| 1.4. Precipitación por solución sólida . . . . .          | 7         |
| 1.5. Tratamientos Termomecánicos . . . . .                | 8         |
| 1.6. Laminación controlada . . . . .                      | 10        |
| 1.6.1. Recalentamiento. . . . .                           | 10        |
| 1.6.2. Laminación en caliente. . . . .                    | 11        |
| 1.6.3. Temperatura de recristalización. . . . .           | 11        |
| 1.6.4. Laminación a baja temperatura. . . . .             | 12        |
| 1.6.5. Enfriamiento controlado. . . . .                   | 13        |
| 1.7. Revenido . . . . .                                   | 13        |
| 1.8. Propiedades mecánicas . . . . .                      | 17        |
| 1.9. Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos . . . . . | 18        |
| <b>2. Marco Experimental</b>                              | <b>19</b> |
| 2.1. Selección de materiales . . . . .                    | 21        |
| 2.2. Análisis químico . . . . .                           | 22        |
| 2.3. Corte y maquinado . . . . .                          | 22        |
| 2.4. Tratamiento térmico . . . . .                        | 23        |
| 2.5. Caracterización mecánica . . . . .                   | 23        |
| 2.5.1. Ensayo de tensión . . . . .                        | 23        |
| 2.5.2. Microdureza . . . . .                              | 24        |
| 2.5.3. Ensayos de SSRT . . . . .                          | 25        |
| 2.6. Caracterización microestructural . . . . .           | 26        |
| 2.6.1. Microscopía Óptica . . . . .                       | 26        |

|           |                                                                                                             |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6.2.    | Medición de tamaño de grano . . . . .                                                                       | 27        |
| 2.6.3.    | Microscopia electrónica de barrido . . . . .                                                                | 28        |
| 2.6.4.    | Microscopia electrónica de Transmisión . . . . .                                                            | 28        |
| <b>3.</b> | <b>Resultados y Análisis</b>                                                                                | <b>30</b> |
| 3.1.      | Análisis químico . . . . .                                                                                  | 30        |
| 3.1.1.    | Composición química del acero X52A . . . . .                                                                | 30        |
| 3.1.2.    | Composición química del acero X52B . . . . .                                                                | 31        |
| 3.1.3.    | Composición química del acero X52C . . . . .                                                                | 32        |
| 3.2.      | Caracterización microestructural mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido . . . . . | 33        |
| 3.2.1.    | Caracterización microestructural mediante microscopio óptico para los tres aceros . . . . .                 | 33        |
| 3.2.2.    | Acero X52A . . . . .                                                                                        | 34        |
| 3.2.3.    | Acero X52B . . . . .                                                                                        | 35        |
| 3.2.4.    | Acero X52C . . . . .                                                                                        | 36        |
| 3.3.      | Caracterización microestructural mediante microscopio electrónico de transmisión                            | 38        |
| 3.3.1.    | Acero X52A . . . . .                                                                                        | 38        |
| 3.3.2.    | Acero X52B . . . . .                                                                                        | 39        |
| 3.3.3.    | Acero X52C . . . . .                                                                                        | 39        |
| 3.4.      | Caracterización mecánica mediante ensayos de tensión y microdureza . . . . .                                | 40        |
| 3.5.      | Caracterización mediante ensayo de deformación lenta con y sin medio corrosivo                              | 41        |
| 3.6.      | Caracterización de fractura e inclusiones . . . . .                                                         | 44        |
| 3.6.1.    | Acero X52A . . . . .                                                                                        | 44        |
| 3.6.2.    | Acero X52B . . . . .                                                                                        | 45        |
| 3.6.3.    | Acero X52C . . . . .                                                                                        | 46        |
| 3.6.4.    | Caracterización microestructural mediante MEB . . . . .                                                     | 48        |
| 3.6.5.    | Caracterización microestructural mediante MET . . . . .                                                     | 55        |
| 3.6.6.    | Caracterización mecánica . . . . .                                                                          | 62        |
| 3.6.7.    | Caracterización mecánica por SSRT . . . . .                                                                 | 69        |
| 3.6.8.    | Caracterización Fractográfica . . . . .                                                                     | 75        |
| <b>4.</b> | <b>Discusión de los Resultados</b>                                                                          | <b>80</b> |
| <b>5.</b> | <b>Conclusiones</b>                                                                                         | <b>84</b> |

# Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Productos de solubilidad de carburos y nitruros, en austenita y ferrita, en función de la temperatura.[1] . . . . .                                                                                                                                            | 7  |
| 1.2. Tratamiento termomecánico de clase I[4] . . . . .                                                                                                                                                                                                              | 8  |
| 1.3. Tratamiento termomecánico de clase II[4] . . . . .                                                                                                                                                                                                             | 9  |
| 1.4. Tratamiento termomecánico de clase III[4] . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 9  |
| 1.5. Etapas del laminado controlado . . . . .                                                                                                                                                                                                                       | 10 |
| 2.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental. . . . .                                                                                                                                                                                                         | 20 |
| 2.2. Tratamientos termomecánicos de los acero estudiados. . . . .                                                                                                                                                                                                   | 21 |
| 2.3. Ejemplo de cortes con respecto al sentido de trabajado mecánico, en este caso es una tubería sin costura 1) Corte longitudinal 2) Corte transversal[5]. . . . .                                                                                                | 22 |
| 2.4. Probeta de la Norma ASTM E 8M-04 [6]. . . . .                                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| 2.5. Ensayo de tensión unidireccional. . . . .                                                                                                                                                                                                                      | 24 |
| 2.6. Probeta de ensayo de SSRT, según la Norma <i>ASTM E 8M – 04</i> [7]. . . . .                                                                                                                                                                                   | 25 |
| 2.7. Diagrama de la probeta usada en el ensayo de SSTR. . . . .                                                                                                                                                                                                     | 25 |
| 2.8. Diagrama del montaje de la muestra. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 27 |
| 2.9. Método para obtener el promedio de tamaño de grano . . . . .                                                                                                                                                                                                   | 27 |
| 3.1. Fotomicrografías en microscopio óptico, atacadas con Nital 3% a 200X, a) X52A, b)X52B, c)X52C. . . . .                                                                                                                                                         | 34 |
| 3.2. Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3% (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X. . . . . | 35 |
| 3.3. Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3% (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X. . . . . | 36 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4. Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3 % (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X. . . . . | 37 |
| 3.5. Fotomicrografías del acero X52A en MET, (a) y (b) Campo claro . . . . .                                                                                                                                                                                         | 38 |
| 3.6. Fotomicrografías del acero X52B en MET, (a) y (b) Campo claro . . . . .                                                                                                                                                                                         | 39 |
| 3.7. Fotomicrografías del acero X52C en MET, (a) y (b) Campo claro . . . . .                                                                                                                                                                                         | 40 |
| 3.8. Caracterización de la fractura del acero X52A: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB . . . . .                                                                                     | 45 |
| 3.9. Caracterización de la fractura del acero X52B: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB . . . . .                                                                                     | 46 |
| 3.10. Caracterización de la fractura del acero X52C: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB . . . . .                                                                                    | 47 |
| 3.11. Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3 % en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                          | 49 |
| 3.12. Fase en la matriz del acero X52A a)Micrografía a 7500X, b)Espectro EDS. . . . .                                                                                                                                                                                | 49 |
| 3.13. Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3 % en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                           | 50 |
| 3.14. Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3 % en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                          | 51 |
| 3.15. Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3 % en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                           | 52 |
| 3.16. Fotomicrografías del acero X52C atacadas con Nital 3 % en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                          | 53 |
| 3.17. Fotomicrografías del acero X52C atacadas con Nital 3 % en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h. . . . .                                                                                                                           | 54 |
| 3.18. Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h. . . . .                                                                                                                             | 56 |
| 3.19. Réplica y campo claro. . . . .                                                                                                                                                                                                                                 | 57 |
| 3.20. Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h. . . . .                                                                                                                             | 58 |
| 3.21. Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h. . . . .                                                                                                                             | 59 |

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.22. Réplica con película de carbón para el acero X52C, en condiciones de llegada. . .                                                 | 60 |
| 3.23. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52A. . . . . | 62 |
| 3.24. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52A. . . . .  | 63 |
| 3.25. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52B. . . . . | 65 |
| 3.26. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52B. . . . .  | 66 |
| 3.27. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52C. . . . . | 67 |
| 3.28. Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52C. . . . .  | 68 |
| 3.29. $\sigma_{max}(MPa)$ con respecto al tiempo de pos-tratamiento de los acero X52(A, B y C), a)longitudinal b)transversal. . . . .   | 69 |
| 3.30. Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52A.                                                   | 71 |
| 3.31. Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52B.                                                   | 73 |
| 3.32. Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52C.                                                   | 74 |
| 3.33. Evolución de la fractura, a) llegada al aire, b) llegada en medio corrosivo y c) 10 h de pos-tratamiento. . . . .                 | 75 |
| 3.34. Evolución de la fractura, a) llegada en medio corrosivo, b) 10 h de pos-tratamiento y c) 20 h de pos-tratamiento. . . . .         | 76 |
| 3.35. Evolución de la fractura, a) llegada al aire, b) llegada en medio corrosivo y c) 10 h de pos-tratamiento. . . . .                 | 77 |
| 3.36. Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52B sección transversal. . . . .                              | 77 |
| 3.37. Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52C sección longitudinal. . . . .                             | 78 |
| 3.38. Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52C sección transversal. . . . .                              | 79 |

# Índice de tablas

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Efectos de elementos aleantes[1, 8, 3, 2, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 15, 17] . . . . .                               | 3  |
| 2.1. Medidas de la norma ASTM E 8M-04 [6]. . . . .                                                                            | 23 |
| 2.2. Relación de medidas en un tamaño menor al estándar dadas por la Norma <i>ASTM E 8M – 04</i> [7]. . . . .                 | 25 |
| 3.1. Composición química en porcentaje peso del acero X52A . . . . .                                                          | 30 |
| 3.2. Composición química en porcentaje peso del acero X52B . . . . .                                                          | 31 |
| 3.3. Composición química en porcentaje peso del acero X52C . . . . .                                                          | 32 |
| 3.4. Resumen de la composición química en porcentaje en peso del acero X52 (A, B y C). . . . .                                | 32 |
| 3.5. Acero X52A resultados de ensayos de tensión y microdureza . . . . .                                                      | 40 |
| 3.6. Acero X52B resultados de ensayos de tensión y microdureza . . . . .                                                      | 41 |
| 3.7. Acero X52C resultados de ensayos de tensión y microdureza . . . . .                                                      | 41 |
| 3.8. Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52A . . . . .  | 42 |
| 3.9. Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52B . . . . .  | 43 |
| 3.10. Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52C . . . . . | 43 |
| 3.11. Caracterización de precipitados por medio de patrones de difracción de área selecta. . . . .                            | 61 |
| 3.12. Acero X52A en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos . . . . .                                       | 63 |
| 3.13. Acero X52A en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos. . . . .                                         | 64 |
| 3.14. Acero X52B en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos. . . . .                                        | 65 |
| 3.15. Acero X52B en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos. . . . .                                         | 66 |
| 3.16. Acero X52C en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos. . . . .                                        | 67 |
| 3.17. Acero X52C en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos. . . . .                                         | 68 |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.18. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52A en su sección longitudinal. . . . . | 70 |
| 3.19. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52A en su sección transversal. . . . .  | 70 |
| 3.20. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52B en su sección longitudinal. . . . . | 72 |
| 3.21. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52B en su sección transversal. . . . .  | 72 |
| 3.22. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52C en su sección longitudinal. . . . . | 73 |
| 3.23. Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52C en su sección transversal. . . . .  | 74 |

# Capítulo 1

## Introducción

A mediados de los 60's la microestructura disponible en los aceros era de dos formas, la primera que corresponde a los aceros con una composición química a base de C-Mn-Si, éstas en condiciones de laminado o normalizado poseían una microestructura ferrítico-perlítica con una resistencia a la tensión de alrededor 350Mpa. La segunda alternativa se encontraba en aceros de baja aleación, que con un tratamiento térmico se podía obtener una microestructura martensítica con un resistencia a la tensión alrededor de los 560MPa. Más tarde, éstas resistencias mecánicas no lograron satisfacer las exigencias en los cambios tecnológicos para la industria del transporte, energía y construcción, quienes demandaban propiedades mecánicas más altas a un costo rentable, con ello inicia la era y el desarrollo de los aceros microaleados.

### 1.1. Aceros Microaleados

El desarrollo en la producción de los aceros microaleados ha dado como resultado un excelente progreso en las propiedades mecánicas (adecuada combinación de ductilidad, tensión, formabilidad y soldabilidad), en conjunto con costos de producción relativamente bajos; el nombre de aceros microaleados en general se ha usado por igual para aceros de alta resistencia, como aceros HSLA (siglas en inglés)[18].

En la historia de los aceros HSLA (High Strength Low Alloy) se definieron en relación de sus rango de esfuerzos. Porter y Repas sugirieron el nombre de HSLA para aceros que sobrepasen los 275MPa de resistencia[19, 20]. Desafortunadamente ésta nomenclatura no es usada comúnmente en todos los aceros de baja aleación, aún cuando el nombre de HSLA delimita un gran rango de composiciones químicas y microestructuras resultado de varios tratamientos térmicos. Una definición mas específica fue reportada por la "AISI" [21]: "Los aceros HSLA, comprenden un grupo de aceros con una composición química especialmente desarrollada para alcanzar altas



propiedades mecánicas, y en algunos de estos aceros, alcanzan una alta resistencia a la corrosión atmosférica que no es posible obtener con los aceros comunes. Los aceros HSLA son producidos comúnmente, haciendo hincapié en los requerimientos de las propiedades mecánicas y no en los límites de la composición química”. La mejor resistencia a la corrosión está vinculada con el hecho de que los aceros contienen Cu como aleante, por ejemplo los “Weathering Steels”, mejorando la resistencia a la corrosión y además incrementando a la resistencia mecánica por efecto de la precipitación[22].

Posteriormente el término de Aceros Microaleados es introducido por primera vez, alrededor de 1962 por Noren que presentó la siguiente definición[18]: “¿Que es un acero microaleado?, es el acero, que en su composición básica es la de un acero de baja aleación estructural, en muchos casos un acero al manganeso o cualquier otro acero de baja aleación, al que se le ha adicionado una pequeña cantidad de un elemento aleante, este elemento aleante tiene una muy fuerte y muchas veces un marcado efecto sobre las propiedades mecánicas. La cantidad de microaleantes es de 1-2 %. Un menor contenido que en los casos de elementos de aleación convencionales. Ejemplo de los elementos microaleantes mencionados por este autor además de Ni, V y Ti, son el Al y B. ” Por esta definición, existe una diferencia entre los aceros HSLA y los aceros microaleados. Por consiguiente, en nuestros días la terminología HSLA tiende a englobar a los aceros microaleados, donde originalmente o sin tratamiento térmico obtienen una microestructura ferrítico-perlítica, y en su composición química contienen como máximo 0.1 % en peso de elementos microaleantes [23].

Considerando lo anterior, la industria planteó nuevos requerimientos y exigencias en relación a las propiedades mecánicas de los aceros, lo cual implicó desarrollos industriales que han coadyuvado a cambios en las composiciones químicas. A partir de esto se adoptan las terminologías de refinación de grano, laminación controlada y cada una de ellas conducentes al desarrollo de los tratamientos termomecánicos. La laminación controlada como hoy la conocemos se inicia poco después del desarrollo de los aceros microaleados, que como consecuencia de este proceso se logró un refinamiento de la microestructura; ayudando a incrementar la resistencia y tenacidad de los aceros[24].

De forma paralela a la investigación de los procesos termomecánicos de aceros microaleados, otros grupos se enfocan en el estudio de elementos microaleantes y combinaciones de los mismos, alcanzando niveles de resistencia de 450MPa. Estos trabajos, se desarrollaron adicionando microaleantes en aceros de muy bajo C con granos finos de bainita o ferrita. Posteriormente estas investigaciones encontraron que el Ti y V presentaban un comportamiento similar al retardar la recristalización, pero el efecto es considerablemente más bajo al comparar la cantidad adicionada en relación a la necesaria de Nb[25].

## 1.2. Efecto de elementos aleantes

Los aceros microaleados poseen elementos aleantes como parte de su composición química, que no son usuales en los aceros al C. Estos elementos pueden ser elementos aleantes y/o microaleantes por sus niveles de concentración; pueden encontrarse formando compuestos como carburos, nitruros, oxido, sulfuro (inclusión), intermetálicos o solución solida. La interacción de estos elementos aleantes con la matriz del acero, el C y N, dan como resultado cambios en propiedades mecánicas, químicas y físicas de estos aceros[11]. Ha continuación se resaltan las principales características de los elementos microaleantes (Nb, V y Ti), así como también elementos no microaleantes que se utilizan en este tipo de aceros (tabla 1.1).

| Efecto                     | Ti | Nb | V | Al | Mn | Mo | Cu | Cr | Ni |
|----------------------------|----|----|---|----|----|----|----|----|----|
| Forma nitruros             | ✓  | ✓  | ✓ | ✓  |    |    |    |    |    |
| Forma carburos             | ✓  | ✓  | ✓ |    | ✓  | ✓  |    | ✓  |    |
| Forma carbo-nitruros       | ✓  | ✓  | ✓ |    |    |    |    |    |    |
| Refinadores de grano       | ✓  | ✓  | ✓ | ✓  | ✓  | ✓  |    |    |    |
| Resistencia a la corrosión |    |    |   | ✓  |    | ✓  | ✓  | ✓  |    |
| Soldabilidad               |    |    |   |    |    |    | ✓  |    | ✓  |
| Formador de inclusiones    | ✓  |    |   | ✓  | ✓  |    |    |    |    |

Tabla 1.1: Efectos de elementos aleantes[1, 8, 3, 2, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 15, 17]

A continuación se resalta de manera integrada el efecto de los elementos de aleación que por lo general acompañan a los elementos microaleantes. Estos elementos de aleación tales como Mn y Mo pueden producir principalmente tres efectos. Uno es aumentar la resistencia del acero por solución solida, otro es refinar el grano por la transformación  $\alpha/\gamma$ , y por último modificar la transformación microestructural. En general el ultimo efecto es el más importante en el aumento de la resistencia.

El Al retarda la velocidad de recristalización dinámica; pero los mejores resultados se han manifestado cuando se añade en conjunto con el Nb, obteniéndose un comportamiento similar a aceros microaleados que contienen Mo y V. La competencia entre el Al y el Nb por el N a altas temperaturas puede cambiar la cantidad de precipitación de Nb en austenita, produciendo un mayor potencial de precipitación en ferrita. También, se encuentra formando óxidos en inclusiones[13, 14, 26, 27].

La microestructura dominante en aceros microaleados producida por la laminación controlada es la ferrita poligonal-acicular, donde la disminución del contenido de C, permite obtener una perlita fina y/o bainita. La variación en la composición química de un elemento de estos, puede provocar cambios microestructurales y efectos en la resistencia, por ejemplo, el Mo provoca un mayor efecto en el reforzamiento entre los elementos de aleación de los aceros microaleados.

Por otro lado, el Mn y Cr tienen un cierto factor significativo de refuerzo. No obstante, el Cr y Ni también presentan un menor efecto en este sentido. Mediante la adición simultánea de dos o tres elementos como los anteriores, siempre genera un efecto sinérgico de refuerzo, lo cual quiere decir que una combinación de Cu y Ni en cantidades de 0.15 % en peso, puede endurecer por solución sólida, teniendo un mejor efecto que adicionados por separado.

El Mo, Mn y Ni tienden a disminuir la temperatura de transformación  $A_3$ , modificando la temperatura de refinamiento de grano y su microestructura. El Mn incrementa la solubilidad de carburos de Nb y V en austenita, induciendo una precipitación fina durante la transformación a ferrita, también causando un efecto de endurecimiento secundario[28]. El aumento del Mn por arriba de 1.6 % en peso con un contenido de C menor a 0.06 % en peso, provoca una transición microestructural desde una perlita relativamente fina a una de cierta acicularidad, la cual consiste en una mezcla de ferrita y cementita. La resistencia de esta estructura acicular de ferrita, depende principalmente de la fracción en volumen de bainita con alta densidad de dislocaciones, por esto es que se asocia con una disminución en la temperatura de transición austenita-ferrita en el acero. Por esta razón la resistencia en un acero con ferrita acicular depende considerablemente del contenido de C, Mn y Mo. Los efectos del Cu, Ni y Cr son complementarios. El Ni en combinación con Cr y Mo aumenta de forma considerable el endurecimiento, la resistencia al impacto y fatiga. Su presencia en solución sólida en la fase ferrítica la refuerza y aumenta su tenacidad[15, 29].

### 1.2.1. Inclusiones

Por otro lado, se ha reportado que la fractura inicia en cavidades y/o huecos de segundas fases. En estos aceros, éstas partículas de segunda fase son: carburos, nitruros, sulfuros, oxialuminosilicatos (inclusiones). Así, el efecto del comportamiento dúctil depende de manera considerable de la fracción en volumen, morfología y distribución de estas fases. Las inclusiones juegan un papel importante no solo en servicio, sino también en el control de la microestructura, formabilidad y tenacidad de los aceros. Algunos tipos de inclusiones poseen cierto grado de formabilidad, que pueden propiciar sitios para que se induzca grietas. También llegan a actuar como sitios de nucleación en la transformación de austenita a ferrita[3, 30]. Las inclusiones no metálicas se han dividido principalmente en 5 categorías por su comportamiento a la deformación plástica[31]:

- $Al_2O_3$ : Estas surgen durante la desoxidación de acero. Son frágiles y prácticamente indeformables.
- Espinodales, tipo óxidos  $AO - B_2O_3$ : Son indeformables en el rango de temperatura

ambiente a 1200 °C, aunque a veces pueden ser deformadas por arriba de esta temperatura.

- Silicatos de Ca, Mn, Fe y Al en varias composiciones: Son frágiles a temperatura ambiente, se vuelven más deformables conforme aumenta su temperatura. La formabilidad aumenta conforme disminuye el punto de fusión de los silicatos.
- $FeO$ ,  $MnO$  y  $(FeMn)O$ : Son plásticas a temperatura ambiente, pero gradualmente pierden esta plasticidad por arriba de los 400 °C.
- $MnS$ : Es el tipo clásico de inclusiones deformables. Aumentan su deformabilidad conforme disminuye la temperatura. Dependiendo de su mecanismo de formación existen de 3 tipos: Tipo I que son globulares, y se forman solo cuando hay oxígeno presente en la fundición. Tipo II, de forma eutectoide (interdendríticos), se encuentran en aceros tratados con fuertes desoxidantes. Tipo III, partículas angulares al azar.

Las inclusiones del tipo I y III de  $MnS$ , tienden a deformarse de forma elíptica durante el laminado, propiciando la baja de tenacidad y ductilidad en la dirección transversal del trabajado mecánico[30].

### 1.3. Solubilidad

El efecto del reforzamiento de la matriz metálica con la adición de microaleantes, se produce mediante una fina dispersión de partículas precipitadas, o por el refinamiento de grano, o por combinación de los dos mecanismos. A medida que la austenita ( $\gamma$ ) alcance una refinación antes de su transformación y mantenga y posea partículas sin disolver, que precipitan a temperaturas por debajo de la línea de solvus, ocasionará un mayor y mejor refinamiento en el tamaño de grano de la ferrita[1].

Considerando la adición de elementos aleantes por un lado, tenemos a los que no compiten en la formación de  $Fe_3C$  (tales como el Ni, Si y Mn), y básicamente no alteran la microestructura después de la transformación ferrítica. El Mn no forma carburos, pero puede encontrarse disuelto principalmente en  $Fe_3C$ . Por otro lado, los elementos aleantes formadores de carburos que a concentraciones por abajo de < 0,1 % en peso son capaces de remplazar al  $Fe_3C$  con sus productos correspondientes (como Mo, Cr y W).

La tendencia a formar carburos y nitruros esta relacionada en términos de los enlaces. Cottrell explicó las tendencias de estabilidad, estructura cristalina y estequiometría de carburos en base al enlace químico. Refiriéndose a la afinidad por el C, que incrementa de izquierda a derecha, en los elementos siguientes: Mn, Cr, W, Mo, V, Ti, Nb, Ta. Un aspecto importante

es que todos los formadores de carburos también son formadores de nitruros y por lo tanto formadores de carbo-nitruros, en presencia de Fe y algunos otros elementos. No obstante, en presencia de formadores de nitruros (tales como Ti y Al), pueden formar una fase separada de nitruro. La afinidad por el N decrece de izquierda a derecha en la siguiente secuencia Al, Ti, Mo, Cr, V y Ni[32].

Considerando la reacción de elementos microaleantes(M) con elementos intersticiales(X), disueltos en austenita, formaran una nueva fase(MX) a una temperatura determinada, como los carburos (MC), donde el metal sacrifica cuatro electrones para formar el enlace con el C. Por ejemplo, el Ti con valencia 4 reacciona con el C formando el TiC. Pero en el caso del V con un estado de oxidación de 2, formara un tipo enlace entre el V a V y de otro tipo entre el C a V, donde mutuamente estos enlaces se repelen, esto reduce la estabilidad de VC comparado con el TiC[32, 1].

En el orden que se entienda la influencia del C, distribuido uniformemente dentro de la red cristalina en solución sólida de forma intersticial, y su cambios de solubilidad de la fase  $\alpha$  y  $\gamma$  por efecto de los elementos aleantes, que cambian la posición de las líneas de transformación eutectoide (estabilizadores de la fase  $\alpha$  o  $\gamma$ ). Se puede entender los factores que controlan la disolución o precipitación de varios carburos y nitruros. El estudio de la formación de carburos y nitruros, muestran que son mucho menos solubles en austenita que en cementita. En la figura. 1.1, se muestra los productos de solubilidad de algunos carburos y nitruros como función de la temperatura, de la cual podemos obtener deducciones importantes[1, 3].

Con respecto a los MC (carburos) y los MN (nitruros) en austenita, son mas estables los nitruros que sus correspondientes carburos. La diferencia más significativa de las solubilidades, se encuentran entre el TiN y VC, mientras entre el carburo y nitruro de Nb muestran una pequeña diferencia. Los límites de solubilidad del Ti y Nb estan alrededor de 0.25 % en peso, por arriba de esta cantidad forman un exceso de carburos, que no pueden ser disueltos en austenita a altas temperaturas de solubilización. El límite del V esta al rededor de 1-2 % en peso, con lo que respecta al Mo esta por arriba del 5 %wt, y el Cr presenta un nivel de solubilización muy por arriba de los elementos antes mencionados.

Las solubilidades individuales de los carburos y nitruros de los elementos microaleantes dan una idea del uso práctico de ellos; por ejemplo: el V puede ser usado en aceros normalizados o con alto contenido de carbono, por la elevada solubilidad del VC. Mientras que el Ti funciona como un agente refinador de grano a altas temperaturas, por su alta estabilidad del TiN a temperaturas de la fase  $\gamma$ [1, 33].

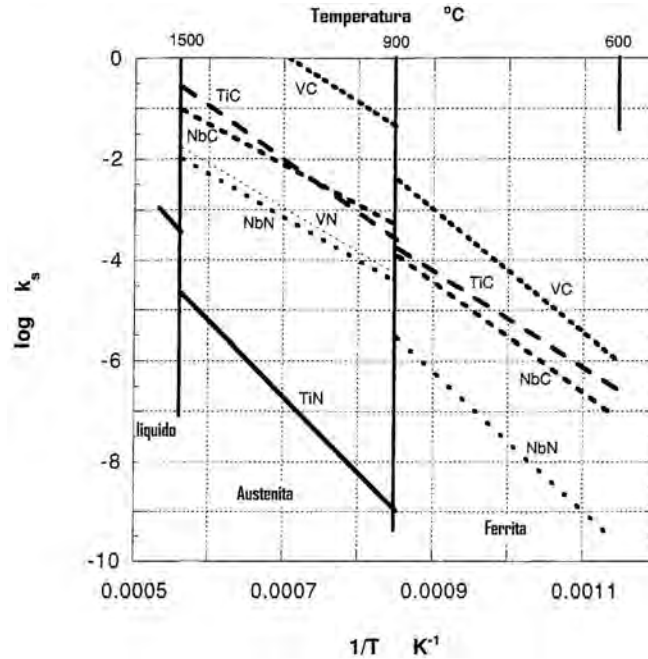


Figura 1.1: Productos de solubilidad de carburos y nitruros, en austenita y ferrita, en función de la temperatura.[1]

## 1.4. Precipitación por solución sólida

La naturaleza del reforzamiento por solución sólida es incrementar la resistencia a la deformación de la red cristalina. La teorías de endurecimiento por solución sólida son complejas; de manera general se entiende, que la resistencia aumenta por la interacción de las dislocaciones con átomos sustitucionales e intersticiales, dando uno de los mecanismos más eficientes de reforzamiento. Los microaleantes sustitucionales proporcionan una distorsión hidrostática en la red cristalina e interaccionan con las dislocaciones de borde; los átomos intersticiales provocan una distorsión asimétrica y de corte, que a su vez, pueden interaccionar con dislocaciones de borde y tornillo[1, 34, 35].

La precipitación de carburos, nitruros o carbo-nitruros, pueden llevarse acabo en las diferentes etapas del proceso de fabricación de los aceros microaleados y se pueden englobar de manera general en tres grupos:

- Tipo I.- Precipitación formada en fase líquida y durante o después de la solidificación, en la interfase líquido-sólido. Esta precipitación es muy estable, los precipitados de gran tamaño tienen una gran influencia en la recristalización de austenita, mientras los más pequeños retardan el crecimiento en  $\gamma$  (austenita) durante el recalentamiento o durante un proceso de soldadura[36, 37, 38].
- Tipo II.- Precipitación que se obtiene en  $\gamma$  después o durante la deformación plástica

en caliente, en el momento que la temperatura va disminuyendo. Estos precipitados son inducidos por deformación y pueden retardar la recristalización de  $\gamma$ . A consecuencia de este tipo de precipitación se obtiene principalmente el refinamiento de grano en aceros microaleados[39, 40].

- Tipo III.- Precipitación que se lleva a cabo durante o después de la transformación de la fase  $\gamma$ , nucleando en la interfase  $\gamma/\alpha$  y en  $\gamma$ . A través de esta transformación normalmente obtenemos el endurecimiento por precipitación en ferrítica, observada como una fina dispersión de partículas[41].

## 1.5. Tratamientos Termomecánicos

El desarrollo en la composición química de los aceros microaleados, con elementos microaleantes, en conjunto con los procesos termomecánicos, se ha logrado mejores combinaciones de propiedades de resistencia y tenacidad, todo a través de su control microestructural. Los procesos o tratamientos termomecánicos se refieren a la combinación entre un tratamiento térmico, una deformación plástica y un proceso de transformación de fase, dentro un simple proceso de deformación en caliente. Todo esto, conlleva un control de morfología, tamaño de grano de la austenita y por consecuencia tamaño de las fases subsecuentes[42, 43, 44]. Los tratamientos termomecánicos se han clasificado en tres grandes categorías:

**Clase I** La deformación es completa antes de la transformación de la austenita (fig.1.2).

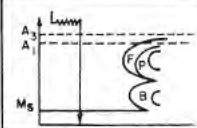
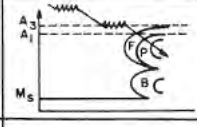
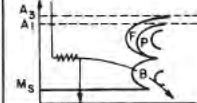
| Temperatura de deformación y fase del metal                                   | Nombre                    | Esquema de tratamiento                                                               | Tratamiento adecuado para aceros |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Antes de la transformación de austenita por arriba de $A_3$ austenita estable | (a)<br>HTMT               |  | Aceros de alta o baja aleación   |
|                                                                               | (b)<br>Rolado controlado  |  | Acero estructural                |
| Por de bajo de $A_3$ austenita metaestable                                    | (c)<br>LTMT<br>ausforming |  | Acero de alta o baja aleación    |

Figura 1.2: Tratamiento termomecánico de clase I[4]

**Clase II** La deformación ocurre durante la transformación de austenita (fig.1.3).

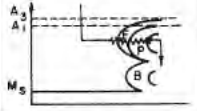
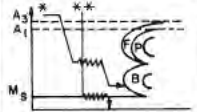
| Temperatura de deformación y fase del metal                | Nombre                            | Esquema de tratamiento                                                             | Tratamiento adecuado para aceros      |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Durante la transformación de austenita entre $A_1$ y $M_s$ | (d)<br>Isoforming                 |  | Aceros perlíticos laminados           |
| Cerca de $M_s$ austenita y martensita                      | (e)<br>Tratamiento de aceros TRIP |  | Aceros inoxidables o semi-inoxidables |

Figura 1.3: Tratamiento termomecánico de clase II[4]

**Clase III** La deformación ocurre después de la transformación de austenita (fig.1.4).

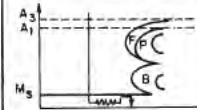
| Temperatura de deformación y fase del metal | Nombre              | Esquema de tratamiento                                                              | Tratamiento adecuado para aceros |
|---------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Después de la transformación de austenita   | (f)<br>marstraining |  | Aceros martensíticos             |

Figura 1.4: Tratamiento termomecánico de clase III[4]

Un claro dominio en la evolución de austenita durante los tratamientos termomecánicos, es un requisito indispensable en la producción de acero para obtener los requerimientos de sus aplicaciones finales. El control en la evolución microestructural, empieza, al elegir la temperatura de inicio del tratamiento termomecánico, seguido del porcentaje de deformación plástica (números de pasos de laminación), empleadas para modificar la microestructura original por una recristalización continua, posteriormente un enfriamiento controlado o acelerado[23]. Todas estas etapas determinas a través de la cinética y termodinámica de solución y precipitación de los carbo-nitruros, siendo estos muy sensibles a los cambios de su composición química, a la microestructura inicial y a las condiciones de procesamiento. Así, hoy en día, el proceso de fabricación está bien controlado, teniendo un alto índice de reproducibilidad[45].



## 1.6. Laminación controlada

La operación de laminado generalmente comprende dos estados, una laminación en caliente (inicial) y otro final a temperaturas relativamente bajas, que comprenden una serie de pasos de deformación continua, al terminar estas etapas, el acero se puede enfriar al aire o con ayuda de aspersores de agua[23]. El procedimiento de la laminación controlada involucra 5 pasos esenciales, (1) Recalentamiento, (2) Laminado en alta temperatura, (3) Temperatura de recrystalización, (4) Laminado a baja temperatura y (5) Enfriamiento controlado, como se muestra en la figura 1.5.

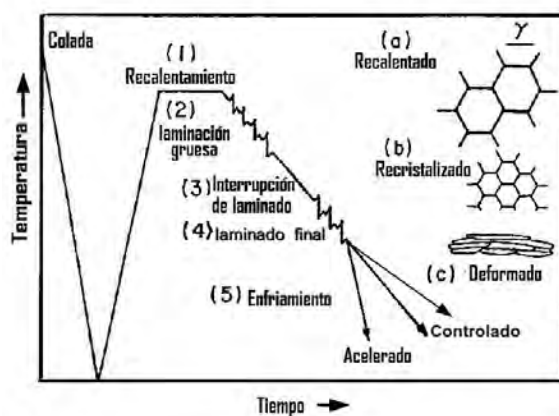


Figura 1.5: Etapas del laminado controlado

### 1.6.1. Recalentamiento.

Toda la evolución de la fase austenítica que ocurre en el proceso termomecánico depende de la disolución de carburos, nitruros o carbo-nitruros complejos, durante el recalentamiento, antes del laminado en caliente. Por ejemplo, cuando tenemos presencia de NbC o VC, donde el V es más soluble que el Nb, el V se puede disolver completamente a temperaturas de recalentamiento bajas, mientras la solubilidad del Nb puede ser afectada por la cantidad de C y la temperatura de recalentamiento. Por consiguiente, se busca que las fases precipitadas sean disueltas completamente en el recalentamiento, para que más tarde precipiten en la transformación a ferrita en una fase fina[46, 47, 48].

Un factor a tomar en cuenta, es la relación del producto de la solubilidad, que puede ser usada para predecir la formación de precipitados y la composición química de austenita en función de la composición del acero y la temperatura. Además, esta relación permite calcular la fuerza motriz termodinámica para la precipitación de carbo-nitruros, a varias temperaturas de laminado controlado, de forma similar, para controlar la cantidad de elementos microaleantes

disueltos en el recalentamiento, que influirán en el tamaño de austenita[49].

El control del tamaño de grano de austenita durante el recalentamiento, está dado, por las fases que no se disuelven en este paso, anclando los límites de grano. La adición de pequeñas cantidades de Ti, retardan el crecimiento de la austenita al formar partículas finas de TiN durante la colada, junto con esto, algunas inclusiones no metálicas ayudan a este proceso, por ejemplo, óxidos y sulfuros. El recalentamiento consiste en calentar la barra (o tocho) de acero, hasta llegar al rango entre 1100 y 1250 °C de temperatura (región austenítica), para inmediatamente dar inicio al proceso de laminado controlado[50, 51].

### 1.6.2. Laminación en caliente.

Por lo general se inicia con una serie de pasos a muy alta temperatura, directamente después del recalentamiento, esta deformación va seguida de una rápida recrystalización y crecimiento de grano. Cuando el proceso se conforma en combinación de una deformación y recrystalización sucesiva, el crecimiento de austenita es inhibido produciendo un refinamiento del tamaño de grano y una microestructura de austenita uniforme[52, 53].

El primer mecanismo de refinamiento de grano durante la deformación en caliente se llama, *recrystalización dinámica*. El proceso es claramente influenciado por la temperatura y el grado de deformación durante cada paso de laminado. Dentro de cada paso de deformación encontramos un segundo mecanismo de refinamiento de grano, llamado *recrystalización estática*, produciéndose relativamente rápido a altas temperaturas y puede darse lentamente a bajas temperaturas[33]. Aún cuando podemos obtener tamaños de granos finos a consecuencia del laminado controlado, con la adición de elementos microaleantes, se logra mejorar los resultados, producto de un retraso sustancial de la recrystalización durante los últimos pasos de laminado. Y como consecuencia se genera una morfología de granos aplanados de austenita[54].

### 1.6.3. Temperatura de recrystalización.

Los cambios microestructurales obtenidos durante los pasos de laminado en caliente, debidos a la recrystalización dinámica son termodinámicamente inestables. La temperatura de recrystalización está implícitamente relacionado a la modificación realizada por un mecanismo de recrystalización estática en el intervalo de laminado en caliente y el laminado final. Todo esto juega un papel importante en los cambios microestructurales que determinan las propiedades y microestructura final[55].

La recristalización estática se manifiesta con pequeñas deformaciones, provocando un disminución de la cantidad de dislocaciones, que a su vez, provoca una ligera pérdida de resistencia a la fluencia. En el caso de la recristalización estática, la recristalización aparece después de la deformación, ahí es donde, aparece el periodo de incubación. Este proceso sigue el mismo mecanismo que presentan los materiales trabajados en frío. La velocidad de recristalización incrementa con la deformación, presentando una homogénea y localizada distribución de la nucleación de granos, teniendo lugar en la unión triple de granos y en los límites de los granos deformados. En menor medida tenemos presencia de nucleación de forma intergranular [56, 57].

En esta etapa, al igual que en la etapa de recristalización dinámica, los elementos microaleantes (V, Ti, Nb) definen el tiempo para que tengan lugar estos mecanismos. Esto se debe a el efecto retardante en la recristalización de  $\gamma$ , y al anclaje de los límites de grano por precipitación de carburos, nitruros y carbo-nitruros [58].

Los factores que controlan la recristalización estática son: 1) La energía almacenada por la deformación; de forma que incrementa el área de límite de grano, subgranos y dislocaciones, aporta proporcionalmente la fuerza motriz para la recristalización y aumentan su velocidad. 2) La temperatura, el estado de nucleación y crecimiento son procesos activados térmicamente, que al incrementar la temperatura se incrementa la velocidad de acuerdo a la relación de Arrhenius. 3) la energía almacenada que surge directamente de la deformación, pero la generación de velocidad surge del balance entre el trabajado de endurecimiento y el proceso de relajación durante el periodo de deformación. 4) Por último, el efecto del tamaño de grano anterior, éste tiene una influencia importante en el proceso y el tamaño de grano recristalizado [33, 1].

#### **1.6.4. Laminación a baja temperatura.**

Esta corresponde a la deformación plástica del acero microaleado fuera del rango de temperaturas de recristalización, por debajo de  $A_{r3}$ . El efecto de la deformación en la austenita sin recristalizar, se observa en la eficiencia para nuclear ferrita durante la transformación. Incrementando el área de límites de grano de austenita por la deformación, pero la ferrita solo nuclea en las bandas de deformación dentro los granos de austenita. Kizasu encontró que la densidad de bandas de deformación son independientes de la temperatura, velocidad de deformación y el tamaño anterior de austenita y solo depende de la deformación por debajo de la temperatura de recristalización [59], ocasionando la ruptura y formación de placas de austenita sin recristalizar. De esta manera, las condiciones del laminado final difieren para una placa o barra, donde la microestructura final depende de la cinética de recristalización y precipitación [33].

Así, las condiciones de la fase austenítica tienen gran importancia, ya que de ello depende la cantidad de sitios de nucleación durante las subsecuentes transformaciones (como podría ser la transformación de ferrita). Los sitios de nucleación son propiciados por defectos de la estructura, como, los límites de grano, subgranos, bandas de deformación, etc.[60].

### 1.6.5. Enfriamiento controlado.

Es evidente que el efecto de la temperatura de transformación y la velocidad de enfriamiento, provocan un marcado efecto en la transformación microestructural. Generando un excelente refinamiento de grano, con granos uniformes y una fina precipitación durante y después de la transformación a ferrita.

Además, el enfriamiento acelerado modifica la transformación microestructural, reemplazando la perlita por una mayor fracción de volumen de bainita dispersa, además de producir precipitados finos y más efectivos. Todos estos factores mejoran la resistencia de los aceros[45].

## 1.7. Revenido

Después del temple por lo general los aceros quedan muy duros y frágiles para usarlos en servicio. El tratamiento térmico de revenido consiste en calentar el acero por debajo de la temperatura crítica inferior  $A_1$ , para enfriarlo en un medio que puede ser aire, aceite o agua, según la composición química del acero, con el propósito de modificar los efectos del temple, restando resistencia y dureza, eliminando esfuerzos residuales e incrementando generalmente la tenacidad. Durante el proceso de revenido se manifiestan distintas etapas que involucran la redistribución de átomos de carbono, precipitación de carburos finos, coherentes, descomposición de austenita retenida, crecimiento y esferoidizado de cementita (asociado a una recuperación y recristalización de la matriz), y a la precipitación de carburos, en presencia de fuertes formadores de carburos[61].

En el revenido se observan cuatro etapas principales:

- Una primera etapa a bajas temperaturas, donde ocurre la descomposición de la martensita saturada, sufre pérdidas de C y precipita un carburo de hierro  $\epsilon$  en un sistema hexagonal, diferente a la cementita, en los límites de la austenita transformada de la martensita a una cúbica, en un rango de 100 a 250 °C.
- La segunda etapa entre los 200 a 300 °C, se representa la transformación de austenita retenida a bainita, que a su vez, a altas temperaturas forma cementita y ferrita.

- La tercera etapa tiene lugar en el rango de los 250 a 350 °C y se refiere a la transformación de los productos de la primera etapa. El carburo de Fe- $\epsilon$  se transforma a cementita, precipitando en los límites de la martensita, para disolverse a altas temperaturas mientras las agujas martensíticas se embastecen (o engruesan).
- Una cuarta etapa por arriba de 350 °C, que corresponde al engrosamiento y esferoidizado de cementita. En aceros de alta aleación se lleva a cabo la precipitación de compuestos intermetálicos y formación de carburos, dando lugar al mecanismo conocido como endurecimiento secundario[62, 63].

Por efecto del revenido, los aceros presentan generalmente una contracción debido a la transformación de la austenita residual, que es influenciada por la cantidad de carbono y elementos aleantes. Otra modificación importante, se debe a la descomposición de la martensita. La austenita al ser enfriada después de un temple, normalizado o recocido cambia de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras a una cúbica centrada en el cuerpo, dependiendo de la velocidad de enfriamiento, mientras la martensita siempre conserva su red cristalina tetragonal centrada en el cuerpo. Los cambios microestructurales durante el revenido influyen en las propiedades mecánicas, en relación directa a la temperatura y tiempo de tratamiento.[64].

Elementos como Cr, Mo, W, V, Nb y Ti, incrementan la dureza de la martensita con el revenido. El V tiene un gran efecto, presumiblemente debido a la formación de los carburos,  $V_4C_3$  o  $VC$ , que reemplazan a los de cementita a relativamente altas temperaturas, manteniendo una dispersión fina. El Nb y Ti, presentan una mejor resistencia que el V, a temperaturas en el rango de 500 a 650 °C[65]. El fortalecimiento en la bainita en sistemas ferrosos, es afectada por el tamaño de grano, cantidad de elementos intersticial y sustitucional en solución, subestructuras (dislocaciones y maclas) y precipitados.

## **Esferoidizado**

Este tratamiento es usualmente seleccionado para mejorar el conformado en frío. El método simple de esferoidizado, se alcanza usando un recocido prolongado, esto es, una estancia prolongada a temperaturas justo por debajo o por encima de  $A_1$ . Conforme se aumenta el tiempo de permanencia a esta temperatura, se forman partículas más grandes y globulares a expensas de las partículas pequeñas. La globulización, implica un mecanismo lento y normalmente requiere tiempos largos (entre 20 y 40 horas)[61].

La temperatura de transformación tiene un efecto importante sobre el resultado final. Conforme es más cercana a la temperatura de transformación  $A_1$ , tenemos partículas más blandas y gruesas. Si la temperatura está más alejada de  $A_1$ , obtenemos estructuras finas, laminares y

duras. Para aceros aleados, la temperatura de esferoidización puede ser calculada de acuerdo a la formula empírica[61, 66]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 705 + 20(\%Si - \%Mn + \%Cr - \%Mo - \%Ni + \%W) + 100\%V \quad (1.1)$$

La velocidad de esferoidización aumenta cuando existe un trabajado en frío previo, aumentando rápidamente cuando la microestructura previa es bainita y se maximiza al tratarse de martensita. Cuando la microestructura previa es perlita se llegan a producir grandes carburos globulares[61, 66]. El mecanismo de esferoidizado de perlita activado por la temperatura (calentamiento de la microestructura) por debajo de  $A_1$ , induce la fractura de las láminas de cementita en pequeñas partículas, formación y subsecuente disolución del esferoidizado, y finalmente el crecimiento de partículas debido a la reducción de la energía interfacial[67].

### Endurecimiento secundario

Los cambios de fase en sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a su nucleación, crecimiento y a los cambios de composición química. Como es el caso de la reacción de precipitación,  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ , donde  $\alpha'$  es una solución sólida sobresaturada que requiere de una nucleación y crecimiento que induce cambios en la composición química.

Cuando los aceros contienen la cantidad suficiente de elementos formadores de carburos a temperaturas por debajo de  $538^{\circ}\text{C}$ , la reacción preferencial en el proceso de revenido permite la formación de  $(Fe, M)_3C$  partículas complejas del tipo de cementita, donde M denota cualquier elemento sustitucional del  $Fe$ . Sin embargo, cuando la temperatura excede los  $538^{\circ}\text{C}$ , la activación de la difusión de elementos sustitucionales (tales como, Mo, W, V, Nb, Ti y Cr) es mayor que los intersticiales; dando como resultado una apreciable cantidad de precipitación de los carburos más estables (como  $V_4C_3$ ). Esta precipitación que da lugar a una fina dispersión de carburos, en el rango de  $500$  a  $650^{\circ}\text{C}$ , es denominado como la quinta etapa del revenido, generando un marcado incremento de dureza y tenacidad. Esta forma de precipitación se denomina como *endurecimiento secundario*. La efectividad del tratamiento de endurecimiento aumenta conforme añadimos elementos aleantes como Mo, W, V, Nb y Ti[3, 68].

### Nucleación y crecimiento de carburos

Hay tres caminos para la formación de carburos[63, 3].

- Por nucleación en situ. La nucleación de los carburos se manifiesta en la intercara  $Fe_3C$  y  $\gamma$ , donde crece por difusión del C, a través de  $Fe_3C$  adyacente, hasta que la partícula

de  $Fe_3C$  desaparezca.

- Por nucleación dentro de la matriz de  $\gamma$ , en dislocaciones ya presentes en la martensita, y un subsecuente crecimiento conforme desaparece la  $Fe_3C$ .
- Por nucleación en límites de grano de austenita, en límites de las agujas de martensita y en límites de grano de la ferrita recientemente formada por coalescencia o recristalización. El crecimiento es por el reemplazamiento de los carburos inestables.

En lo que comprende a aceros aleados, por ejemplo, los aceros para herramienta al ser recocidos, la matriz está constituida de ferrita y carburos principalmente. La naturaleza de los carburos dependerá de la composición química de los aceros. A continuación se mencionan algunas de sus características[69, 11]:

- $M_3C$ , es un carburo ortorrómbico del tipo de la cementita, M puede ser Fe, Mn, o Cr con un cambio menor de W, Mo, o V. Estos tienen aplicaciones en aceros para trabajado en frío y caliente.
- $M_7C_3$ , son carburos del tipo hexagonal, presentes en aceros aleados con Cr principalmente. Estos resisten la disolución a altas temperaturas, son duros y resistentes a la abrasión.
- $M_{23}C_6$ , pertenecen al tipo *fcc*, presentes en aceros aleados con Cr donde puede ser sustituido por W o Mo.
- $M_6C$ , carburos del tipo *fcc*, carburos ricos en W, Mo y alguna cantidad de Cr, V y Co. Estos se encuentran en aceros aleados y tiene una gran resistencia a la abrasión.
- $MC$ , al igual que los dos últimos pertenece al tipo de los carburos *fcc*. Estos carburos son ricos en vanadio.

Se han reportado análisis de la morfología de los precipitados formados durante la colada continua después de un proceso de recalentamiento a 1250 °C, clasificando varios tipos de precipitados. Precipitados de forma cúbica de unos 45-75nm los del tipo (Ti,Nb)N y otros de forma esférica o irregulares de unos 20-45nm correspondientes a (Ti,Nb,V)C o (Nb,V)C[8, 70]. Por otra parte, se reporta que los precipitados en forma de cubos de 100-300nm son del tipo (Ti,Nb)C,N, los ricos en Nb van de 30 a 150nm y que nuclean en los precipitados ricos de Ti o en límites de grano, y otros precipitados muy finos menores de 5nm pertenecen a NbC[71].

## 1.8. Propiedades mecánicas

Es bien conocido que la composición química y el proceso termomecánico dictan la microestructura de los aceros microaleados, que a consecuencia de las imperfecciones en la red cristalina, provocan cambios en las propiedades mecánicas de estos aceros. Así por ejemplo, las propiedades de tenacidad, ductilidad y la formabilidad dependen de las características microestructurales obtenidas. Para lo cual se requiere definir el efecto cuantitativo de estas características microestructurales a través de los ensayos mecánicos[1, 72, 73] .

Esencialmente en los aceros microaleados no todo el C y N está combinado en carburos, nitruros o carbo-nitruros. Por lo cual, el acero puede llegar a endurecer por un proceso de envejecimiento, debido a la interacción del C y N libres, en conjunto con las dislocaciones y vacancias. La interacción dinámica de los átomos intersticiales y las dislocaciones/vacancias provocan un aumento en la resistencia a la tracción, disminuyendo la ductilidad, aunado a un incremento de endurecimiento por deformación y la presencia de discontinuidad en las curvas esfuerzo-deformación. Se ha reportado que esta velocidad de envejecimiento en aceros de bajo C depende de la cantidad de estos dos elementos en solución sólida[74, 75]. Estos cambios pueden ser en un momento perjudiciales y hasta desastrosos[76, 77]..

Los aceros al bajo C con adiciones de Mn, Ni, Cr y Mo a temperatura, promueven el endurecimiento y la formación de martensita-bainita. Así mismo, modifican la cantidad de ferrita y perlita, así como la cantidad de soluto en la matriz del acero, obteniendo un reforzamiento del acero, hasta cierto punto. El uso de elementos microaleantes en aceros, tales como el V, Nb y Ti, en pequeñas cantidades en aceros al bajo C, además de producir endurecimiento por precipitación y refinamiento del tamaño de grano, mejora la interacción dinámica de átomos intersticiales y dislocaciones, incrementado el endurecimiento, la resistencia a la tracción, tenacidad y disminuyendo la ductilidad[74, 1].

Si a uno de estos aceros se somete a un tratamiento de revenido posterior a la etapa de enfriamiento del termomecánico, se produce un engrosamiento y crecimiento de fases precipitadas, el resultado es una reducción de partículas por unidad de área. Esto implica que el acero puede no solo tener una gran cantidad de precipitados grandes, sino también, un bajo contenido de átomos intersticiales, obteniendo mayor movilidad de dislocaciones dando como resultado una baja en la dureza[74, 78].

Por otro lado, se ha reportado la tendencia a presentar fenómenos de co-precipitación en tratamientos térmicos posteriores al proceso de fabricación, por debajo de la temperatura de transformación  $A_3$  ( $\alpha/\gamma$ ), este es el caso de la co-precipitación del NbC, que mejoran de forma significativa la resistencia mecánicas. Pero si es expuesto a tratamientos térmicos prolongados, tiende a disminuir la resistencia a la tracción, por un efecto de crecimiento-coalescencia de partículas de NbC, con pérdida de coherencia con la matriz [79, 80].



Se reporta que en este tipo de tratamiento el V incrementa la temperatura de revenido sobre los 500 °C, generando un efecto similar de aumento de dureza por un endurecimiento posterior a temperaturas de alrededor de 600 °C. Sin embargo, a tiempos largos del tratamiento térmico posterior, las propiedades mecánicas tienden a decaer[81]. Otro elemento a considerar por su efecto en las propiedades mecánicas de algunos tipos de acero microaleado es el Cu. La precipitación se manifiesta a bajos contenidos (0.4-0.6), puede llegar a formar precipitados coherentes y coplanares con la matriz ferrítica. Se ha reportado que los precipitados de Cu aumentan la resistencia mecánica de estos aceros[82].

## 1.9. Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos

SCC (Stress corrosion cracking) en ingeniería de materiales es un término usado para describir fallas en servicio de propagación lenta, a una velocidad  $10^{-6}m/s$  a  $10^{-9}m/s$ . El esfuerzo necesario para producir SCC regularmente es menor al valor de resistencia máxima a la tensión. La naturaleza de las cargas puede ser de compresión o tensión. Al final los esfuerzos residuales son los causantes del mecanismo de falla. Por otro lado, se pueden presentar grietas intergranulares o trasgranulares, embebidas usualmente en un medio acuoso o húmedo.

La secuencia en que se desarrolla este mecanismo está dividido en tres partes principales. Inicio de la fractura (primer estado de propagación), un segundo estado de propagación conocido como etapa estable y un tercer estado que se conoce como propagación final o falla final. Distinguir entre cada una de ellas es difícil, por que la transición se realiza de forma continua, ya que hacer una división es algo arbitraria. Experimentalmente existen tres ensayos para evaluar la fractura inducida por corrosión bajo esfuerzos, tal y como se muestra a continuación[83]:

- Ensayo a deformación constante: Usualmente se usa para varios niveles de deformación fija, donde se mide el tiempo a la falla. Determinando el máximo esfuerzo que se puede aplicar para evitar la falla por SCC, el intervalo de tiempo de inspección y la influencia de cambios por lo general en probetas lisas (o no pre-agrietadas).
- Ensayo a carga constante: Utiliza probetas lisas o pre-agrietadas, se realiza a carga constante, a través de pesos muerto, o a través de anillos de deflexión.
- Ensayo con carga dinámica: Esta se lleva a cabo a velocidad constante, o pruebas a velocidad lenta, por ejemplo SSRT (ensayo a velocidad de deformación lenta). En ambas la carga es aplicada en forma creciente y constante.

# Capítulo 2

## Marco Experimental

El presente capítulo se describe los diversos pasos seguidos durante el proceso experimental, especificando cada una de las etapas y las diversas técnicas usadas en la evaluación y caracterización de los aceros utilizados. En la figura 2.1 se muestra en forma de un diagrama de flujo el resumen de los pasos realizados durante el procedimiento experimental

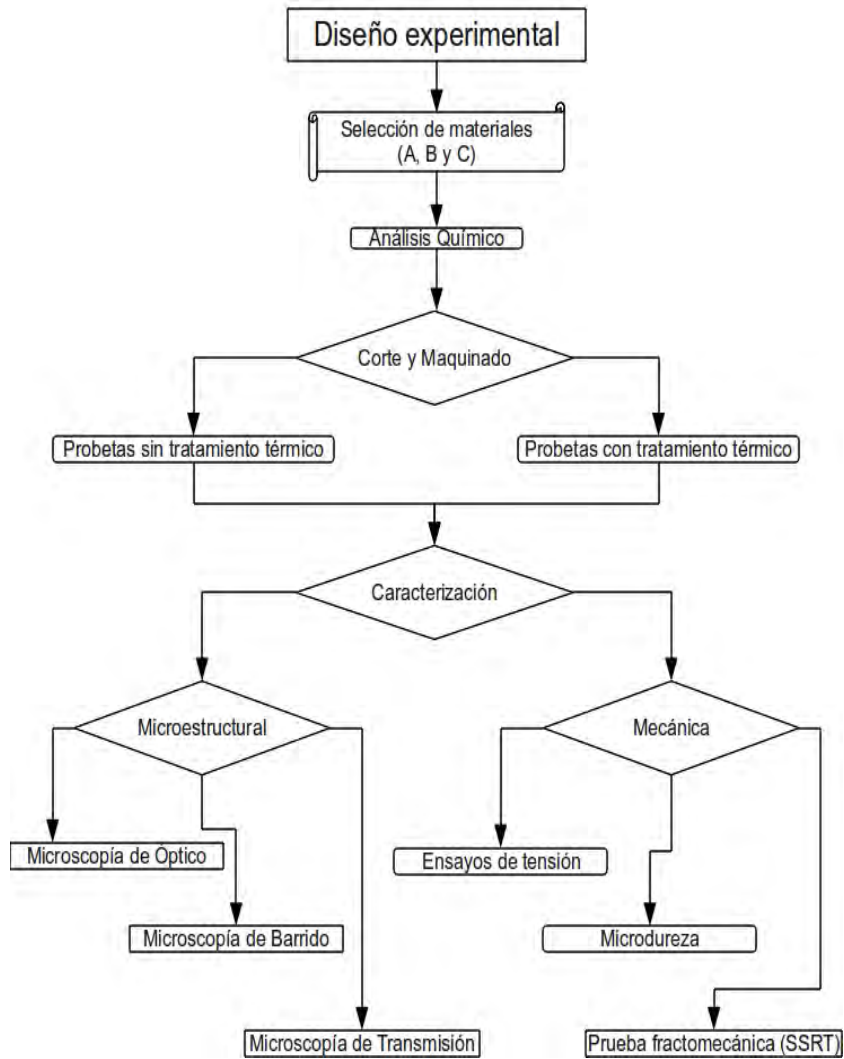


Figura 2.1: Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

En el presente trabajo se establecieron las siguientes variables experimentales:

1. Tres distintos tipos de aceros microaleados grado API X52 (A, B y C) cada uno de diferente origen.
2. Diferencias de propiedades mecánicas entre el sentido longitudinal (L) y transversal (T) con respecto a la dirección del trabajo mecánico.
3. Tiempos de permanencia en la mufla a temperatura fija del pos-tratamiento térmico.

Fijadas las variables experimentales se realizó la metodología descrita, en el diagrama de flujo (fig. 2.1). Iniciando con la determinación de la composición química, seguido de la realización del pos-tratamiento térmico, posteriormente la caracterización de las propiedades mecánicas (ensayos de tensión, microdureza y fractomecánicas) y finalizando en la caracterización microestructural (microscopía óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión).

## 2.1. Selección de materiales

En la clasificación de los aceros grado API (American Petroleum Institute) encontramos diferentes tipos de aceros, entre ellos los API X52, que a su vez presentan diferencias en composición química y microestructural. Estos aceros son considerados microaleados, por su composición química[23], sin embargo, en la clasificación realizada por la API se basa en sus propiedades mecánicas[1, 5].

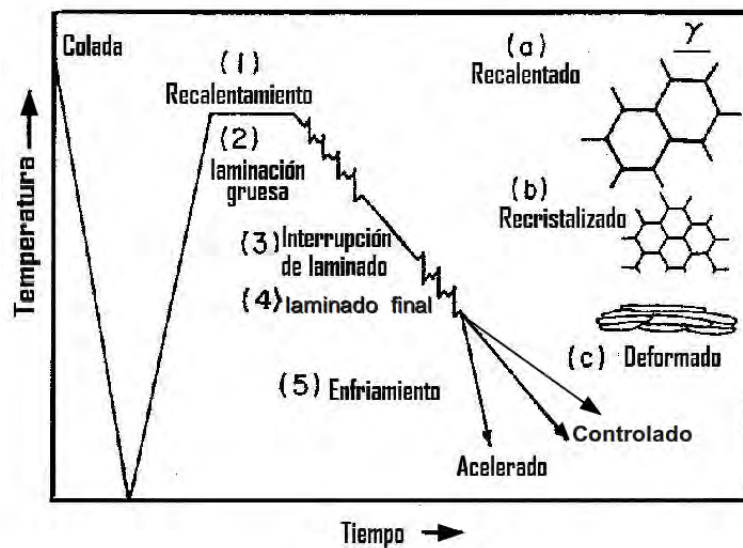


Figura 2.2: Tratamientos termomecánicos de los acero estudiados.

Por lo que, con el propósito de caracterizar el efecto del pos-tratamiento térmico en ésta clase de aceros, se seleccionaron una serie aceros microaleados grado API X52 diferentes[84, 85]. Éstas diferencias radican en base a el procesamiento termomecánico de fabricación. Los aceros (X52A y X52B) son expuestos a enfriamientos lentos después de la deformación en caliente, y el acero API X52C se expuso a un enfriamiento acelerado al finalizar el ciclo termomecánico (fig. 2.2).

## 2.2. Análisis químico

Se realizó mediante un espectrómetro de chispa modelo *ESPECTRO M – 8* de la marca *Analytical Instrumen*, se analizaron y obtuvieron las composiciones químicas promedio de los aceros API X52 (A,B y C). Las probetas se obtuvieron cortando porciones de la placa de acero con superficie de  $2 \times 3\text{cm}$ , removiendo los óxidos mediante un desbaste con lija de carburo de silicio del número 80. Posteriormente, se utiliza acetona con la intención de dejar una superficie limpia de grasas y polvo, esto con el fin de mejorar la conductividad del material al momento de realizar el análisis.

## 2.3. Corte y maquinado

Se cortaron placas en sentido longitudinal (L) y transversal (T) con respecto al sentido de laminación del tratamiento termomecánico en la producción de estos aceros, como lo muestra la figura 2.3.

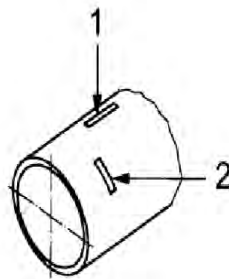


Figura 2.3: Ejemplo de cortes con respecto al sentido de trabajado mecánico, en este caso es una tubería sin costura 1) Corte longitudinal 2) Corte transversal[5].

De estas placas obtenidas, se maquinaron probetas para ensayos de tensión, siguiendo la Norma ASTM E 8M-04 (ver figura 2.4 y tabla 2.1).

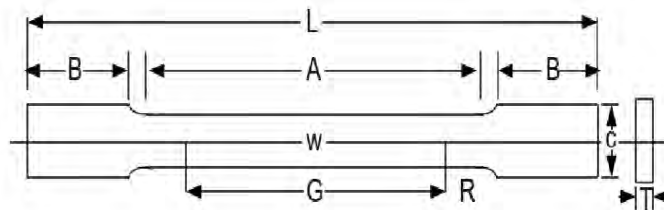


Figura 2.4: Probeta de la Norma ASTM E 8M-04 [6].

|                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| Dimensiones                          | mm           |
| $G$ Longitud                         | 25           |
| $W$ Ancho                            | 6            |
| $T$ Espesor                          | del material |
| $R$ Radio de la placa                | 6            |
| $L$ Longitud total                   | 100          |
| $A$ Longitud de la sección reducida  | 32           |
| $B$ Longitud de la sección de agarre | 32           |
| $C$ Ancho de la sección de agarre    | 10           |

Tabla 2.1: Medidas de la norma ASTM E 8M-04 [6].

Por cada tipo de acero se cortaron seis piezas con una superficie de  $2 \times 3 \text{ cm}$  aproximadamente, a partir de las cuales se elaboraron las probetas para la técnica metalográfica en el microscopio óptico o microscopio electrónico de barrido, los ensayos de microdureza y la técnica microscopía electrónica de transmisión, descritos más adelante en este capítulo.

## 2.4. Tratamiento térmico

Cortadas y maquinadas las series de seis probetas en ambos sentidos (longitudinal y transversal) con respecto a la dirección de trabajado termomecánico, para cada uno de los ensayos y las placas, se realizó el pos-tratamiento térmico en cinco de las seis probetas.

El tratamiento térmico se llevó a cabo recalentando al acero a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  utilizando un horno tipo mufla, marca *Sola Basic LINDBERG* 51894. La temperatura en la mufla durante el pos-tratamiento térmico se mantiene constante. Se emplearon tiempos de 3, 6, 8, 10 y 20 horas de permanencia en mufla, se enfriaron en agua con agitación. La sexta probeta de cada uno de los ensayos al igual que la placas, se utilizó como testigo para su caracterización en la condición de llegada de los aceros microaleados.

## 2.5. Caracterización mecánica

### 2.5.1. Ensayo de tensión

El ensayo de tensión consiste básicamente en medir la resistencia unidireccional de una probeta de tensión, mediante una cabeza móvil, que proporciona carga en forma constante y lenta, elongando la probeta hasta ruptura como muestra la figura 2.5. Con la ayuda del adquisidor de datos se registra la carga soportada por el material[86].

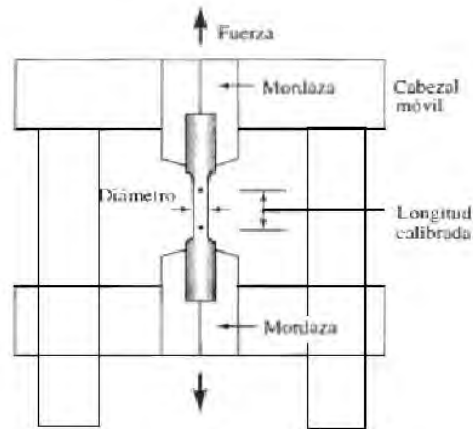


Figura 2.5: Ensayo de tensión unidireccional.

La literatura marca que en los materiales trabajados mecánicamente se debe obtener un promedio de su resistencia a la tensión, entre la tensión en sentido longitudinal y la del sentido transversal con respecto al trabajado mecánico como lo muestra la figura 2.3.

Los ensayos de tensión se desarrollaron en un equipo de ensayos de tensión marca *MTS* modelo 661,23B, siguiendo los lineamientos para este tipo de ensayos de la Norma *ASTM E 8M – 04*, determinando las propiedades mecánicas de: resistencia a la fluencia ( $\sigma_0(MPa)$ ), esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}(MPa)$ ), resistencia a la ruptura ( $\sigma_{rup}(MPa)$ ) por ciento de elongación (%E), y posteriormente comparar y evaluar cambios en las propiedades mecánicas respecto al tiempo del pos-tratamiento.

### 2.5.2. Microdureza

Al realizar este ensayo se cortaron probetas de  $1 \times 1cm$  aproximadamente, tanto en las condiciones de llegada como de las placas tratadas térmicamente. Antes de determinar la microdureza Vickers (HMV) de cada uno de los acero API, las superficies de cada probeta a ensayar fueron preparadas, tomando en cuenta el área afectada por el tamaño de la huella de la indentación de este ensayo.

La preparación consistió en un desbaste con lijas de carburo de silicio grado 120 a 800, con el propósito de tener siempre una superficie homogénea para realizar el ensayo. Homogeneizar las superficies entre cada uno de los aceros, reduce las variantes en las lecturas de la microdureza, y los errores de medición provocados por una superficie rugosa.

La evaluación de la microdureza Vickers, se realizó utilizando un microdurómetro modelo *HMV – 2 ASSY* de la marca *SHIMADZU*, utilizando una carga de  $0,5Kgf$  y un indentador de punta de diamante, realizando el ensayo a cada muestra al menos cinco veces para obtener un promedio.

### 2.5.3. Ensayos de SSRT

El ensayo SSRT (Slow Strain Rate Test), es un procedimiento desarrollado recientemente para acelerar el proceso de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, con el efecto de una carga unidireccional a una velocidad de deformación lenta, donde los datos obtenidos en este ensayo, se pueden aplicar a condiciones reales de servicio. Los estándares para el ensayo de SSRT están descritos en la Norma *ASTM G129*[87] y específicamente para el uso de procesos en yacimientos petrolíferos en la norma *NACE TM0198 – 98*[88].

Se maquinaron seis probetas de tensión(cilíndricas) con rosca en las cabezas de sujeción (fig. 2.6), para cada uno de los sentidos de laminación (L y T), las medidas usadas en las probetas corresponden a la relación número 4 de la Norma *ASTM E 8M – 04* (ver figura 2.7 y tabla 2.2). El ensayo se desarrolló en una maquina de SSRT a una velocidad de deformación de  $1,36 \times 10^{-6} s^{-1}$  velocidad tomada de la norma *ASTM G129*[87]. El ensayo en estas condiciones tardo un promedio de 3 o 4 días.



Figura 2.6: Probeta de ensayo de SSRT, según la Norma *ASTM E 8M – 04* [7].

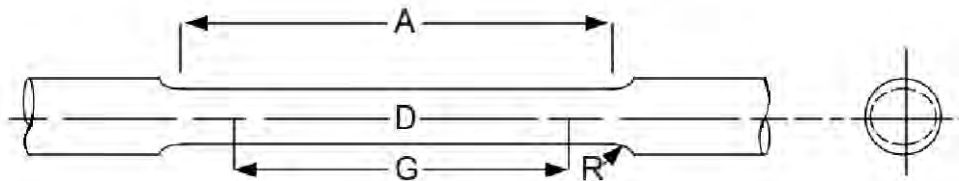


Figura 2.7: Diagrama de la probeta usada en el ensayo de SSTR.

| Dimensines                                    | mm             |
|-----------------------------------------------|----------------|
| <i>G</i> Longitud                             | $20.0 \pm 0.1$ |
| <i>D</i> Diametro                             | $4.0 \pm 0.1$  |
| <i>R</i> Radio, min                           | 4              |
| <i>A</i> Longitud de la sección reducida, min | 20             |

Tabla 2.2: Relación de medidas en un tamaño menor al estándar dadas por la Norma *ASTM E 8M – 04* [7].



La solución corrosiva que se usó para simular el ambiente corrosivo al que está expuesto en servicio estos aceros (que se usa para transporte de gas amargo), está compuesto por:

- Un litro de agua destilada.
- 30g de cloruro de sodio.
- 5ml de ácido acético.

Durante el ensayo SSRT se inyecta una dosis moderada de gas de dióxido de carbono  $CO_2$  por medio de una manguera flexible en la solución.

## 2.6. Caracterización microestructural

De los procesos metalúrgicos y en general del punto de vista de la metalurgia física, para entender el comportamiento de los aceros debemos entender la microestructura y las propiedades mecánicas de los aceros, en relación a los procesos metalúrgicos y la evolución de la microestructura. Tomando en cuenta la relación directa entre las propiedades mecánicas y la microestructura[33].

### 2.6.1. Microscopia Óptica

La técnica de microscopia óptica, es un herramienta relevante en el estudio de microestructuras. Se basa en la reflexión de un haz de luz en el espectro visible, sobre una superficie plana, que apoyado con una serie de lentes convencionales llamadas objetivos que proyectan la imagen, permiten examinar las micro o macro estructuras. En esta microscopía no se alcanza, en términos prácticos, magnificaciones superiores a 1000X. La caracterización a través del microscopio óptico puede revelar límites de grano, fases, distribución de inclusiones, evidencia de deformación mecánica.

No obstante, hay que poner un especial cuidado en la preparación de la muestra, para una adecuada interpretación y reproducibilidad, esto se alcanza usando una técnica metalográfica. Se cortaron muestras de  $1 \times 1cm$  aproximadamente de los aceros, después se efectuó el montaje en baquelita, seguido posteriormente con el desbastado utilizando lijas grado 200, 360, 400 y 600 (ver fig 2.8), concluyendo con un pulido grueso y fino usando alumina del 0.1obteniendo así una superficie a espejo[89]. Concluida la preparación metalográfica, las piezas con superficie espejo se atacaron con Nital 3%, revelando la microestructura del material.



Figura 2.8: Diagrama del montaje de la muestra.

Para la caracterización de microscopía óptica se utilizó un microscopio metalográfico marca *Olympus pmg-3*, acoplado a un software *Image-Pro Plus* como analizador de imágenes.

### 2.6.2. Medición de tamaño de grano

Es bien conocida la importancia de la microestructura en las propiedades mecánicas, para lo cual estas especificaciones en los materiales coadyuvaron a establecer un control cuantitativo específico en sus microestructuras. Ésta a su vez, dio origen a realizar un control cuantitativo de la microestructura. Una de las medidas cuantitativas más comunes es la de evaluar el tamaño promedio de grano en metales y sus aleaciones, ésta se refiere a el número de granos por pulgada cuadrada a 100X. El método para la determinación del tamaño de grano se encuentra entre los recomendados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) [90, 91]:

**Método de Intersección:** En éste, el tamaño de grano se estima contando el número de granos interceptados en la micrografía por unas líneas rectas, esto se hace por lo menos en tres posiciones distintas para lograr un promedio razonable, como se muestra en la figura 2.9[90].

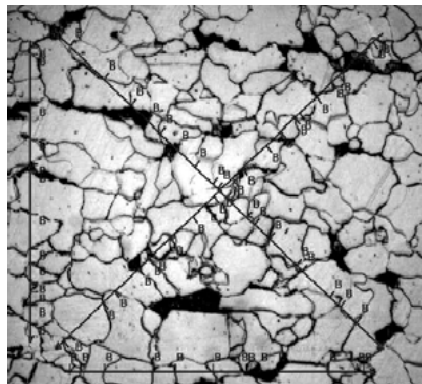


Figura 2.9: Método para obtener el promedio de tamaño de grano

### 2.6.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) es otra de las técnicas metalográficas empleadas en este trabajo. Se basa en hacer incidir a la superficie de la muestra un haz de electrones, que producen distintas señales entre los electrones excitados, los electrones excitados dan información necesaria para formar imágenes topográficas de la superficie de la muestra. Utilizando la mismas muestras usadas y preparadas para la técnica de microscopia óptica. La microscopia de barrido se realizó con un microscopio electrónico de barrido *JEOL 5900 – LV* equipado con un detector de microanálisis *EDS*, a una distancia de trabajo de  $10\text{cm}$  y  $20\text{kv}$  de voltaje.

### 2.6.4. Microscopia electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy), es una herramienta invaluable en la caracterización de materiales, la base de esta microscopia es emplear un haz de electrones que tiene una longitud de onda muy pequeña, para obtener mayor resolución. En la sección central del microscopio el haz de electrones interactúan con la muestra transmitiendo a través de ella, y los electrones resultantes son recolectados y centrados en un plano para construir imágenes con las magnificación deseadas[91, 11], aparte de dar otras señales con las que se puede obtener, por ejemplo, composición química.

A continuación se describen los pasos usados en la metodología de preparación de muestra:

1. Se secciona las muestras para obtener placas de aproximadamente  $1\text{mm}$  en espesor utilizando disco de diamante.
2. En seguida se desbastan mediante lijas de carburo de Si hasta obtener una laminilla con un espesor alrededor de los  $50 - 20\mu\text{m}$ .
3. Luego se seccionaron las laminillas mediante un cortador-punzón para obtener muestras redondas de  $3\text{mm}$  en diámetro.
4. Posteriormente se electropulen mediante un equipo modelo *Tenupol Strues3* usando una solución de ácido perclórico al 10% con metanol a una temperatura de alrededor de  $-20^\circ\text{C}$ .
5. Finalmente, se lavaron perfectamente con alcohol y acetona, con el propósito de eliminar los residuos de ácido evitando la corrosión del acero.

Las muestras así preparadas se analizaron mediante un microscopio electrónico de transmisión marca *JOEL-2000EX* a  $200KV$  equipado con un detector *EDS*. Se utilizaron las técnicas de campo claro y campo oscuro. Identificados los precipitados se realizó un análisis químico, para obtener su composición química cualitativa. Además se obtuvieron los correspondientes patrones de difracción

### **Réplica con película de carbón**

Con el objetivo de realizar un mejor análisis de los precipitados de la matriz del acero, se utilizó la técnica de replica con películas de carbón, realizando los pasos siguientes en la preparación de las muestras[92].

- Se preparo metalograficamente las muestras, tal cual está descrita en la sección 2.6.1.
- Una vez preparadas se efectuó un ligero ataque de la superficie con Nital 2 hasta tener la microestructura ligeramente visible.
- Posteriormente se depositó de una capa de carbón en la superficie preparada, mediante el uso de una evaporadora.
- En seguida se realizó un grabado de la película de *C*, dejando cuadros con área de  $3 \times 3mm$  aproximadamente.
- Luego se sumergieron las muestras en una solución a 10 % de ácido nítrico y metanol, con el propósito de separar la película de grafito.
- Una vez separadas las películas, mediante el uso de rejillas de Ni de  $3mm$  de diámetro, se capturó las películas.
- Por último, se lavaron las rejilla con agua y metanol, y se secaron.

Preparadas así las muestras, se observaron en el microscopio electrónico de transmisión, obteniendo de ella imágenes en campo claro, análisis químico de las fases precipitadas, y por último el patrón de difracción de dichas fases.

# Capítulo 3

## Resultados y Análisis

### *Caracterización de llegada*

#### 3.1. Análisis químico

En los aceros microaleados es de vital importancia considerar y determinar los niveles de concentración en que se encuentran los elementos microaleantes (Nb, Ti, y V principalmente). Estos son determinantes en la formación de los precipitados (carburos y nitruros, etc), pues estos intervienen en sus propiedades mecánicas.

A continuación se presentan y analizan los resultados obtenidos en cada una de las composiciones químicas de los aceros estudiados.

##### 3.1.1. Composición química del acero X52A

|        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C      | Si     | Mn     | P      | S      | Cr     | Mo     | Ni     |
| 0.0641 | 0.2389 | 1.068  | 0.0151 | 0.0026 | 0.0161 | 0.0364 | 0.0156 |
| Al     | Co     | Cu     | Nb     | Ti     | V      | Pb     | Fe     |
| 0.0129 | 0.0026 | 0.2517 | 0.0410 | 0.0086 | 0.0394 | 0.0051 | 98.2   |

Tabla 3.1: Composición química en porcentaje peso del acero X52A

La tabla 3.1, muestra la composición química obtenida en porcentaje peso del acero X52A. Este acero está microaleado con Nb Ti y V, posee un bajo contenido de C y el Mn (alrededor del 1%). La suma de los elementos microaleantes (Nb, Ti, V) es 0.0890, y de estos destaca la cantidad aportada de Nb (0.0410). Los productos de este elemento como por ejemplo NbN poseen una gran eficiencia como refinador de grano, son grandes retardantes de la recristalización

dinámica durante el enfriamiento y procesamiento termomecánico. Otro posible precipitado que se forma a partir del Nb, es el NbC, es de los compuestos que mas incrementan su resistencia [93] en estos aceros. Podemos observar que el Ti aporta una mínima cantidad, sin embargo, aún con esta baja concentración forma precipitados, por ejemplo el típico TiN, que se forma a altas temperaturas.

En este acero destaca la concentración de Cu, que si bien no es muy alta la concentración como para decir que se trata de un acero con altas concentraciones de Cu, como en los aceros microaleados *Weather Steels* diseñados para resistir la corrosión atmosférica; estos aceros traían un aporte importante de Cu, y se diseñaron en aquel tiempo para dar una mejor resistencia a la corrosión y soldabilidad[94]. Esta concentración es suficiente para formar una fase llamada  $\varepsilon - Cu$ , y se ha reportado que aumenta la resistencia de estos aceros[95]. La cantidad de V en el acero, es suficiente para poder formar precipitados, principalmente en los procesos termomecánicos en frío.

### 3.1.2. Composición química del acero X52B

|        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C      | Si     | Mn     | P      | S      | Cr     | Mo     | Ni     |
| 0.0740 | 0.2460 | 1.0870 | 0.0186 | 0.0036 | 0.0179 | 0.0368 | 0.0178 |
| Al     | Co     | Cu     | Nb     | Ti     | V      | Pb     | Fe     |
| 0.0241 | 0.0038 | 0.0138 | 0.0377 | 0.0038 | 0.0508 | 0.0050 | 98.4   |

Tabla 3.2: Composición química en porcentaje peso del acero X52B

En la tabla3.2 se muestra la composición química del acero X52B, en general, muestra una composición relativamente similar a la del acero X52A (tab. 3.1), siendo la plena diferencia el contenido de Cu. En este acero la cantidad de microalentes es del orden de 0.0995 % en peso siendo relativamente mayor, este acero contiene mayor cantidad de V. El V en procesos posteriores a su fabricación, tales como un tratamiento termomecánico combinado o tratamiento térmico, puede ejercer un papel importante en la modificación de las propiedades mecánicas. El acero contiene una mayor cantidad de Al que el acero anterior (tab. 3.1), y siendo que tiene una gran afinidad con el N, podría competir con el Ti en la formación de nitruros. Forma AlN que funciona como retardador de la recristalización dinámica[12].

En conjunto el AlN y el Ti precipitan a altas temperaturas, retardando el efecto de la precipitación del Nb en austenita, esta competencia por el N en la temperatura austenitica produce un mejor potencial de precipitación para el Nb(N, C) en la transformación ferritica[13, 14, 27]. Por otro lado, el Al puede favorecer la cantidad de inclusiones[3]. Este aleante muchas veces no

se adiciona sino proviene del tratamiento de acero en la olla, durante la desoxidación del acero.

### 3.1.3. Composición química del acero X52C

|        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C      | Si     | Mn     | P      | S      | Cr     | Mo     | Ni     |
| 0.0516 | 0.2381 | 0.8370 | 0.0136 | 0.0039 | 0.0301 | 0.0484 | 0.0442 |
| Al     | Co     | Cu     | Nb     | Ti     | V      | Pb     | Fe     |
| 0.0019 | 0.0066 | 0.1342 | —      | 0.0156 | 0.0327 | 0.0053 | 98.5   |

Tabla 3.3: Composición química en porcentaje peso del acero X52C

En la tabla 3.3, se observa la composición química de el acero X52C. Esté acero a diferencia de los anteriores solo contiene Ti y V (0.0483% en peso) como microaleantes. Con respecto a los aceros A y B, es el que posee menor carbono; por lo general los aceros de baja aleación, microaleados con Ti, V y Nb presentan una alta temperatura de crecimiento de grano durante el recalentamiento, una baja rapidez de crecimiento de grano después del laminado, una adecuada capacidad para un sobreenfriamiento y endurecimiento por precipitación en la ferrita[96, 52, 97].

El acero X52C contiene relativamente la mayor cantidad de Ni, que es uno de los elementos importantes para darle soldabilidad a estos aceros. Además de beneficiar la tenacidad (aumentándola), un exceso de Ni puede causar fragilidad a bajas temperaturas[98, 99]. La cantidad de Mo es suficiente para aumentar la resistencia a la corrosión.

De forma general, la tabla 3.4 muestra un resumen de la composición química en por ciento en peso, para los tres acero bajo estudio en este trabajo. Con el objetivo de tener más palpable las diferencias entre estos.

| Acero | C      | Mn     | Cr     | Mo     | Ni     | Cu     | Nb     | Ti     | V      |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| X52A  | 0.0641 | 1.0680 | 0.0161 | 0.0364 | 0.0156 | 0.2517 | 0.0410 | 0.0086 | 0.0394 |
| X52B  | 0.0740 | 1.0870 | 0.0179 | 0.0368 | 0.0178 | 0.0138 | 0.0377 | 0.0038 | 0.0508 |
| X52C  | 0.0516 | 0.8370 | 0.0301 | 0.0484 | 0.0442 | 0.1342 | —      | 0.0156 | 0.0327 |

Tabla 3.4: Resumen de la composición química en porcentaje en peso del acero X52 (A, B y C).

## **3.2. Caracterización microestructural mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido**

Cualquier cambio de la microestructura se refleja en variaciones de las propiedades mecánicas, la única excepción de esto es el módulo de elasticidad. Este módulo es básicamente controlado por fuerzas inter-atómicas, relacionadas a elementos sustitucionales y a su vez a los cambios de la composición química del acero. El esfuerzo de fluencia (deformación plástica) está relacionado al movimiento de dislocaciones, y es muy sensible al cambio de microestructura. Los cambios microestructurales en este sentido provienen de perturbaciones como cambios de soluto, tamaños de grano, morfología y distribución de una segunda fase.

### **3.2.1. Caracterización microestructural mediante microscopio óptico para los tres aceros**

En la siguiente sección se hace una caracterización de manera general mediante el microscopio óptico a bajos aumentos. Las fotomicrografías de las figuras 3.1(a) y 3.1(b), presentan una matriz bandeada, con regiones de ferrita y perlita, que pertenecen a los aceros X52A y acero X52B respectivamente. La orientación microestructural de estos dos aceros, está dada por efecto del trabajado mecánico en el proceso de producción.

De manera general, la microestructura del acero X52A presenta una mayor cantidad de ferrita dúplex, con regiones de perlita ligeramente mayor, en comparación al acero X52B. En lo que corresponde a la fotomicrografía del acero X52C (fig. 3.1(c)), observamos una microestructura formada de granos de ferrita orientados azarosamente y con cierta acicularidad. Desafortunadamente a estos aumentos no es posible apreciar a detalle esta microestructura.



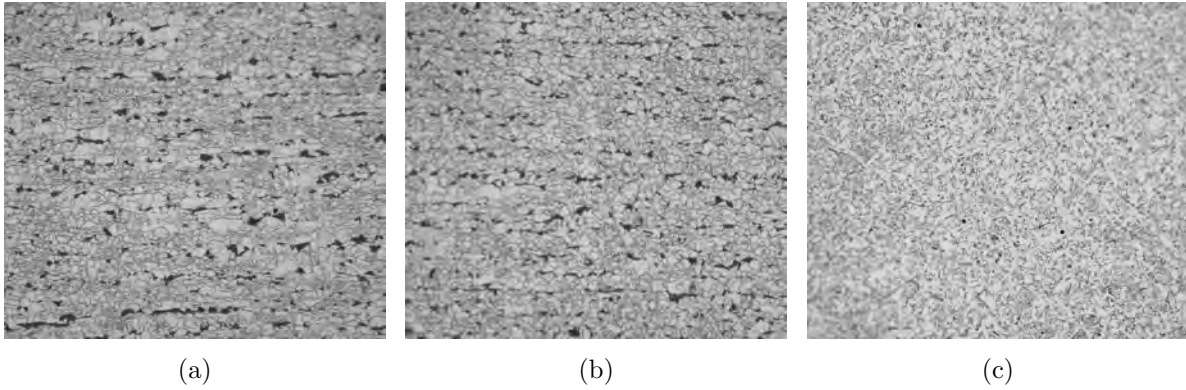


Figura 3.1: Fotomicrografías en microscopio óptico, atacadas con Nital 3% a 200X, a) X52A, b)X52B, c)X52C.

### 3.2.2. Acero X52A

La fotomicrografía del acero X52A vista a través del microscopio óptico en su sección longitudinal (fig. 3.2(a)), presenta una matriz ferrítico-perlitica, con granos de ferrita ligeramente deformados. Además, se observa una variación en los tamaños de granos ferríticos, los granos mas grandes tienen un tamaño aproximado de 17 a  $20\mu m$ , encontrando otros más pequeños con tamaños que oscilan en escasos 4 o  $5\mu m$ . Aunado a esto, se puede observar regiones de perlita en los límites grano de la ferrita, que está ligeramente bandeada en el sentido de trabajado mecánico.

En relación a la sección transversal del mismo acero (fig. 3.2(b)), se observa ferrita ligeramente equiaxiada, aún cuando no es muy evidente, se logra apreciar islas de perlita, entre los límites de ferrita poligonal. Se presentan estructuras de ferrita que es más acicular. La variación de tamaños en la ferrita es muy similar a las encontradas en la sección longitudinal.

En la figura 3.2(c), se muestra la microestructura con una matriz ferrítica-perlitica, pero es observada con microscopia electrónica de barrido, corresponde a la sección longitudinal del acero X52A, en este caso se realizó un sobreataque para revelar de mejor forma la microestructura en las fotomicrografías. Se aprecia la ferrita deformada en el sentido de trabajado mecánico (como lo muestra la flecha), mostrando una ferrita ligeramente equiaxiada con cierto bandeo y perlita en los límites de grano en dirección del sentido de la laminación. En la misma fotomicrografía, el recuadro resalta la posible presencia de precipitados, que por su forma, puede tratarse de un TiN[1], que fue desprendido por la preparación metalográfica.

La fotomicrografía de la figura 3.2(d) corresponde a la sección transversal. Se observa ferrita acicular y granos de ferrita ligeramente equiaxiada. En la micrografía se remarca de forma similar al sentido longitudinal, la formación de un posible precipitado de TiN, esto basado en su forma.

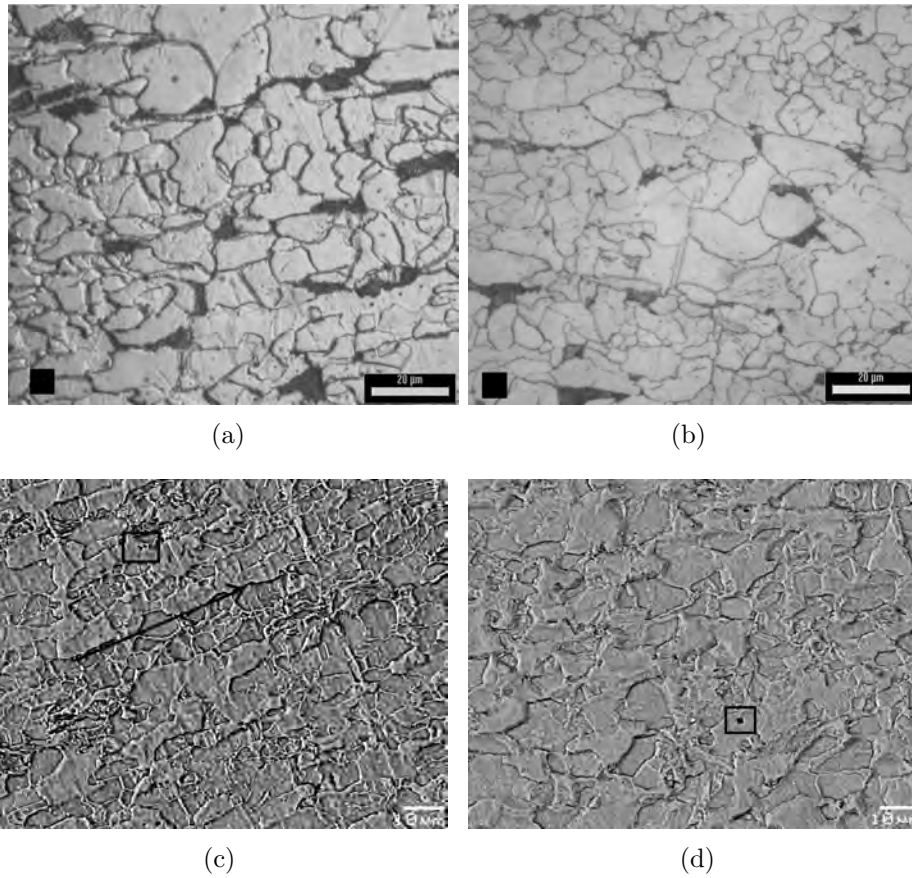


Figura 3.2: Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3 % (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X.

### 3.2.3. Acero X52B

La fotomicrografía de la figura 3.3(a) muestra la sección longitudinal del acero X52B, al igual que el acero X52A (fig. 3.3(b)) en su sección longitudinal muestra una matriz ferrítico-perlítica, pero a diferencia del acero anterior, no se puede observar de forma clara la dirección del trabajado termomecánico. Los granos de ferrita se muestran más equiaxiados, así la cantidad de granos dentro el rango de 4 o  $5\mu m$  disminuyen, como la cantidad de islas de perlita.

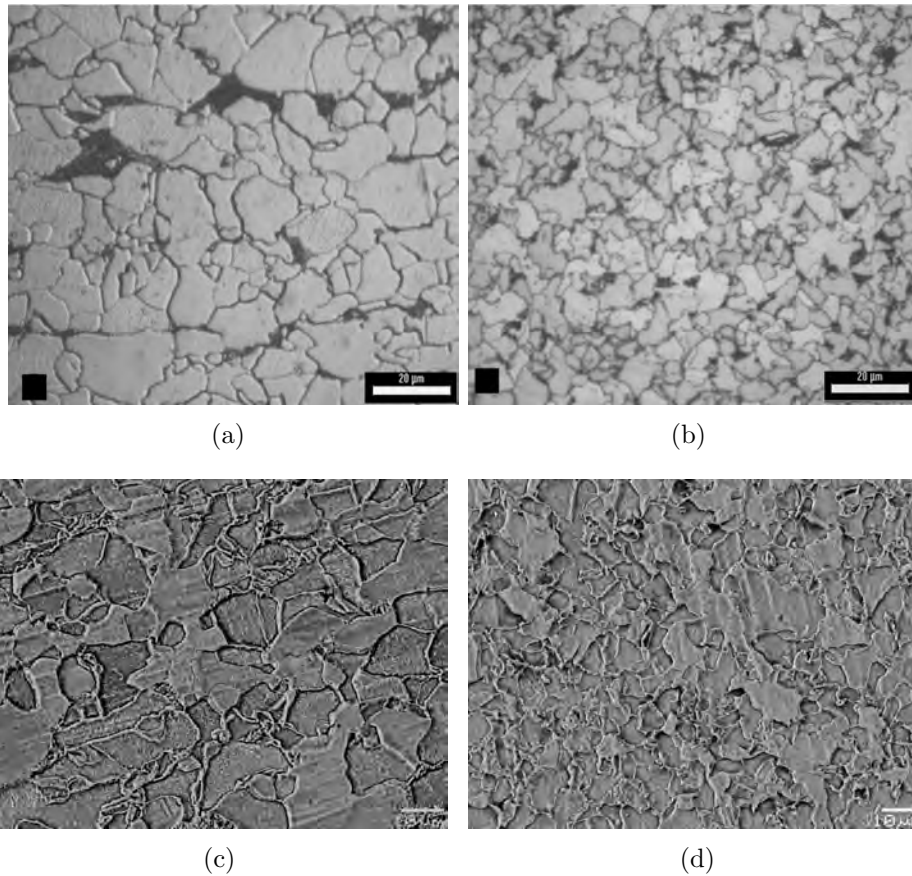


Figura 3.3: Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3 % (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X.

En la sección transversal del acero X52B (fig. 3.3(c)), observamos granos de ferrita aciculares y de forma aislada granos de ferrita alotrimórfica entre los límites de grano de la ferrita poligonal y acicular[100], así como regiones de perlita localizada en los límites de grano. Los rasgos descritos sobre la sección longitudinal del acero X52B (las regiones de perlita en límites de grano ferrítico y los granos de ferrita equiaxiada), se corroboran en la fotomicrografía tomada con MEB (fig. 3.3(d)).

### 3.2.4. Acero X52C

El acero X52C en su sección longitudinal (fig. 3.4(a)), se observa una microestructura formada de ferrita y trazas de bainita principalmente, ésta es debido al enfriamiento acelerado al que fue expuesto el acero después del tratamiento termomecánico[8]. La microestructura presente en la sección longitudinal y la sección trasversal son muy parecidas. En la sección transversal

(fig. 3.4(a)) se aprecia una ferrita que podría ser tipo Widmastatten. En este mismo corte visto con el microscopio electrónico, tiene mejor definido los límites de grano, con lo cual podemos observar granos de ferrita acicular bien definidos.

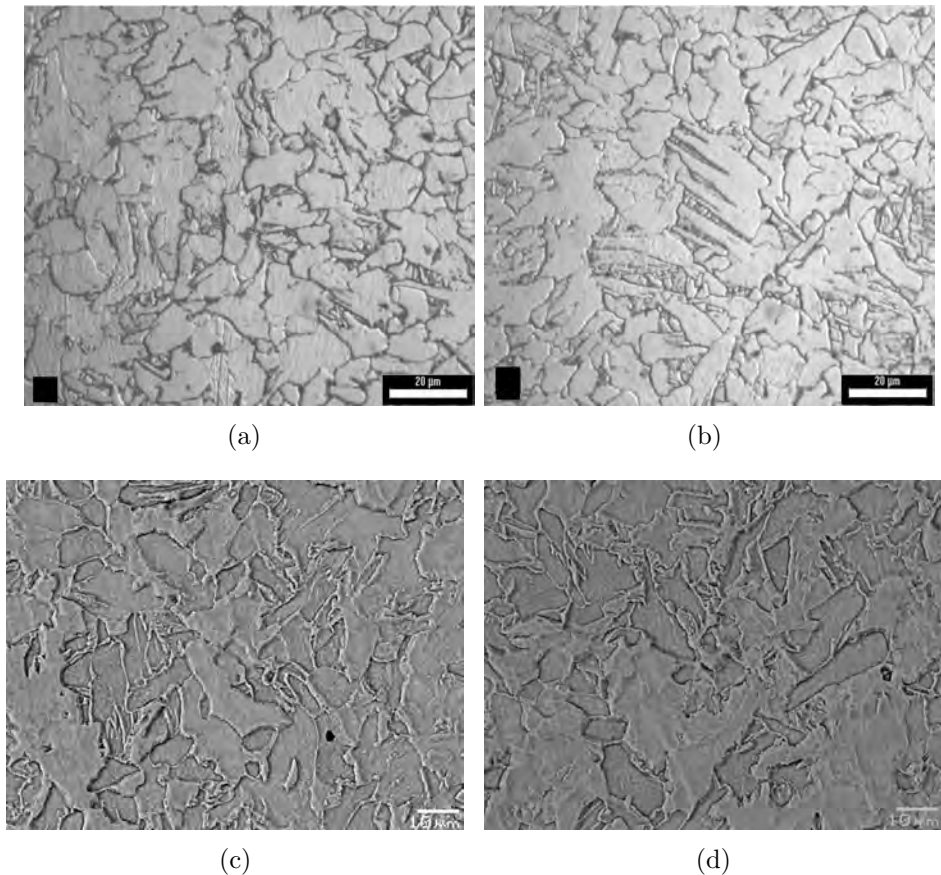


Figura 3.4: Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3 % (a) Sección longitudinal en microscopio óptico a 1000X, (b) Sección transversal en a 1000X microscopio óptico, (c) Sección longitudinal en MEB a 1000X y (d) Sección transversal en MEB a 1000X.

Es de resaltar, el detalle con que se puede observar la microestructura bainítica, en las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido en ambas secciones del acero X52C (figs. 3.4(c) y 3.4(d)), de la misma forma se presentan granos de ferrita acicular y en menor medida granos de ferrita equiaxial.

Las fotomicrografías realizadas con el MEB, revela con más detalle la microestructura de los aceros estudiados, por consiguiente se considera con más importancia en las caracterizaciones posteriores. Aunado a esto, la microscopía de barrido puede evidenciar detalles a mayores aumentos de los hasta ahora mostrados.

### 3.3. Caracterización microestructural mediante microscopio electrónico de transmisión

La caracterización microestructural mediante el microscopio electrónico de transmisión (MET), muestra la formación de precipitados en cada uno de los aceros estudiados.

#### 3.3.1. Acero X52A

En las imágenes mostradas en las figuras 3.5(a) y 3.5(b) se observa la matriz ferrítica del acero X52A, y muestran una distribución de precipitados con diferentes tamaños y morfologías; considerando que los precipitados de los aceros se han clasificado dentro de 3 grupos por su tamaño (pequeños ( $< 20nm$ ), medio ( $20 - 100nm$ ) y grande ( $> 100nm$ ), la mayoría de estos entra en la clasificación tipo I (pequeño), en base a lo reportado en la bibliografía[101].

Por lo general durante el enfriamiento, la solubilidad de las fases precipitadas decrece conforme disminuye la temperatura. Así, la precipitación es mayor aún durante la transformación de austenita a ferrita, donde obtenemos como resultado una microestructura con una gran cantidad de partículas al final del proceso[102]. Esté puede ser el caso para los aceros X52A y X52B, considerando que son sometidos a un proceso controlado y enfriamiento lento.

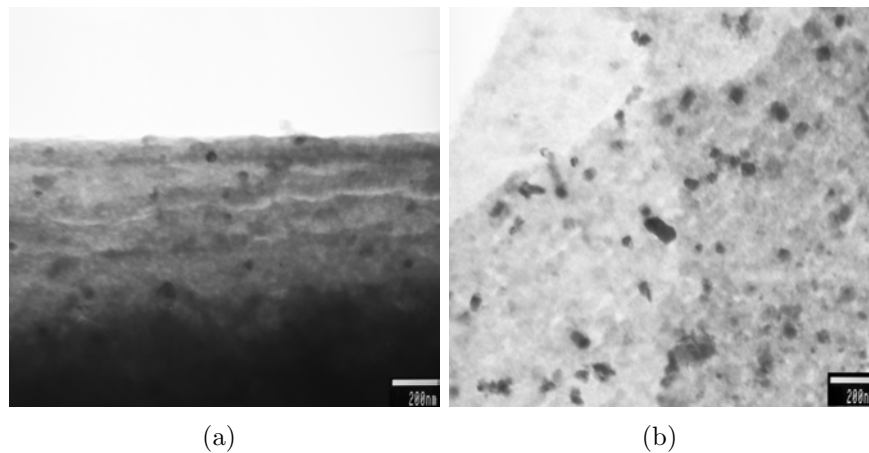


Figura 3.5: Fotomicrografías del acero X52A en MET, (a) y (b) Campo claro

### 3.3.2. Acero X52B

Al igual que el acero anterior (X52A) las fases precipitadas son de un tamaño fino en una matriz ferrítica como lo muestra la micrografía de la figura 3.6(a). En la figura 3.6(b) se observan unos precipitados en la interfase de ferrita y laminas de cementita. La partícula encerrada en el área 1 mide alrededor de  $25nm$  mientras la del área 2 mide alrededor de  $10nm$ .

Los fases precipitadas en ambas fotomicrografías se pueden clasificar en el tipo I, éstas regularmente se forman en la ferrita durante el enfriamiento o a la temperatura de laminado final[101].

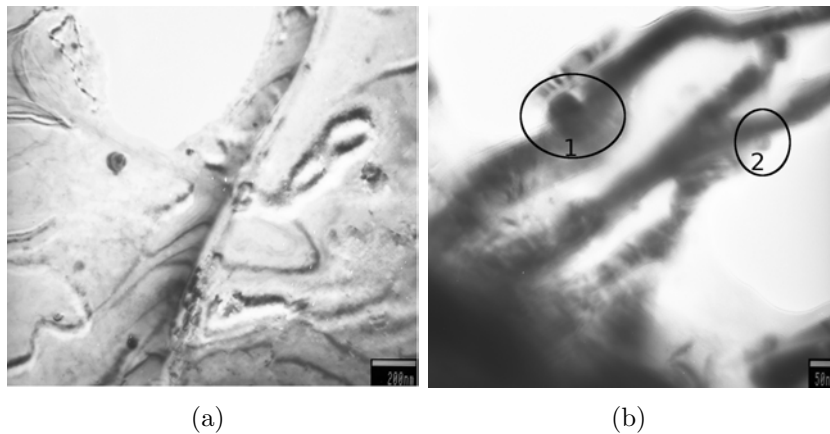


Figura 3.6: Fotomicrografías del acero X52B en MET, (a) y (b) Campo claro

### 3.3.3. Acero X52C

Las figuras 3.7(a) y 3.7(b) presentan los precipitados encontrados en este acero, y que se pueden considerar del tipo II o tipo III por su tamaño. La ausencia de precipitados pequeños en el acero X52C, se puede deber a que los precipitados grandes se forman durante la colada o el recalentamiento antes del proceso termomecánico, mientras los precipitados de tamaño medio se forman en la región austenítica durante el laminado en caliente. Por la morfología que presentan los dos precipitados indicados en el recuadro de la primera micrografía (fig. 3.7(a)), se puede tratar de una partícula de TiN[102], con un tamaño aproximado de  $100$  y  $120nm$ .

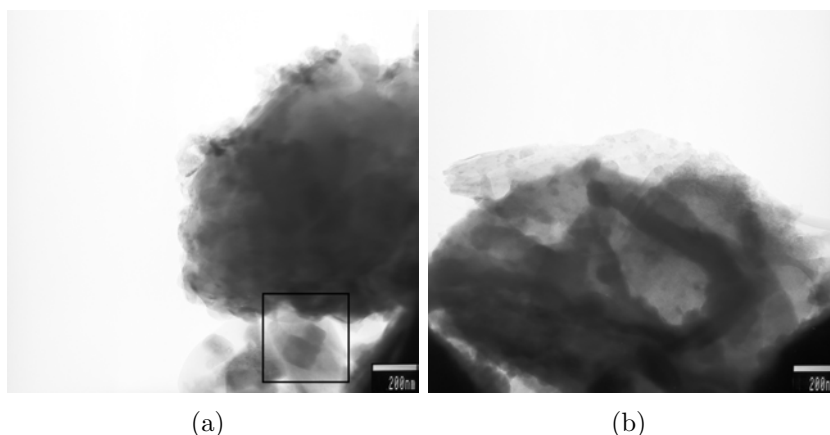


Figura 3.7: Fotomicrografías del acero X52C en MET, (a) y (b) Campo claro

### 3.4. Caracterización mecánica mediante ensayos de tensión y microdureza

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de tensión de los distintos aceros bajo estudio, donde se determinaron los valores de resistencia a la fluencia ( $\sigma_0(MPa)$ ), resistencia máxima ( $\sigma_{max}(MPa)$ ), resistencia a la ruptura ( $\sigma_{rup}(MPa)$ ) y el porcentaje de elongación ( $\%E$ ). Los resultados de Microdureza Vickers ( $HMV$ ) realizados también son mostrados.

Todos los ensayos se realizaron en el sentido longitudinal y transversal en la condición de llegada, para posteriormente comparar con los tratados térmicamente, y así, establecer las diferencias mecánicas debidas al tratamiento térmico.

La tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos para el acero X52A, en ambos sentidos (L y T) con respecto a la deformación mecánica. Los valores de resistencia a la fluencia, resistencia máxima y microdureza en uno y otro sentidos de laminación son muy similares. En general la sección transversal presenta propiedades ligeramente mayores que el corte longitudinal, esta diferencia se podría considerar sin importancia.

| Acero   | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | $\sigma_{rup}(Mpa)$ | HMV | $\%E$ |
|---------|-----------------|---------------------|---------------------|-----|-------|
| X52A(L) | 411             | 498                 | 275                 | 230 | 36    |
| X52A(T) | 417             | 506                 | 302                 | 231 | 38    |

Tabla 3.5: Acero X52A resultados de ensayos de tensión y microdureza

Los valores de propiedades mecánicas que presenta el acero X52B (ver tabla 3.6), indican que la resistencia a la fluencia en la sección longitudinal es más alta con respecto al valor en

sentido transversal del mismo acero casi en un orden de 100. En lo que respecta a la resistencia máxima la diferencia es menor, pero sigue predominando la sección longitudinal con  $513MPa$ . La microdureza Vickers presenta una tendencia similar sin ser muy grande la diferencia entre la medición longitudinal y transversal.

El valor del porcentaje de elongación en el sentido transversal es mayor sobre el sentido longitudinal. Aún cuando la sección transversal presenta valores bajos en el ensayo de tensión, estos están por encima de los valores mínimos requeridos para estos aceros sin costura[5].

| Acero   | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | $\sigma_{rup}(MPa)$ | HMV | %E |
|---------|-----------------|---------------------|---------------------|-----|----|
| X52B(L) | 446             | 513                 | 291                 | 232 | 36 |
| X52B(T) | 344             | 469                 | 242                 | 222 | 46 |

Tabla 3.6: Acero X52B resultados de ensayos de tensión y microdureza

La propiedades mecánicas medidas para el acero X52C se presentan en la tabla 3.7. La sección transversal muestra mejores propiedades con valores de resistencia a la cedencia, resistencia máxima y el porcentaje de elongación de 417,  $530MPa$  y 38% respectivamente, en lo que se refiere a la escala de dureza el valor es mayor por solo dos puntos (variando de un 219 a 221 HMV).

| Acero   | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | $\sigma_{rup}(Mpa)$ | HMV | %E |
|---------|-----------------|---------------------|---------------------|-----|----|
| X52C(L) | 384             | 479                 | 253                 | 219 | 34 |
| X52C(T) | 417             | 530                 | 280                 | 221 | 38 |

Tabla 3.7: Acero X52C resultados de ensayos de tensión y microdureza

### 3.5. Caracterización mediante ensayo de deformación lenta con y sin medio corrosivo

Con el objetivo de relacionar los cambios microestructurales y las propiedades mecánicas estudiadas en este trabajo, en relación a un ensayo más apegado a las condiciones de trabajo se decidió realizar el ensayo de SSRT(ensayo de tensión a velocidad de deformación lenta) asistido por un medio corrosivo, donde se siguieron estándares descritos en la Norma *ASTM G129* y *NACETM0198 – 98*[87, 88].

En esta sección se analizan los valores obtenidos de los ensayos de SSRT aplicado a los aceros X52A, X52B y X52C, en condiciones de llegada en contacto con el medio ambiente (aire), los ensayos se realizaron tanto en la dirección longitudinal como transversal de cada acero.



Determinado así, el porcentaje de reducción de área en las dos condiciones y para posteriormente comparar entre ellos. De ésta manera determinar el índice de susceptibilidad en el medio corrosivo a través de este ensayo, mediante un esfuerzo unidireccional.

La reducción de área de los aceros grado API en condiciones de llegada, se determinó mediante la siguiente relación 3.1.

$$\%R.A. = \left( \frac{A_i - A_f}{A_i} \right) * (100) \quad (3.1)$$

En donde  $A_i$  = al área inicial y  $A_f$  = área final de la probeta ensayadas.

Se realizó la comparación entre las probetas de llegada ensayadas en aire y en la solución corrosiva de cloruros y carbonatos. La determinación del índice de susceptibilidad ( $I_{SCC}$ ) se realizo mediante la ecuación 3.2, que indica la perdida de ductilidad de acero. En otras palabras hay una tendencia a inducir una fractura en menor tiempo en el acero.

$$I_{SCC} = \frac{\%R.A._{aire} - \%R.A._{Sol.Corrosiva}}{\%R.A._{aire}} \quad (3.2)$$

Donde  $\%R.A._{aire}$  es el porcentaje de reducción de área al medio ambiente y  $\%R.A._{Sol.Corrosiva}$  es el porcentaje de reducción de área asistido mediante un medio corrosivo.

La tabla 3.8 presenta en forma de resumen las mediciones de los diámetros (inicial y final) de las probetas ensayadas para el acero X52A, el área (inicial y final), además están los valores obtenidos de el %RA y  $I_{sc}$ . El %RA obtenida al aire, muestran valores de una alta ductilidad, con una ligera variación entre los 2 sentidos de laminado (L y T).

| Acero                   | $\phi_i mm^a$ | $\phi_f mm^b$ | $A_i mm^2c$ | $A_f mm^2d$ | $\%R.A.^f$ | $I_{sc}$ |
|-------------------------|---------------|---------------|-------------|-------------|------------|----------|
| X52A(L) <sub>Aire</sub> | 3.5           | 1.70          | 9.621       | 2.283       | 76.269     |          |
| X52A(T) <sub>Aire</sub> | 3.5           | 1.91          | 9.621       | 2.865       | 70.220     |          |
| X52A(L) <sub>Corr</sub> | 3.5           | 2.26          | 9.621       | 4.011       | 58.305     | 0.236    |
| X52A(T) <sub>Corr</sub> | 3.5           | 2.00          | 9.621       | 3.142       | 67.347     | 0.041    |

<sup>a</sup> Diámetro inicial del la probeta de tensión

<sup>b</sup> Diámetro final del la probeta de tensión

<sup>c</sup> Área inicial de la probeta de tensión

<sup>d</sup> Área final de la probeta de tensión

<sup>f</sup> Por ciento de reducción de área

Tabla 3.8: Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52A

En contacto con el medio corrosivo empleado, el %RA disminuye (alrededor de un 17 %) en

sentido longitudinal; y de un 3 % en el corte transversal. Lo que se refiere al índice de susceptibilidad en el sentido longitudinal es más sensible respecto al sentido trasversal.

En relación al acero API X52B presenta un %RA similar al acero X52A expuestos al medio aire (tab. 3.9); las variaciones mostradas en ambos sentidos de laminación son mínimos. Sin embargo, al contacto con el medio corrosivo, la deformación plástica en la sección longitudinal es severamente reducido, del orden de 29 %, esto se traduce a un índice de susceptibilidad del 0.607. En el sentido transversal solo baja a un 59.736 %. El índice de susceptibilidad de esté acero revelan un susceptibilidad mas drástica al medio de carbonatos y cloruros.

| Acero            | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | $I_{scc}$ |
|------------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|-----------|
| $X52B(L)_{Aire}$ | 3.5         | 1.75        | 9.621      | 2.405      | 75.000 |           |
| $X52B(T)_{Aire}$ | 3.5         | 1.83        | 9.621      | 2.283      | 76.269 |           |
| $X52B(L)_{Corr}$ | 3.5         | 2.94        | 9.621      | 6.789      | 29.440 | 0.607     |
| $X52B(T)_{Corr}$ | 3.5         | 2.22        | 9.621      | 3.871      | 59.768 | 0.216     |

Tabla 3.9: Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52B

Con respecto al X52C (tab. 3.10), la deformación a deformación lenta del acero X52C sin ataque químico es la mayor en relación a los tres aceros estudiados en el presente trabajo, no presenta un cambio significativo entre el sentido transversal y el longitudinal.

Al igual que el acero X52B, la reducción de área se ve seriamente afectada por efecto de la solución ácida, siguiendo un comportamiento similar al primer y segundo acero. El corte más afectado es el longitudinal, alcanzado el índice de susceptibilidad de 0.714. Esto se traduce en la máxima pérdida de ductilidad en el ensayo de SSRT bajo un medio corrosivo en estos aceros; del mismo modo entre la serie de secciones transversales de los aceros estudiados, el del X52C, es el que adquiere el mayor índice de susceptibilidad (0.536).

| Acero            | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | $I_{scc}$ |
|------------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|-----------|
| $X52C(L)_{Aire}$ | 3.5         | 1.61        | 9.621      | 2.034      | 78.840 |           |
| $X52C(T)_{Aire}$ | 3.5         | 1.58        | 9.621      | 1.960      | 79.621 |           |
| $X52C(L)_{Corr}$ | 3.5         | 3.08        | 9.621      | 7.451      | 22.560 | 0.714     |
| $X52C(T)_{Corr}$ | 3.5         | 2.78        | 9.621      | 6.070      | 36.911 | 0.536     |

Tabla 3.10: Porcentaje de reducción de área en condiciones de llegada bajo tensión a deformación lenta para el acero X52C

La diferencia de propiedades mecánicas entre las secciones longitudinales y transversales en este ensayo, pueden estar auxiliados por la anisotropía adquirida en la deformación mecánica, que da una orientación de granos preferencial con respecto al flujo del material en el proceso de deformación como alineamiento de impurezas, inclusiones y defectos de la red cristalina[103].

## 3.6. Caracterización de fractura e inclusiones

Con el objetivo de ver cambios entre cada una de las fracturas de los aceros y caracterizar la inclusiones, se tomaron las siguientes fotomicrografías de las fracturas, la superficie pulida sin ataque y análisis químico con la ayuda de EDS a las inclusiones.

### 3.6.1. Acero X52A

En la fotomicrografía 3.8(a) se observa una topografía de desgarramiento, que representa una fractura esencialmente dúctil, donde se ve el desgarramiento del material. Esta está formada por una serie de huecos de forma irregular y diferentes tamaños. Además se observan otras cavidades de mayor tamaño (4 a  $10\mu m$ ), donde se encuentran alojadas las inclusiones[104]. La figura 3.8(b), es el ejemplo de una inclusión dentro de su cavidad, alrededor se ven los huecos desgarrados, propios de una fractura dúctil.

La composición química de la inclusión (espectro 3.8(c)), muestra que se trata de una inclusión de óxidos de calcio principalmente. El calcio permite modificar la composición de las inclusiones de alúmina producto de la desoxidación[105]. La distribución de inclusiones en la superficie del acero pulido y sin ataque (fig. 3.8(d)), muestra un tamaño fino (menores a  $1\mu m$ ) y una distribución homogénea. Estas marcas pueden ser de inclusiones o precipitados arrancados en la preparación metalográfica.

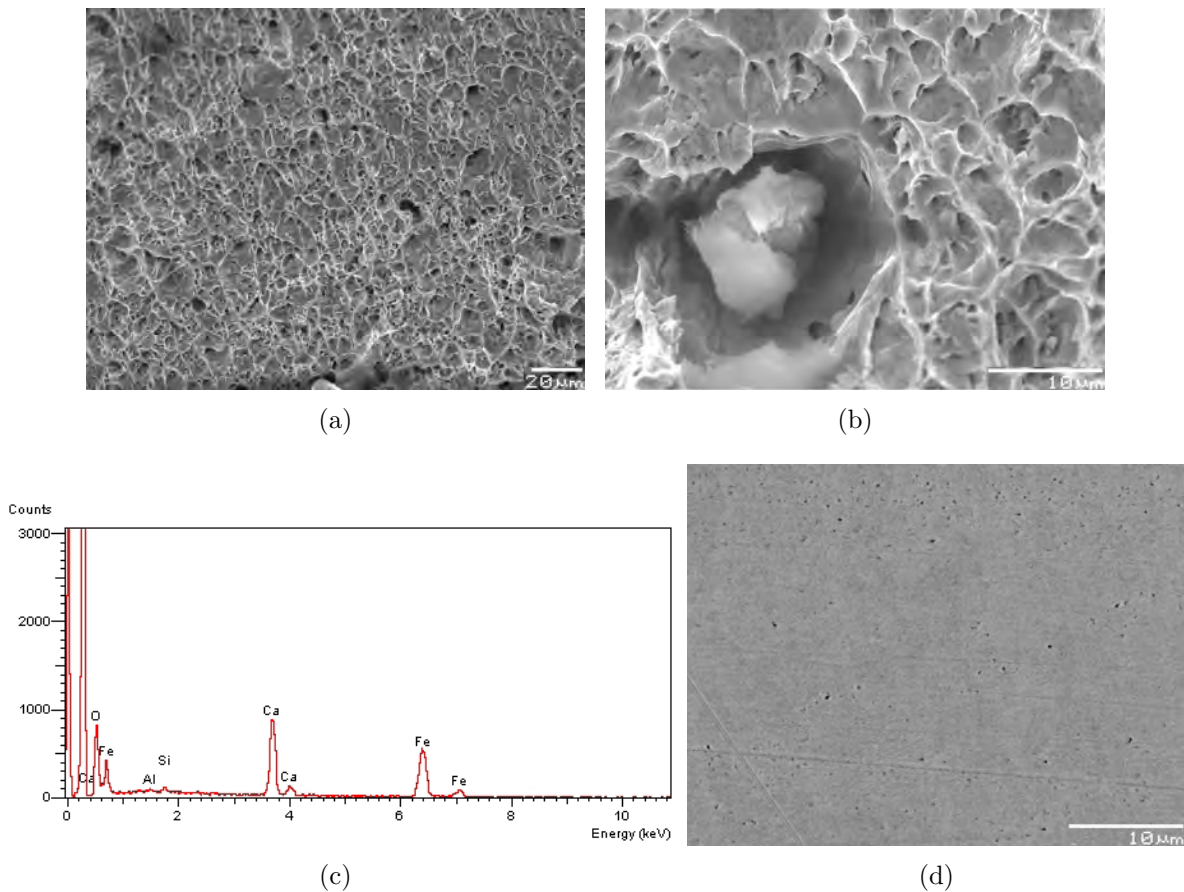


Figura 3.8: Caracterización de la fractura del acero X52A: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB

### 3.6.2. Acero X52B

La figura 3.9(a) muestra un aspecto general de la fractura del acero X52B. Se observa una superficie con deformación plástica (fractura dúctil), coalescencia de "microhuecos" que forman huecos de forma ovalada. En la figura 3.9(b) muestra una inclusión de morfología irregular. El análisis de la composición química por EDS (fig. 3.9(c)) se obtiene que la inclusión está formada de Si, Al y O principalmente, en menor cantidad encontramos al Ca, Na y K; se trata de inclusiones de óxido de aluminio y silicatos. Éstas son producto de la desoxidación del acero en el tratamiento de olla. Al comparar la fotomicrografía de la superficie pulida del acero X52A sin ataque, con la superficie de este acero (ver fig. 3.9(d)), presenta una mayor variación en el tamaño de cavidades, alcanzando  $1,5\mu m$ .

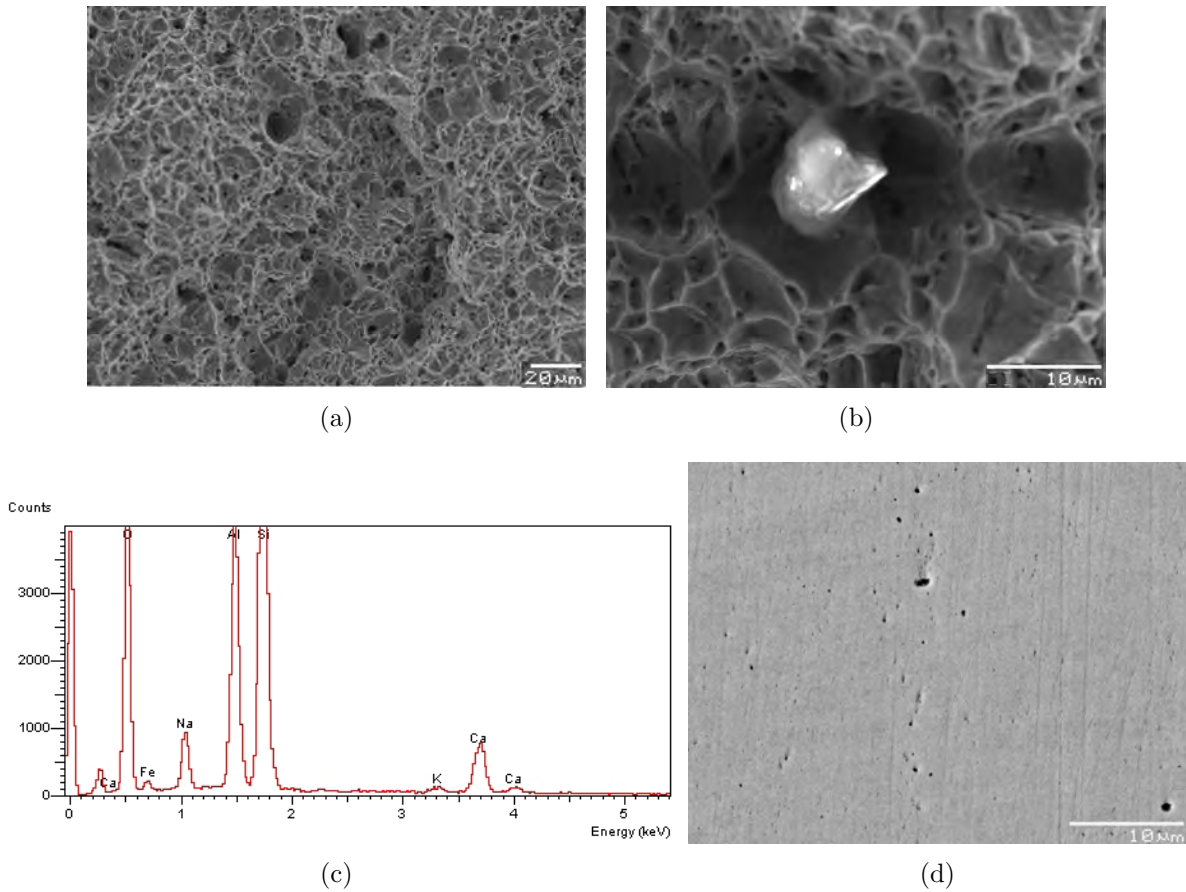


Figura 3.9: Caracterización de la fractura del acero X52B: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB

### 3.6.3. Acero X52C

El acero X52C muestra en su fractura (fig. 3.10(a)) una coalescencia de microhuecos en mayor cantidad y más pequeños que los acero X52A y X52B, así como son más pequeños y la cantidad de cavidades de inclusiones en esta zona es mayor, con un rangos de 4 a  $15\mu m$  en los tamaño de éstas; la topografía de fractura dúctil concuerda de manera general con el alto por ciento de reducción de área en el ensayo de tensión (tab. 3.7) parámetro directamente relacionado con la ductilidad del material.

La fotomicrografía 3.10(b) exhibe un conjunto de cavidades, donde solo se encuentra una inclusión y las demás han sido arrancadas, seguramente por el esfuerzo en el ensayo mecánico, por otro lado, presenta la composición química (espectro 3.10(c)) que es básicamente de Al, Ca y O.

La figura 3.10(d), muestra la distribución homogénea de cavidades de apenas unos micrómetros, que contrastan con un hueco de  $5\mu m$  de diámetro. De la misma forma, se observa una estructura de forma cuadrada que posiblemente pertenece a un precipitado de TiN (ver círculo 1)[102].

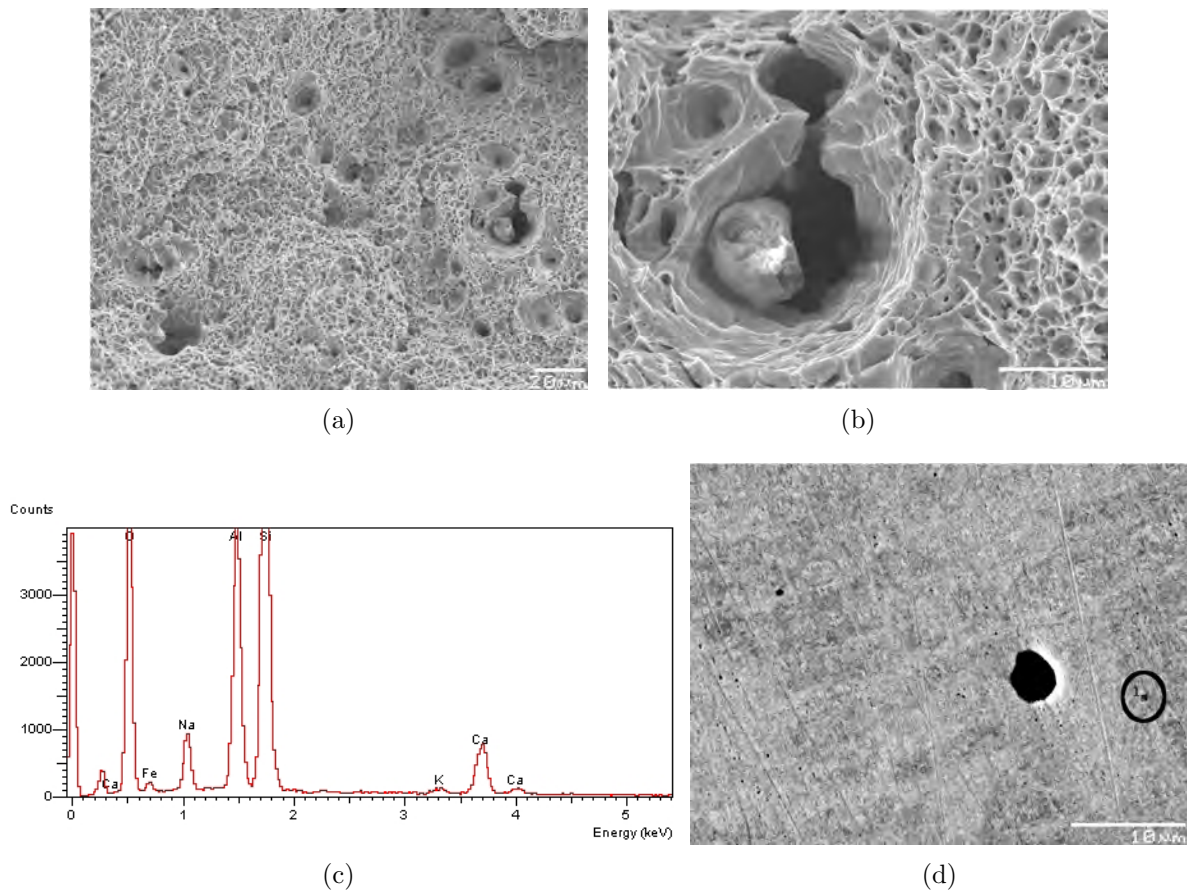


Figura 3.10: Caracterización de la fractura del acero X52C: a) Fractura en MEB, b) inclusión en MEB, c) Espectro químico de la inclusión y d) Micrografía de superficie en MEB

## *Caracterización de los aceros con pos-tratamiento*

### **3.6.4. Caracterización microestructural mediante MEB**

En la siguiente sección se presenta las fotomicrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, para los tres aceros bajo estudio en sus diferentes direcciones, con el propósito de establecer las posibles diferencias entre los acero de llegada y los tratados térmicamente a diferentes tiempos.

#### **Acero X52A**

En la fotomicrografía 3.11(a), se observan granos de ferrita con algunas regiones de perlita. Estas corresponde a la sección longitudinal. Se puede ver la orientación del deformado mecánico (ver flecha). En el recuadro de la esquina superior derecha se resalta una cavidad, que por su forma se trata de un precipitado arrancado durante la preparación metalográfica[49].

La figura 3.11(b) corresponde a las 3h de pos-tratamiento, la deformación mecánica no es tan evidente, se sigue observando la matriz ferrítico-perlítica. Para las 10 horas de pos-tratamiento (fig. 3.11(c)) ya no es evidente la estructura perlítica, en la micrografía (recuadro izquierdo) muestra un fase inmersa en la matriz del acero que se observa a mayor detalle en la (fig. 3.12(a)), este corresponde a un estructura formada de V principalmente, esto es mostrado por el espectro de EDS obtenido (fig. 3.12(b)). Para las 20 horas de pos-tratamiento ya no se observa las laminillas de cementita de la fase perlítica, así como los granos de ferrita se aprecian ligeramente mas equiaxiados. El tamaño de grano promedio se mantuvo al rededor de 12 ASTM.

En la sección transversal del acero X52A (fig. 3.13(a)) muestra granos orientados en diferentes direcciones de las fases ferrita y perlita, como ángulos agudos en la intersección de límites de grano, debido a la deformación mecánica. El tamaño de grano promedio ASTM es de 11, para las 3 horas de tratamiento (fig. 3.13(b)) los limites de grano se encuentran mejor definidos, y no es claro observar las regiones de perlita.



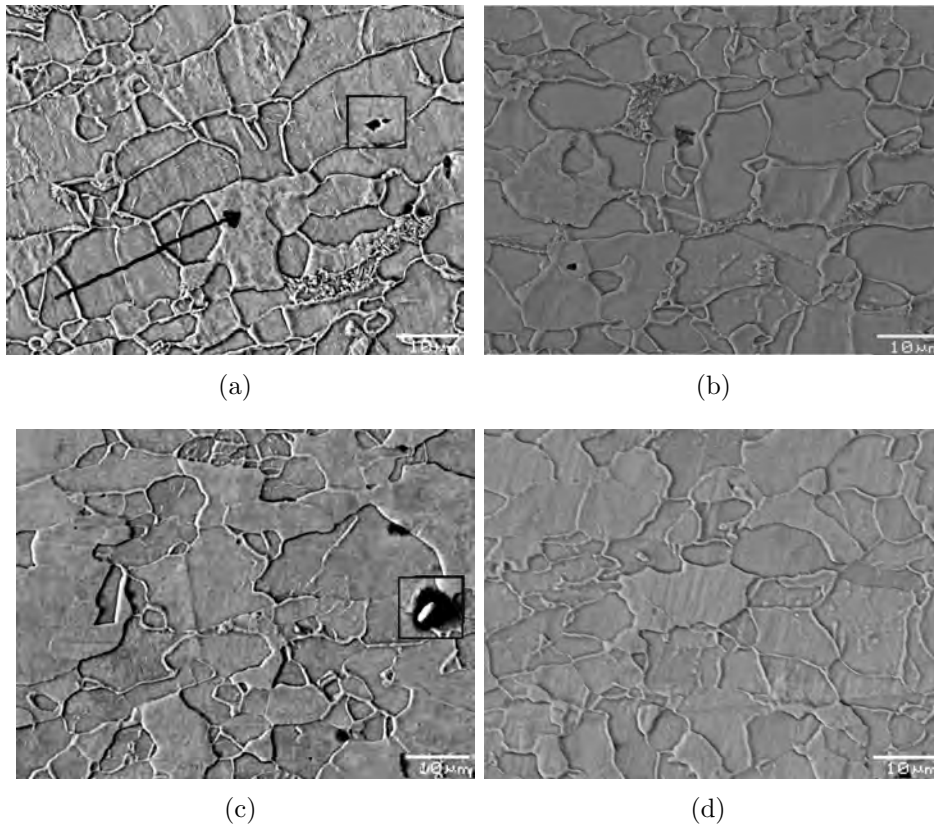


Figura 3.11: Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3 % en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h.

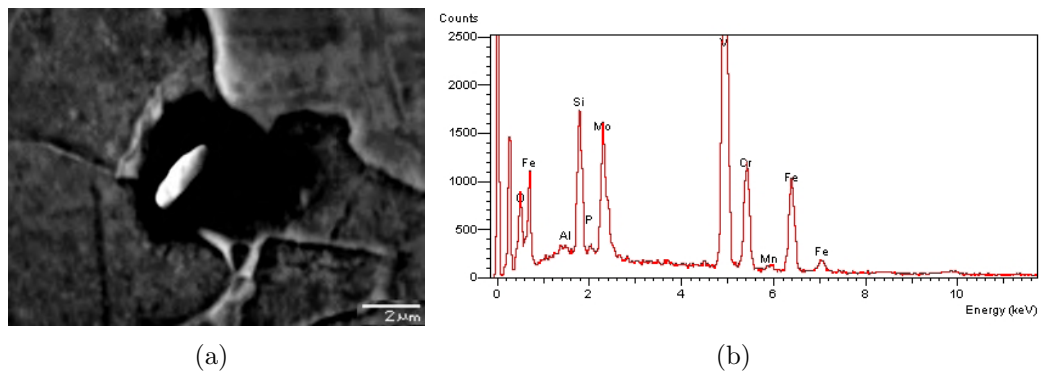


Figura 3.12: Fase en la matriz del acero X52A a)Micrografía a 7500X, b)Espectro EDS.



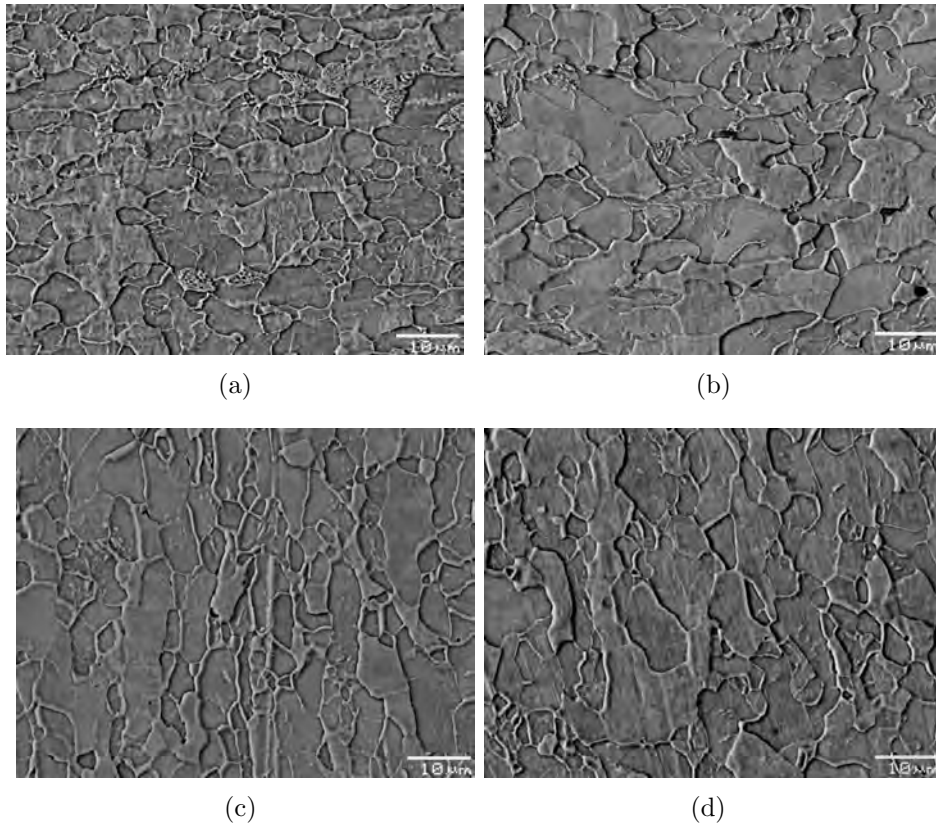


Figura 3.13: Fotomicrografías del acero X52A atacadas con Nital 3% en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h.

En la figura 3.13(c) es el acero X52A a 10 horas. Éste manifiesta una recuperación del grano ferrítico similar al de 20 horas (fig. 3.13(d), los cuales presentan un mecanismo de recuperación direccional y alargamiento del grano, que está influenciado por la recrystalización secundaria llamada *coalescencia de subgranos por rotación*[106], el cual juega un papel importante para explicar el crecimiento en solo algunos granos de la matriz de acero[107], que son diferencias visibles entre las diferentes horas de pos-tratamiento. Aún con la recuperación de granos, el tamaño de grano promedio ASTM permaneció en 11. Esto se puede deber a la dificultad de definir el límite de grano por el tipo de corte.

### Acero X52B

En relación al acero X52B, a aumentos similares al acero X52A, no exhibe rasgos de la deformación mecánica, la ferrita se podría considerar de forma poligonal con regiones aisladas de perlita en sus límites de grano (fig. 3.14(a)). En el intervalo de 0 a 3 horas de pos-tratamiento las características microestructurales no muestran cambios de importancia (fig. 3.14(b)). Estas

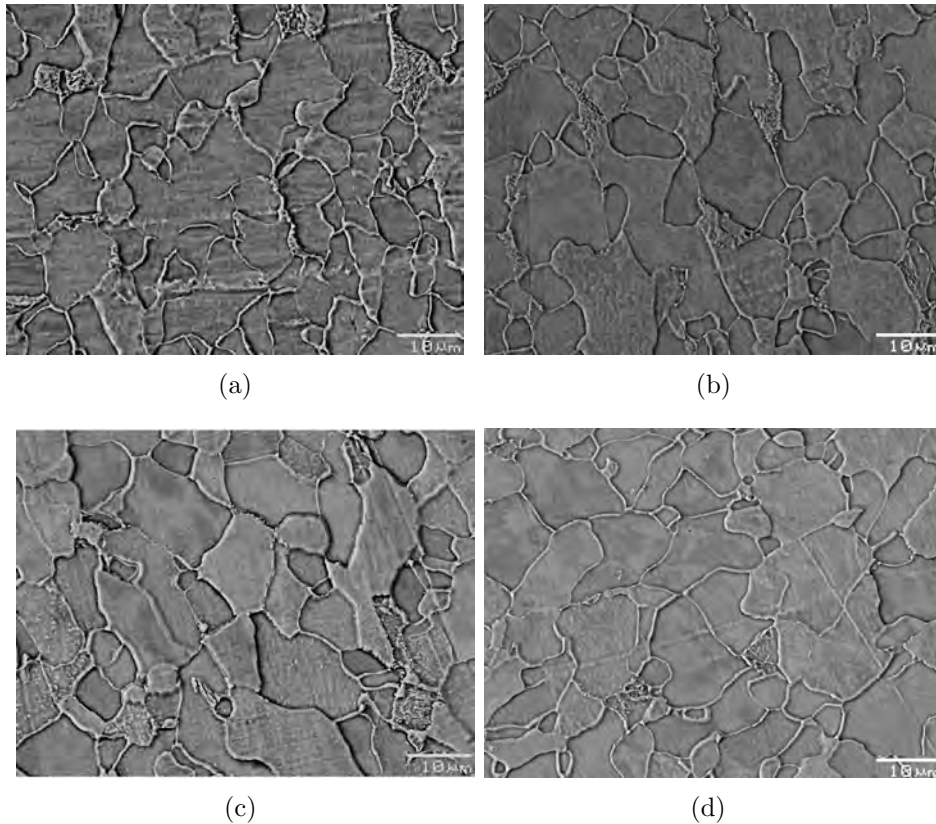


Figura 3.14: Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3% en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c) 10h, d) 20h.

forman regiones bandeadas de perlita y ferrita características en los aceros trabajados mecánicamente y con un enfriamiento controlado.

Sin embargo, conforme avanza el tiempo de pos-tratamiento, la cantidad de perlita visible disminuye (fig. 3.14(c) y 3.14(d)). Este comportamiento es muy semejante al acero X52A longitudinal; el espaciamiento entre las placas de ferrita y cementita van desapareciendo, aun cuando los ligeros cambios presentes en esta serie de micrografías no modifican el tamaño de grano promedio, que se mantiene en 11 ASTM. No obstante, sí se puede apreciar un cambio microestructural conforme aumenta el tiempo de pos-tratamiento, debido una redistribución de elementos aleantes y del carbono.

El siguiente grupo de figuras 3.15 muestra los pos-tratamientos de la sección transversal, en donde la primer imagen (fig. 3.15(a)) se observa cierta acicularidad de la ferrita y granos amorfos de la misma, debido al tratamiento termomecánico. Por otro lado, el tamaño de grano promedio es de 12 ASTM.

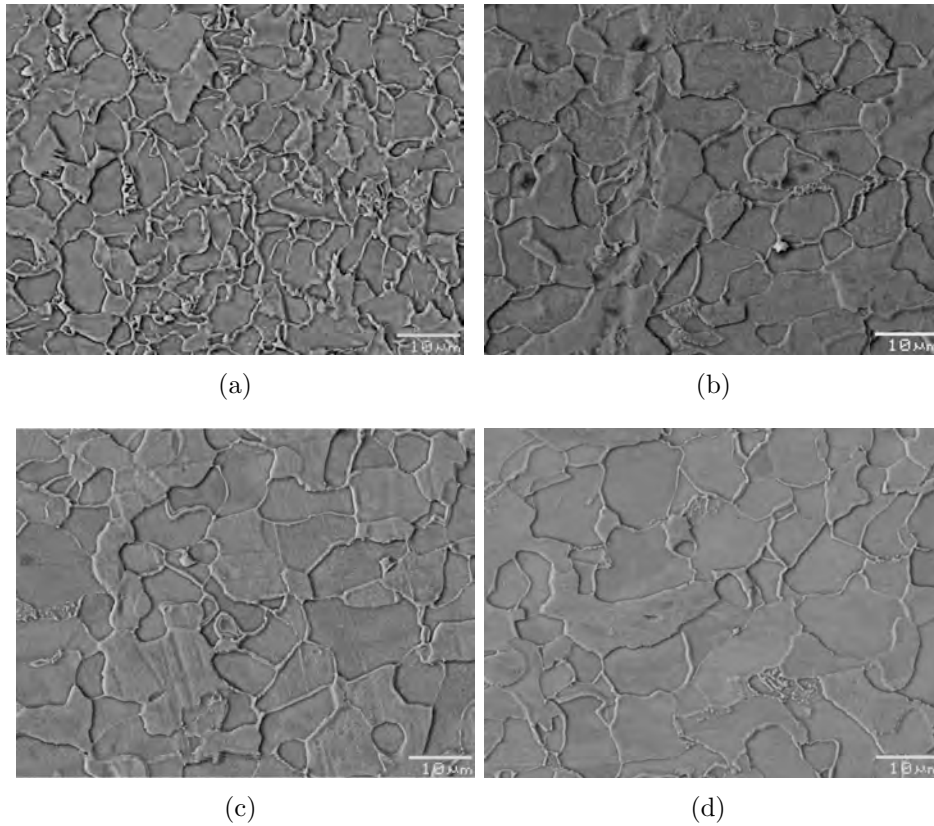


Figura 3.15: Fotomicrografías del acero X52B atacadas con Nital 3% en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h.

A las 3 horas de pos-tratamiento (fig. 3.15(b)) los granos ferríticos han experimentado una recuperación, al igual que los ángulos han disminuido su agudeza. A tiempos más largos (esto es a 10 hr, fig. 3.15(c)), se evidencia una recuperación de la poligonalidad, así como la pérdida de acicularidad en la ferrita. El tamaño de grano promedio de las probetas tratadas térmicamente, tiene una variación muy relativa de 12 a 11 ASTM, en relación al acero de llegada.

Para el tiempo final de pos-tratamiento (fig. 3.15(d)) observamos un *crecimiento de grano anormal* debido a la temperatura en la que se lleva el pos-tratamiento. Esta temperatura genera la difusión de dislocaciones y a su vez, un reacomodo de las mismas en los límites de grano, generando el crecimiento[106].

## Acero X52C

En la figura 3.16(a) se observa la microestructura del acero X52C, compuesta de ferrita no equiaxiada y perlita adifusiva. Esta no es muy clara, pues mientras está compuesta también de ferrita y carburos, su forma es laminar, lo cual no se resuelve claramente. Por otro lado en la bainita, los carburos se muestran como una fase fina de partículas dispersas[33]), en las condiciones de llegada la fase bainítica forma listones individuales y algunas regiones con paquetes de varios listones separadas por ángulos agudos(bajos).

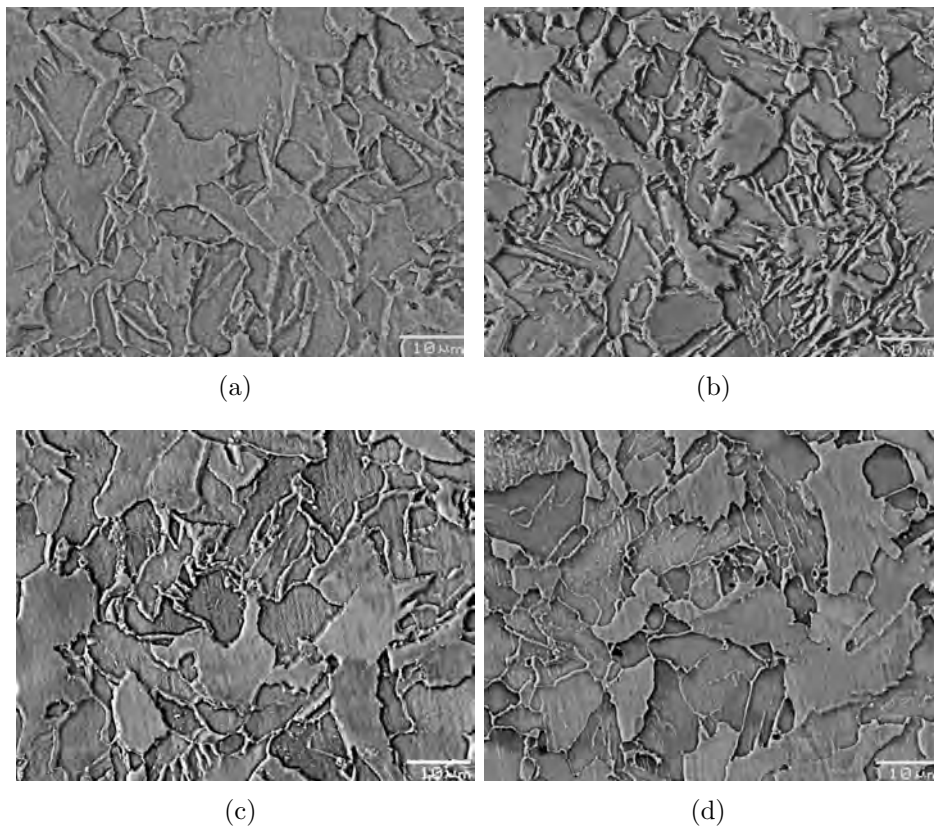


Figura 3.16: Fotomicrografías del acero X52C atacadas con Nital 3 % en su sección longitudinal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h.

A las 3 horas de pos-postratamiento (fig. 3.16(b)) la microestructura muestra ferrita acicular, con finos listones, de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de espesor. A medida que el tiempo de tratamiento aumenta, se puede observar que se manifiesta un efecto de recuperación, esto se manifiesta en la morfología de la agujas, que probablemente sean de la bainita y/o ferrita, en donde se observa un ligero engrosamiento (fig. 3.16(b) y 3.16(d)). Las puntas de las agujas no son tan agudas y cuando el tiempo es mayor (fig. 3.16(d)) esta ya no se observa tan profusamente. El tamaño de

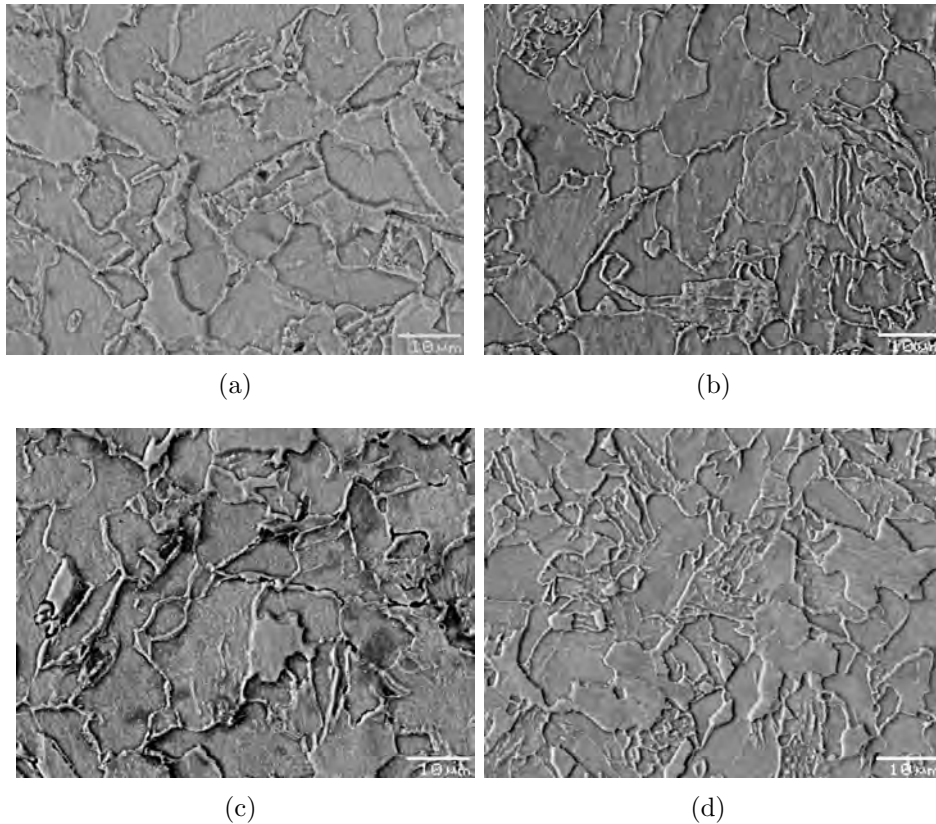


Figura 3.17: Fotomicrografías del acero X52C atacadas con Nital 3% en su sección transversal en MEB a) De llegada, b) 3h, c)10h, d) 20h.

grano promedio se mantiene 12 ASTM en los diferentes tiempos de pos-tratamiento.

La figura 3.17, presenta las microestructuras correspondiente a la sección transversal de acero X52C. La microestructura en general esta formada de ferrita acicular y poligonal, característica por su configuración de granos en forma irregular y varios tamaños de grano distribuidos de una manera caótica y una distribución azarosa (fig. 3.17(a)). Esta microestructura es muy parecida al corte longitudinal del mismo acero.

A medida que el tiempo de pos-tratamiento aumenta, induce a un proceso de recuperación. Por otro lado, a esta temperatura y a mayor tiempo es probable que se presenten además un mecanismo de recritalización, provocando equiaxialidad en los granos de la fase ferritica, modificando los ángulos entre placas y mostrando una ligera separación entre laminillas de ferrita, esto se puede evidenciar claramente en la micrografía de 10 horas y 20 horas (fig. 3.17(c) y 3.17(d)). Por otro lado el tamaño de grano promedio se mantiene invariante(12 ASTM), en todos los tiempos de pos-tratamiento. Generalmente, estas laminillas tiene un grosor aproximado de 0.5 a 2  $\mu m$ , esto se puede deber a la temperatura de enfriamiento.

### 3.6.5. Caracterización microestructural mediante MET

En la presente sección, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización microestructura, mediante el microscopio electrónico de transmisión.

#### Acero X52A

En la figura 3.18 se muestran las imágenes del acero X52A en distintas etapas del pos-tratamiento térmico. La microestructura del acero sin pos-tratamiento se muestra en la figura 3.18(a), en donde se observa la matriz de ferrita en presencia de precipitados, con un tamaño y distribución homogénea, formadas durante el proceso termomecánico. La morfología de los precipitados en general son redondeados y algunos se muestran facetados, sin estar muy bien definidos (señalados en la figura), quedando dentro del rango de 40 a 120nm en tamaño.

Para las 3 horas de pos-tratamiento en la figura 3.18(b), se observa que la distribución de segundas fases se considera que no sufre grandes cambios en relación a la muestra de llegada, sin embargo, el tamaño de los precipitados es más homogéneo. La morfología en general de estos precipitados son redondos, destacándose un precipitado de forma cuadrada que ha sido reportado como precipitado de Ti o algún complejo de este[102, 71].

En la imagen 3.18(c) correspondiente al acero con 10 horas de pos-tratamiento, se observa la matriz ferrítica con precipitados en general de mayor tamaño (arriba 100nm) y otros de menor tamaño entre 60 y 90nm. Esto último es evidencia de evolución y crecimiento de las fases precipitadas por efecto de la temperatura. Las partículas presentes muestran una morfología ligeramente ovalada, sin presencia de precipitados facetados.

A las 20 horas de tratamiento térmico (fig. 3.18(d)), es evidente que los precipitados han crecido, coalescen, algunos se redondean o fraccionan. Esto concuerda, a que conforme avanza el tiempo de pos-tratamiento isotérmico, la microestructura de perlita tiende a ser menos visible en las micrografías adquiridas en SEM (ver figura 3.11).

En la fotomicrografía 3.19(a) se presenta un un precipitado cuadrado característico de TiN, obtenido por la técnica de replica con película de carbón. Posee un tamaño aproximado de 40nm, además en la misma micrografía, se presenta una serie de precipitados algunos facetados y otros globulares, que oscilan entre 12 y 20nm pertenecientes al acero de llega. La figura 3.19(b) corresponde al acero con 10 horas de pos-tratamiento, y presenta precipitados cuadrados característicos de TiN más grandes, dentro de un rango 150 a 500nm ubicados cerca de las fronteras de grano ferrítico. Además, en la imagen se encuentran precipitados facetados mas pequeños de 40 a 80nm

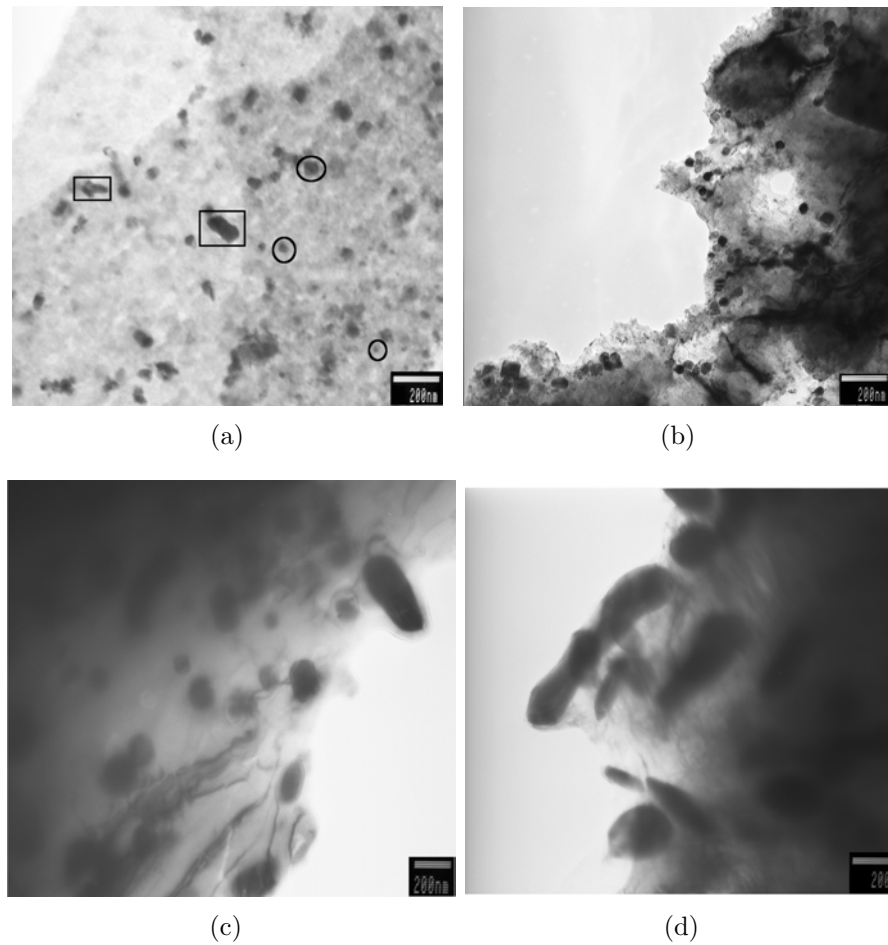


Figura 3.18: Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h.

### Acero X52B

En relación a este acero, la figura 3.20(a) presenta al acero en su condición de llegada, en la que se observa precipitados pequeños en la intercara de ferrita y las laminillas de los carburos de hierro, señalados en la figura.

Para el acero con 3 horas de pos-tratamiento, muestra una parcial fraccionamiento de las placas de carburos hierro por efecto de la temperatura. Similar al acero en condiciones de llegada, presenta precipitación en las intercara ferrita carburos de hierro o en la ferrita, los tamaños de estos precipitados aproximadamente de  $30$  a  $50nm$  y de forma globular.

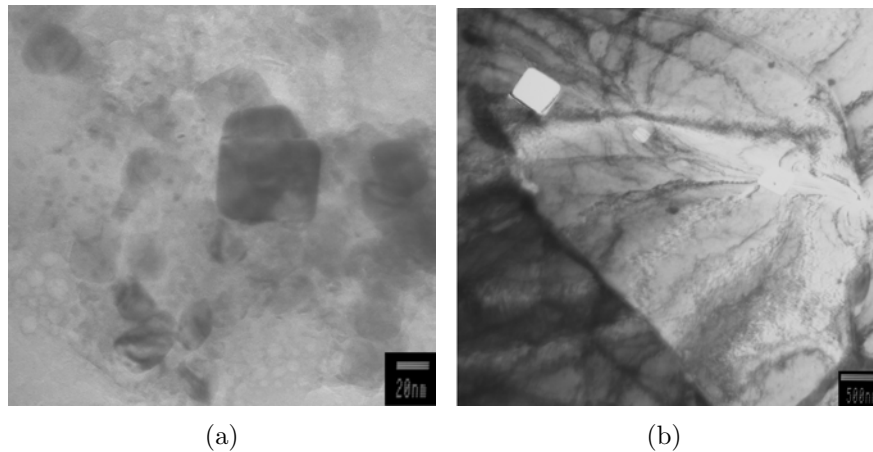


Figura 3.19: Réplica y campo claro.

En el acero a 10 horas de tratamiento térmico mostrado en la figura 3.20(c), se observa presencia de precipitación con partículas finas, el tamaño de los precipitados pequeños es del orden de  $40$  a  $80nm$  y de  $120$  a  $300nm$  para los grandes. Es muy probable que estas partículas finas correspondan a un seccionamiento de los carburos finos de hierro, sin embargo, se observan precipitados en limite de grano como en la matriz ferrítica. La sección de la derecha en la figura 3.20(d) se observan precipitados redondeados, no facetados, con un tamaño homogéneo dentro del intervalo de  $125$  a  $300nm$ , dispersos de manera uniforme dentro de la fase ferrítica. En la sección de la izquierda, se presenta finalmente la misma región pero vista con la técnica de campo oscuro, observando precipitados amorfos, sin facetamiento, con un tamaño dentro de los  $150$  y  $300nm$ .



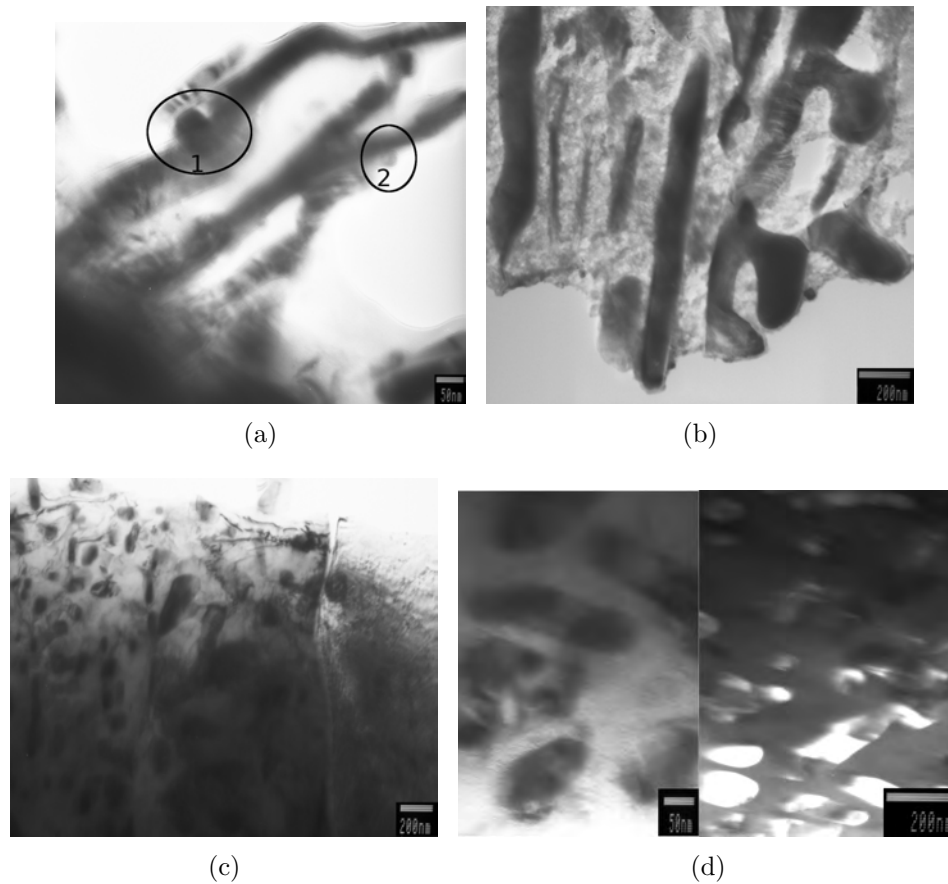


Figura 3.20: Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h.

### Acero X52C

La matriz del acero X52C en condiciones de llegada se presenta en la figura 3.21(a), mostrando una ligera precipitación dentro del rango de los 50 a 100nm de tamaño, principalmente de forma globular. A las 3 horas de tratamiento térmico la figura 3.21(b), se observa listones de carburos fraccionándose, y que tal vez que pertenece a la fase bainítica (ver figura 3.16). Además de estructuras globulares que pueden pertenecer a precipitación de los (Ti, V)C[8, 70].

Por otro lado, la figura 3.21(c), corresponde al acero con 10 horas de pos-tratamiento, donde muestra una severa presencia de fases precipitadas cerca o ancladas a los limite de grano. Los precipitados inmersos en la fase ferrítica, son de forma globular y con un tamaño alrededor de 200nm. Finalmente, para las 20 horas de pos-tratamiento (fig. 3.21(d)), se observan precipitados de un tamaño superior a los 200nm. Esto habla de activación del movimiento de los elementos intersticiales como sustitucionales, activada por efecto de la temperatura durante el tiempo del pos-tratamiento al que fue sometido este acero.

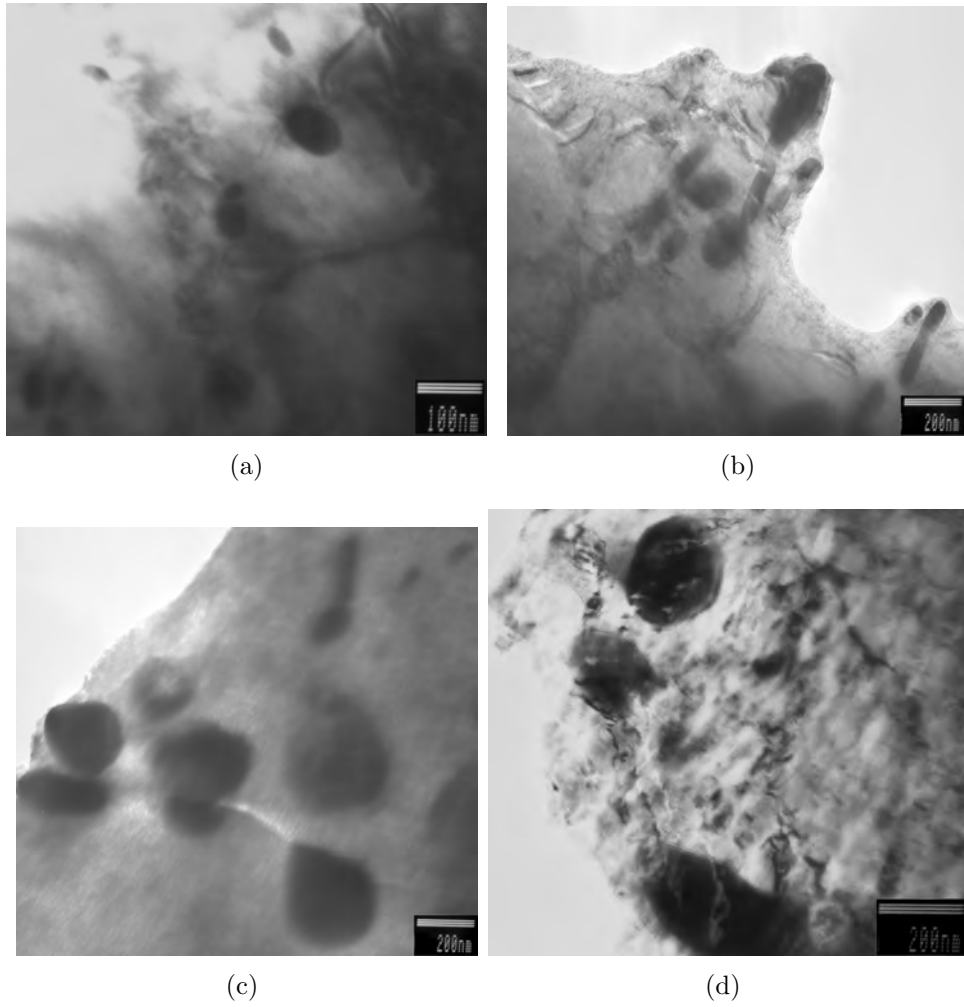


Figura 3.21: Variación del tamaño y distribución de precipitados con respecto al tiempo de pos-tratamiento, a) 0h, b)3h, c)10h y d)20h.

La fotomicrografía. 3.22(a), muestra un precipitado de forma cuadrada de unos  $40nm$  de tamaño, con su correspondiente patrón de difracción de área selecta (esquina inferior izquierda), formado principalmente de Ti, con trazas de V por su espectro de EDS(ver fig. 3.22(b)).

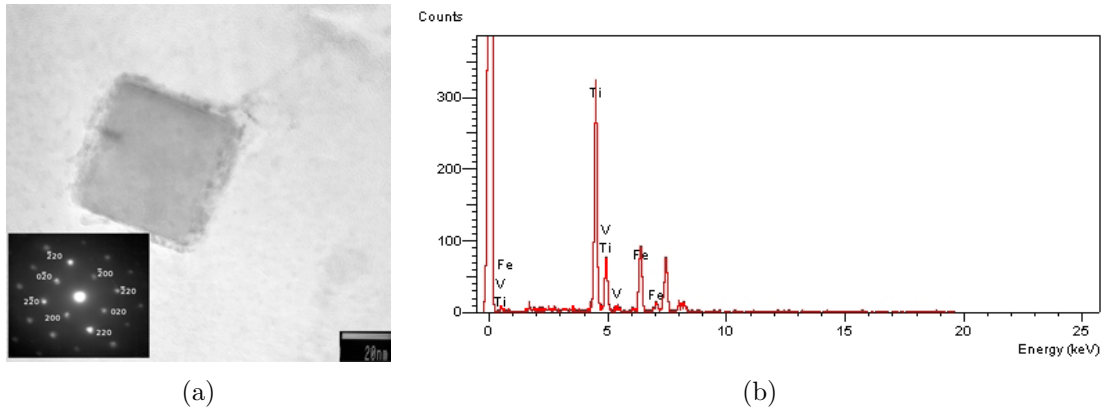


Figura 3.22: Réplica con película de carbón para el acero X52C, en condiciones de llegada.

La tabla 3.11 muestra en forma resumida la caracterización microestructural obtenida mediante la microscopía electrónica de transmisión, donde se muestra la evolución de precipitados presentes, morfología, tamaño promedio, clasificación de acuerdo al tamaño, y sitios donde los precipitados fueron localizados.

La serie de precipitados caracterizados en esta tabla, se muestra en concordancia con precipitados reportados en trabajos anteriores con procesos térmicos distintos o similares al presente trabajo[82, 108].

| Tipo de acero | Tiempo(h) | Tipo de precipitado                                                                                                                             | Forma                    | Tamaño promedio(nm)     | Clasificación       | Localización               |
|---------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------|
| X52A          | 0         | (Nb,Ti)C, VN, NbC, CuFe $\epsilon$ -Cu<br>TiVC <sub>2</sub> , NbN, Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>                                               | globulares<br>facetados  | 40 - 120                | tipo II<br>tipo III | Ferrita                    |
|               | 3         | V <sub>2</sub> C, $\epsilon$ -Cu<br>NbC, Fe <sub>3</sub> C, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , VC                                                 | globulares<br>cuadrados  | 30 - 80                 | tipo II             | Ferrita                    |
|               | 10        | V <sub>2</sub> C, TiVN <sub>2</sub> , $\epsilon$ -Cu<br>(Nb,Ti)C, NbC, Fe <sub>3</sub> C, VC                                                    | globulares               | 60 - 90<br>y $\geq 100$ | tipo II<br>tipo III | Ferrita                    |
|               | 20        | V <sub>2</sub> C, VC, TiVN <sub>2</sub> , $\epsilon$ -Cu<br>(Nb,Ti)C, NbC, Fe <sub>3</sub> C, FeVC <sub>4</sub>                                 | globulares<br>laminillas | $\geq 200$              | tipo III            | Ferrita                    |
| X52B          | 0         | V <sub>2</sub> C, V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> , NbCN<br>Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , VC, TiC, NbC                                         | globulares               | 30 - 60                 | tipo II             | Intercara<br>Ferrita       |
|               | 3         | V <sub>2</sub> C, VC, VN, TiC,<br>Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> N, NbC                                                         | globulares               | 30 - 60                 | tipo II             | Intercara<br>Ferrita       |
|               | 10        | V <sub>2</sub> C, VC, VN, TiC, $\epsilon$ -Cu<br>Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> N, NbCN, NbC                                    | globulares<br>laminillas | 40 - 80<br>120 - 300    | tipo II<br>tipo III | Ferrita<br>limite de grano |
|               | 20        | V <sub>2</sub> C, VC, VN, TiN, NbCN, NbC                                                                                                        | globulares               | 125 - 300               | tipo III            | Ferrita                    |
| X52C          | 0         | Ti <sub>2</sub> N, TiN, TiC,<br>V <sub>2</sub> N, V <sub>2</sub> C, VC, FeVC <sub>4</sub>                                                       | globulares<br>cuadrados  | 50 - 100                | tipo II             | Ferrita<br>limite de grano |
|               | 3         | Ti <sub>2</sub> N, TiC, Fe <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> C<br>V <sub>2</sub> N, V <sub>2</sub> C, VC, FeVC <sub>4</sub>                          | globulares<br>listones   | 40 - 60<br>y 120 a 200  | tipo II<br>tipo III | Ferrita                    |
|               | 10        | Ti <sub>2</sub> N, TiC, TiCN, TiVN <sub>2</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub><br>V <sub>2</sub> N, V <sub>2</sub> C, VC, Fe <sub>3</sub> C   | globulares               | 200                     | tipo III            | Ferrita<br>limite de grano |
|               | 20        | TiVN <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> N, TiC, TiCN<br>V <sub>2</sub> N, V <sub>2</sub> C, VC, FeVC <sub>4</sub> , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | globulares               | $\geq 200$              | tipo III            | Ferrita                    |

Tabla 3.11: Caracterización de precipitados por medio de patrones de difracción de área selecta.

### 3.6.6. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se dividió en dos secciones, la primer parte, muestra los resultados obtenidos en los ensayos de tensión y microdureza, comparando y resaltando los cambios en las propiedades mecánicas determinadas en ambas secciones (longitudinales y transversales), incluyendo los resultados de las muestras tratadas térmicamente. Determinando la tenacidad de las distintas curvas de esfuerzo-deformación obtenidas para cada uno de los aceros.

En la segunda parte se muestra la caracterización, como resultado de los ensayos de fluencia lenta inmerso en un medio corrosivo, relacionando las reducciones de área y los índices de susceptibilidad obtenidos en ambas secciones y a los diferentes tiempos de pos-tratamiento.

#### Acero X52A

En la tabla 3.12 se muestra a manera de resumen el conjunto de resultados obtenidos en la sección longitudinal del acero X52A. A las 3 horas de tratamiento térmico, se manifiesta un efecto sobre las propiedades mecánicas, esto se puede observar en la figura 3.23(a), aumentando el esfuerzo de fluencia a 527MPa y la resistencia tensión a unos 600MPa aproximadamente con una ligera disminución en el por ciento de elongación determinada con respecto al acero sin tratamiento térmico.

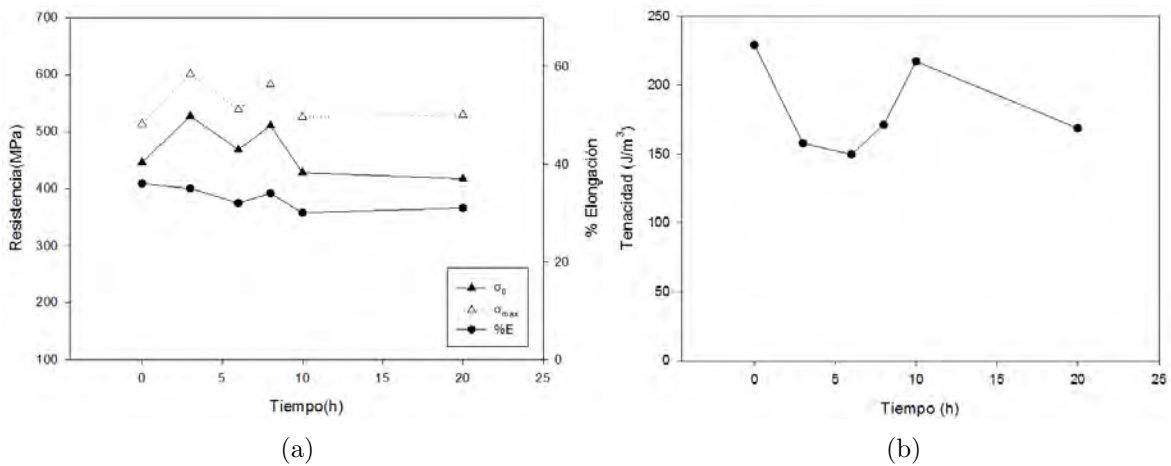


Figura 3.23: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52A.

El efecto del pos-tratamiento se sigue manifestando hacia tiempo mayores (ver figuras 3.23(a) y 3.23(b)), alrededor de las 8hr se observó una ligera variación, sin embargo, a tiempos mayores (10-20horas), las propiedades tienden a disminuir respecto al acero de llegada.

En la figura 3.23(b) podemos observar los valores de tenacidad gráficas con respecto al tiempo de pos-tratamiento para el acero X52A, determinado este valor a partir de la medición del área bajo la curva esfuerzo-deformación[109]. El comportamiento de la tenacidad mantiene una tendencia similar al por ciento de elongación, disminuyendo por efecto de la temperatura conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico.

| Acero       | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----|----|
| X52A(L)-0H  | 446             | 513                 | 229                  | 230 | 36 |
| X52A(L)-3H  | 527             | 601                 | 158                  | 233 | 35 |
| X52A(L)-6H  | 468             | 539                 | 150                  | 215 | 32 |
| X52A(L)-8H  | 510             | 583                 | 171                  | 218 | 34 |
| X52A(L)-10H | 428             | 525                 | 217                  | 207 | 30 |
| X52A(L)-20H | 417             | 529                 | 169                  | 218 | 31 |

Tabla 3.12: Acero X52A en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos

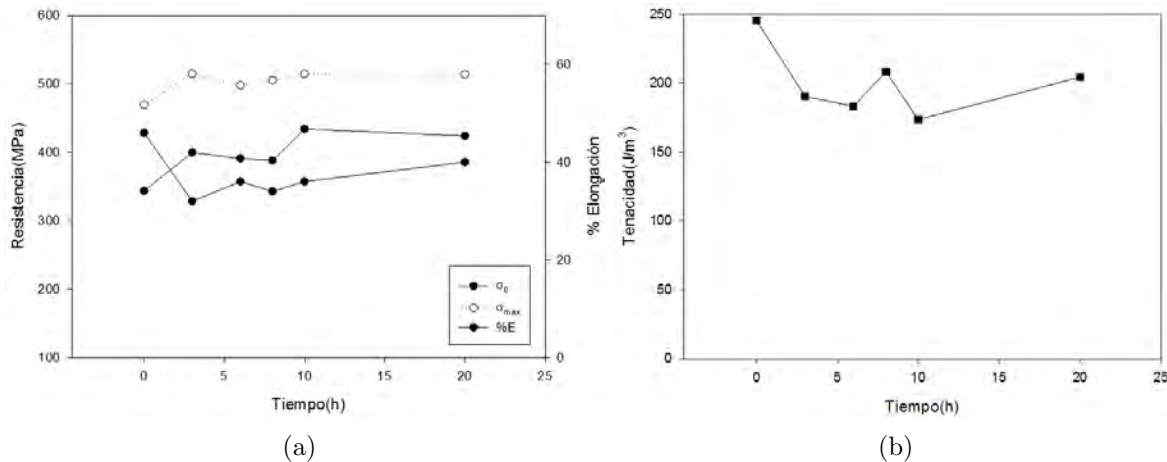


Figura 3.24: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52A.

En relación a las propiedades mecánicas obtenidas en la sección transversal del mismo acero, estas se presentan en la tabla 3.13. Es evidente que el efecto del pos-tratamiento aumenta las propiedades mecánicas en todos los tiempos empleados. Por otro lado, se observa una disminución en la elongación a medida que la resistencia aumenta hasta las 3 horas, para después aumentar hasta las 20 horas (ver figura 3.24(a)).

Es claro el efecto del pos-tratamiento en las propiedades mecánicas que inducen a mejorarlas en las primeras horas, el incremento es el resultado de una co-precipitación inducido por

la temperatura, el cual es mas evidente a las 10 horas de pos-tratamiento aumentando la  $\sigma_0$  (a 434MPa) y la  $\sigma_{max}$  (a 515MPa). Para el tiempo final de pos-tratamiento las propiedades no decaen bruscamente si no de forma asintótica. La microdureza mantiene un comportamiento casi constante, sin mostrar la transición de los cambios microestructurales en el rango de 3 a 10 horas con un promedio de 222 Vickers.

La figura 3.24(b) muestra la tenacidad obtenida en el acero X52A en su sección transversal. Se aprecia una caída del orden de un 29%, lo cual indica una menor absorción al impacto. Relacionado directamente este efecto a los cambios en la microestructura, específicamente a las segundas fases que se forman durante el pos-tratamiento.

| Acero       | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----|----|
| X52A(T)-0H  | 344             | 469                 | 246                  | 213 | 46 |
| X52A(T)-3H  | 400             | 515                 | 190                  | 222 | 32 |
| X52A(T)-6H  | 391             | 498                 | 183                  | 222 | 36 |
| X52A(T)-8H  | 388             | 505                 | 208                  | 222 | 34 |
| X52A(T)-10H | 434             | 515                 | 174                  | 222 | 36 |
| X52A(T)-20H | 424             | 514                 | 204                  | 217 | 40 |

Tabla 3.13: Acero X52A en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos.

## Acero X52B

Comparando los valores obtenidos en los ensayos de tensión correspondientes a la sección longitudinal, entre el acero X52A (tab. 3.12) y X52B (tab. 3.14), muestran un comportamiento similar, con un efecto inmediato a la temperatura, en el rango de 3 a 8 horas de pos-tratamiento, promoviendo transformaciones microestructurales tanto en la fase ferrítica como en la perlítica.

Bajo las condiciones experimentales la probeta a 3 horas, posee los valores mas altos en propiedades mecánicas como se observa en las figura 3.25(b), esto también se ve reflejado en la tenacidad, incrementando un 9% por arriba del él obtenido en la probeta en condiciones de llegada (ver figura 3.25(b)).

De la misma forma que el acero anterior, con una microestructura formada de ferrita y perlita, pero en este caso, con un tamaño de grano ligeramente más grueso, la temperatura después de tiempos largos de pos-tratamiento, traen un efecto contraproducente, donde a partir de las 6 horas las propiedades mecánicas empiezan a decaer.

La tenacidad depende de un innumerables detalles, tales como es el grado de deformación en caliente, la deformación austenítica, así también de la distribución de las fases que precipitan en la matriz del acero[85], como es el caso en esté trabajo, donde la activación de la co-precipitación

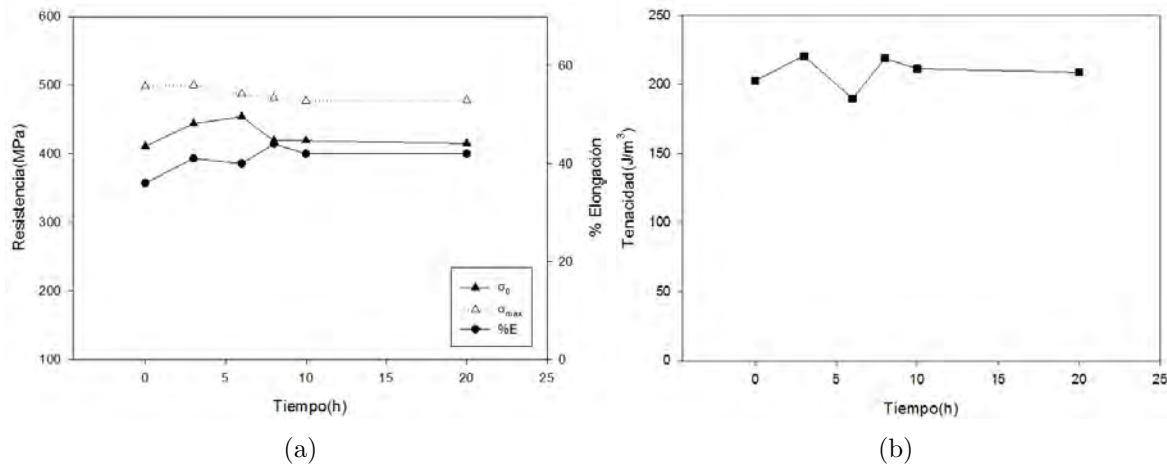


Figura 3.25: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52B.

se está llevando acabo mediante la temperatura. La figura 3.25(b) muestra cambios ligeros que van desde un 9 % a un 3 %, conforme avanza las el tiempo experimental.

| Acero       | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----|----|
| X52B(L)-0H  | 411             | 498                 | 203                  | 250 | 36 |
| X52B(L)-3H  | 444             | 500                 | 221                  | 241 | 41 |
| X52B(L)-6H  | 454             | 487                 | 190                  | 222 | 40 |
| X52B(L)-8H  | 419             | 481                 | 219                  | 205 | 44 |
| X52B(L)-10H | 419             | 477                 | 211                  | 216 | 42 |
| X52B(L)-20H | 415             | 478                 | 209                  | 218 | 42 |

Tabla 3.14: Acero X52B en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos.

Los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas para el acero X52B en su sección transversal, mostrada en la tabla 3.15 y la figura 3.26(a), exhiben una caída en su resistencia entre las 3 y 6 horas, donde esto puede ser causado por un comportamiento de relajación y recuperación. A 10 horas de pos-tratamiento muestra incremento tanto en la resistencia a la fluencia (71MPa) y su resistencia resistencia máxima (45MPa), y 14 puntos por arriba de microdureza Vickers en relación a la muestra de llegada.

La figura 3.26(b) muestra la tendencia de la tenacidad de esté acero, donde se observa un incremento de alrededor del 11 % a las 10 horas del tratamiento, que corresponde con el aumento en el %E al mismo tiempo (ver tabla 3.15). Los valores de tenacidad para este acero, en ambas secciones, son los que presentaron menores cambios respecto a su tenacidad registrada antes del pos-tratamiento térmico experimental.



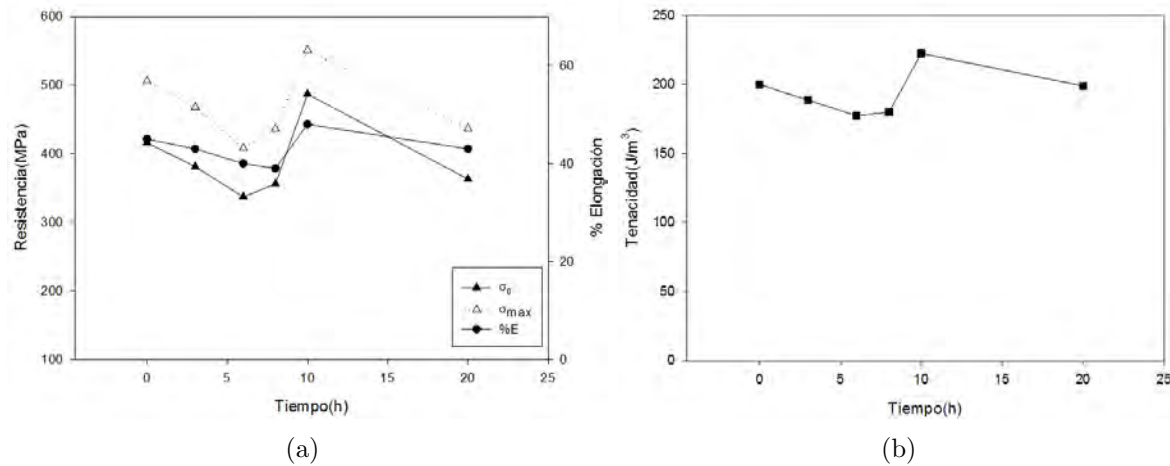


Figura 3.26: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52B.

| Acero       | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----|----|
| X52B(T)-0H  | 416             | 506                 | 200                  | 226 | 45 |
| X52B(T)-3H  | 381             | 468                 | 189                  | 202 | 43 |
| X52B(T)-6H  | 337             | 408                 | 177                  | 206 | 40 |
| X52B(T)-8H  | 356             | 436                 | 180                  | 237 | 39 |
| X52B(T)-10H | 487             | 551                 | 222                  | 240 | 46 |
| X52B(T)-20H | 363             | 437                 | 199                  | 202 | 43 |

Tabla 3.15: Acero X52B en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos.

### Acero X52C

Las propiedades mecánicas obtenidas para el acero X52C en este trabajo, en su sección longitudinal, se presenta resumidas en la tabla 3.16. Los cambios microestructurales vistos (fig. 3.16), donde se observa la recuperación de poligonalidad en los granos y engrosamiento de los ferrita basáltica, activada mediante la temperatura no coadyuvan al reforzamiento del acero.

La figura 3.27(a) muestra ligeras variaciones en sus propiedades mecánicas por efecto del pos-tratamiento. Donde a las 3 horas manifiesta una disminución en la resistencia que se ve reflejada en el porcentaje de elongación del acero. Posteriormente el acero presenta un ligero aumento, donde se mantienen sin cambios significantes durante los siguientes tiempos de pos-tratamiento.

Considerando de forma general que los factores que contribuyen al reforzamiento en ferrita-bainita y ferrita basáltica son: el tamaño de grano, la densidad de dislocaciones, la distribución y tamaño de carburos[33]; esto indica que los cambios efectuados en esta microestructura duran-

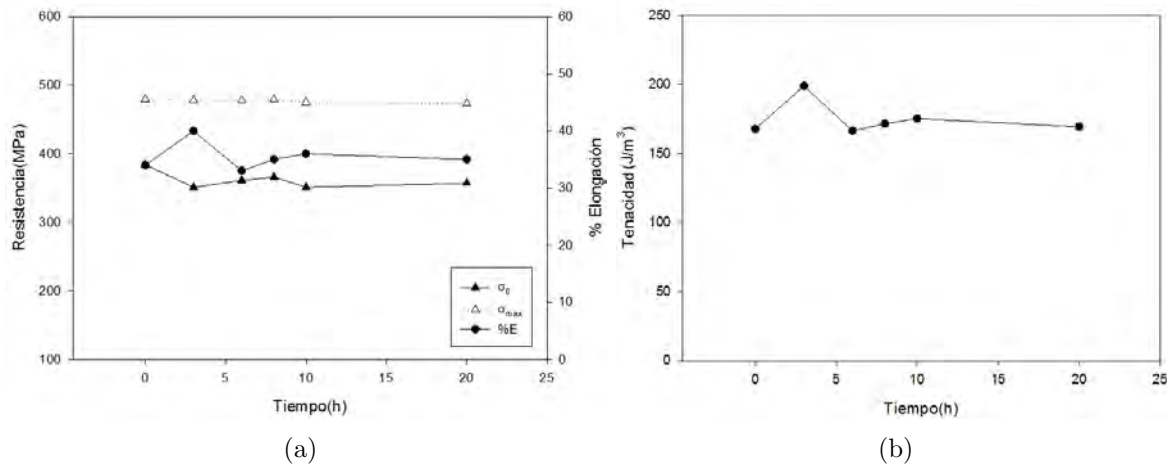


Figura 3.27: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección longitudinal del acero X52C.

te el pos-tratamiento, se trata de una recuperación del fase de ferrita, y una redistribución de los carburos muy finos presente en la condición de llegada, e implica tal vez, solo un crecimiento y aglomerado de los mismos.

La tenacidad calculada para esté acero (fig 3.27(b)), presenta cambios que se podrían considerar imperceptibles, casi a valor constante, exceptuando a las 3 horas, esta modificación en el valor de tenacidad, se puede deber mas que nada a la liberación de esfuerzos residuales en la matriz del acero.

| Acero       | $\sigma_0$ (MPa) | $\sigma_{max}$ (MPa) | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|------------------|----------------------|----------------------|-----|----|
| X52C(L)-0H  | 384              | 479                  | 168                  | 219 | 34 |
| X52C(L)-3H  | 351              | 478                  | 199                  | 202 | 40 |
| X52C(L)-6H  | 361              | 478                  | 166                  | 200 | 33 |
| X52C(L)-8H  | 366              | 479                  | 171                  | 204 | 35 |
| X52C(L)-10H | 351              | 475                  | 175                  | 215 | 36 |
| X52C(L)-20H | 357              | 473                  | 169                  | 211 | 35 |

Tabla 3.16: Acero X52C en sección longitudinal. Resultados de los ensayos mecánicos.

La tabla 3.17 corresponde a las propiedades mecánicas obtenidas para el acero X52C en su sección transversal. Se observan variaciones muy ligeras por efecto del pos-tratamiento (fig. 3.28(a)), un comportamiento muy similar a la sección longitudinal del mismo acero (ver figura 3.27(a)). Posiblemente lo que esta sucediendo es resultado de que exista un efecto de recuperación, más la liberación de esfuerzos residuales, aunado a una esferoidización, con un posible crecimiento de los carburos, y cierta tendencia a que la ferrita sea más equiaxial[3].

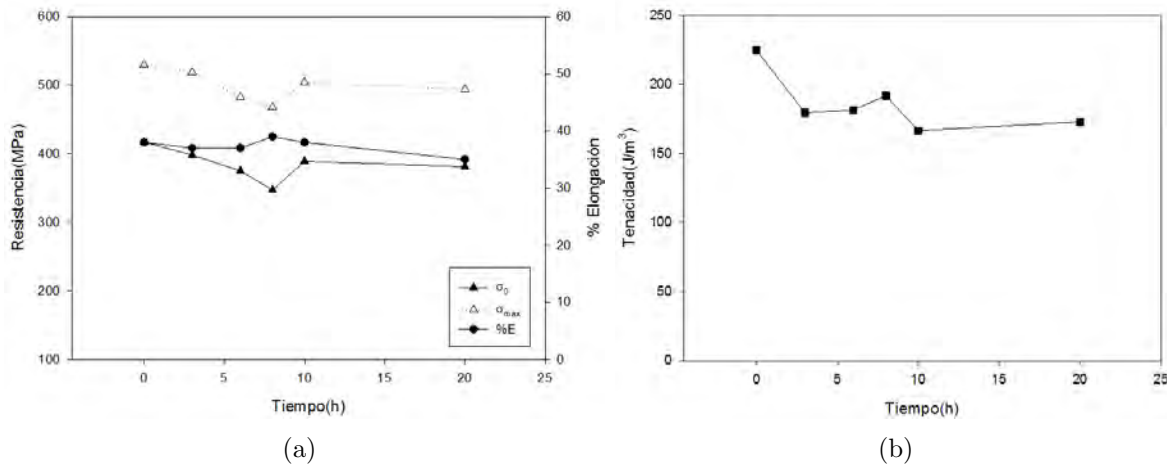


Figura 3.28: Variación de las propiedades mecánicas en función al tiempo de pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52C.

| Acero       | $\sigma_0(MPa)$ | $\sigma_{max}(MPa)$ | Tenacidad( $J/m^3$ ) | MHV | %E |
|-------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----|----|
| X52C(T)-0H  | 417             | 530                 | 225                  | 221 | 38 |
| X52C(T)-3H  | 398             | 519                 | 179                  | 203 | 37 |
| X52C(T)-6H  | 375             | 483                 | 181                  | 218 | 37 |
| X52C(T)-8H  | 347             | 468                 | 192                  | 197 | 39 |
| X52C(T)-10H | 389             | 504                 | 166                  | 204 | 38 |
| X52C(T)-20H | 381             | 494                 | 173                  | 205 | 35 |

Tabla 3.17: Acero X52C en sección transversal. Resultados de los ensayos mecánicos.

Sin embargo, a las 10 horas de tratamiento se muestra un ligera caída en su resistencia mecánica que se debe a un movimiento de las partículas de segundas fases por efecto de la temperatura. Los cambios microestructurales presentes en la figura 3.17, no se reflejan en el porcentaje de elongación calculado, ya que éste se mantiene casi constante. No obstante, en la figura 3.28(b), donde se observa la tenacidad con respecto al tiempo, se puede apreciar un cambio en la tenacidad, disminuyendo en todas las probetas tratadas térmicamente de 15 a 25 %.

La figura 3.29 muestra la correlación  $\sigma_{max}(MPa)$  con el tiempo de pos-tratamiento para los aceros X52 (A, B y C). Con lo que respecta a las secciones longitudinales (fig. 3.29(a)), es claro que el acero X52A obtiene el aumento de resistencia más considerable, por efecto de los mecanismos de coalescencia y co-precipitación activados a raíz de la temperatura en el tratamiento térmico. Por otro lado, la figura 3.29(b) corresponde a las secciones transversales, donde el acero X52B es el que presenta una variación sobresaliente.

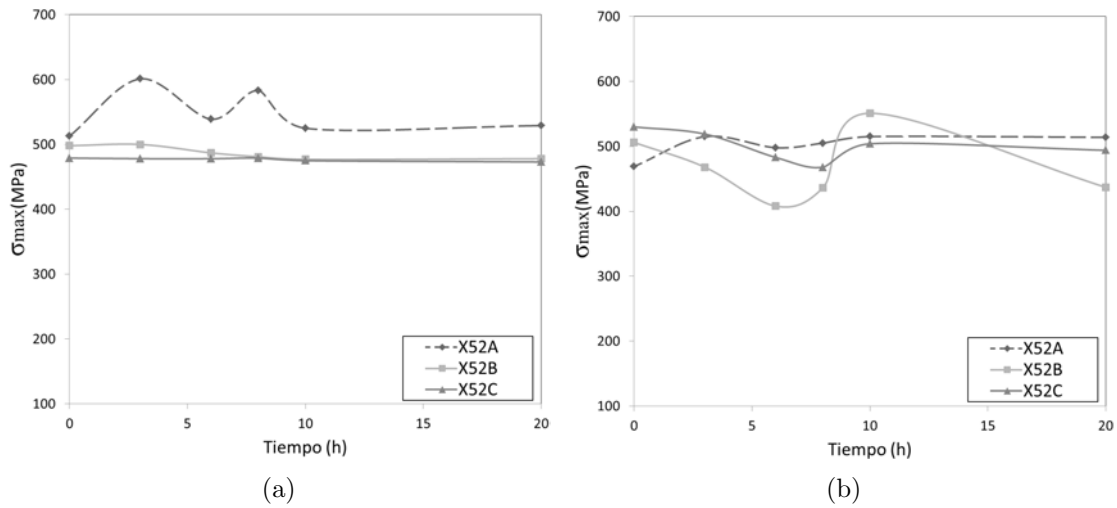


Figura 3.29:  $\sigma_{max}$  (MPa) con respecto al tiempo de pos-tratamiento de los acero X52(A, B y C), a)longitudinal b)transversal.

### 3.6.7. Caracterización mecánica por SSRT

En el siguiente sección se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de fluencia lenta, bajo el efecto del medio formado por una disolución de cloruro de sodio y ácido acético en agua destilada, sin dejar a un lado el  $CO_2$  inyectado durante el ensayo.

#### Acero X52A

Los resultados del ensayo de SSRT son usados ampliamente en la evaluación para determinar el rango de susceptibilidad a la fractura inducida por corrosión bajo esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés), en un medio ambiente definido. La tabla 3.18 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de fluencia lenta, pertenecientes a la sección longitudinal del acero X52A. En este caso, la probeta de llegada sin tratamiento térmico presentó un 0.235 en el  $I_{scc}$ .

Por otro lado, la variación del diámetro final en la sección transversal (ver tabla 3.19), muestra variaciones casi imperceptible a la solución en las primeras horas(0 a 10h). Esto se ve reflejado en el porcentaje de reducción de área, donde los valores apenas oscilan entre 68.959 % y 65.861 %. Y no es hasta las 20 horas, donde se aprecia el cambio significativo al igual que en el corte longitudinal.

| Acero       | $\phi_i mm^a$ | $\phi_f mm^b$ | $A_i mm^2c$ | $A_f mm^2d$ | %R.A. <sup>f</sup> | $I_{scc}$ |
|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|--------------------|-----------|
| X52A(L)-0H  | 3.5           | 2.26          | 9.621       | 4.011       | 58.305             | 0.235     |
| X52A(L)-3H  | 3.5           | 2.05          | 9.621       | 3.301       | 65.694             | 0.139     |
| X52A(L)-8H  | 3.5           | 1.99          | 9.621       | 3.110       | 67.673             | 0.113     |
| X52A(L)-10H | 3.5           | 1.74          | 9.621       | 2.378       | 75.285             | 0.013     |
| X52A(L)-20H | 3.5           | 2.22          | 9.621       | 3.870       | 59.768             | 0.216     |

<sup>a</sup> Diametro inicial del la probeta de tensión

<sup>b</sup> Diametro final del la probeta de tensión

<sup>c</sup> Área inicial de la probeta de tensión

<sup>d</sup> Área final de la probeta de tensión

<sup>f</sup> Porcentaje de reducción de área

Tabla 3.18: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52A en su sección longitudinal.

| Acero       | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | $I_{scc}$ |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|-----------|
| X52A(T)-0H  | 3.5         | 2.00        | 9.621      | 3.142      | 67.347 | 0.041     |
| X52A(T)-3H  | 3.5         | 1.95        | 9.621      | 2.986      | 68.959 | 0.018     |
| X52A(T)-8H  | 3.5         | 2.00        | 9.621      | 3.157      | 67.183 | 0.043     |
| X52A(T)-10H | 3.5         | 2.05        | 9.621      | 3.285      | 65.861 | 0.062     |
| X52A(T)-20H | 3.5         | 2.45        | 9.621      | 4.714      | 51.000 | 0.274     |

Tabla 3.19: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52A en su sección transversal.

Tomando en cuenta las fotomicrografías de la superficie, vista en la caracterización de llegada (ver figura 3.8(d)), este acero presenta la menor cantidad de defectos producidos durante los procesos de fabricación, como por ejemplo, las cavidades de inclusiones no metálicas. Este tipo de defectos pueden provocar un par galvánico que resulte en la formación de picaduras y con ello mayor susceptibilidad.

La variación del índice de susceptibilidad al medio corrosivo con respecto al tiempo de post-tratamiento se muestra en la figura 3.30, para ambas secciones, en la cual se observa, que la susceptibilidad al medio corrosivo disminuye dentro del rango de 3 a 10 horas en lo que respecta a la sección longitudinal, obteniendo el menor grado de susceptibilidad a las 10 horas de post-tratamiento, comparado a la muestras ensayada al aire. Por ultimo, el efecto más severo se produce a 20 horas, esto se puede deber a la migración y crecimiento de precipitados en los limites de grano, facilitando el ataque intergranular de la solución. Cuando esté índice se acerca más a uno indica un incremento en el grado de susceptibilidad al medio, de manera que el %R.A. es menor.

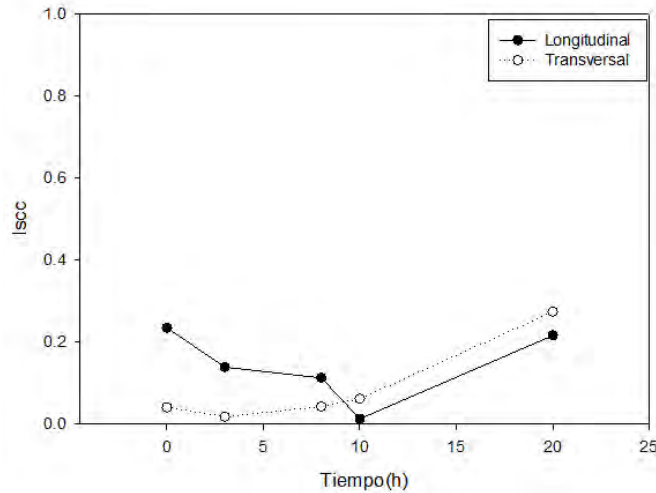


Figura 3.30: Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52A.

### Acero X52B

El acero X52B, en su dirección longitudinal al sentido de laminación, exhibe una severa caída de ductilidad al ser expuesta a la solución ácida[110], en las condiciones iniciales, como lo muestra la tabla 3.20. Sin embargo, a las 3 horas el %R.A. se recupera de forma significativa perdiendo solo un 36%. Por otro lado, al aumentar el tiempo de pos-tratamiento presenta nuevamente pérdida de ductilidad durante las 8 y 10 horas, y a las 20 horas vuelve a mostrar un aumento en la reducción de área.

El acero X52B en su sección transversal exhibe un comportamiento opuesto a la sección transversal del acero X52A, obteniendo un incremento en la susceptibilidad al medio, permitiendo las reacciones electroquímicas en la superficie de las muestras. Ésta tendencia se presenta para casi todos los tiempos usados experimentalmente, excepto a las 20 de pos-tratamiento, en donde se obtuvo un aumento en la ductilidad, lo que se traduce en un comportamiento inerte a la solución corrosiva y un índice de sensibilización bajo, de apenas 0.021(ver tabla 3.21).

| Acero       | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | $I_{SSR}$ |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|-----------|
| X52B(L)-0H  | 3.5         | 2.94        | 9.621      | 6.789      | 29.440 | 0.607     |
| X52B(L)-3H  | 3.5         | 2.10        | 9.621      | 3.464      | 64.000 | 0.147     |
| X52B(L)-8H  | 3.5         | 2.49        | 9.621      | 4.869      | 49.387 | 0.342     |
| X52B(L)-10H | 3.5         | 2.48        | 9.621      | 4.830      | 49.793 | 0.336     |
| X52B(L)-20H | 3.5         | 2.04        | 9.621      | 3.285      | 65.861 | 0.122     |

Tabla 3.20: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52B en su sección longitudinal.

| Acero       | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | % $A_F$ |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|---------|
| X52B(T)-0H  | 3.5         | 2.22        | 9.621      | 3.871      | 59.768 | 0.177   |
| X52B(T)-3H  | 3.5         | 2.56        | 9.621      | 5.147      | 46.501 | 0.360   |
| X52B(T)-8H  | 3.5         | 2.65        | 9.621      | 5.578      | 42.023 | 0.422   |
| X52B(T)-10H | 3.5         | 2.71        | 9.621      | 5.768      | 40.048 | 0.449   |
| X52B(T)-20H | 3.5         | 1.88        | 9.621      | 2.776      | 71.148 | 0.021   |

Tabla 3.21: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52B en su sección transversal.

El efecto en la susceptibilidad calculada en función del tiempo, se muestra en la figura 3.31 para el acero X52B. No se puede correlacionar directamente con el acero X52A (ver figura 3.30), aún cuando la matriz metálica de estos dos aceros, está formada básicamente de ferrita y perlita, con un enfriamiento controlado al final del proceso termomecánico y un tamaño de grano similar. De acuerdo al análisis de susceptibilidad para la sección longitudinal, da evidencia, de que esta sección presenta la menor sensibilidad a la solución por efecto del pos-tratamiento. Esto puede ser producto de una relajación de esfuerzos. Esto se puede corroborar en la figura 3.31.

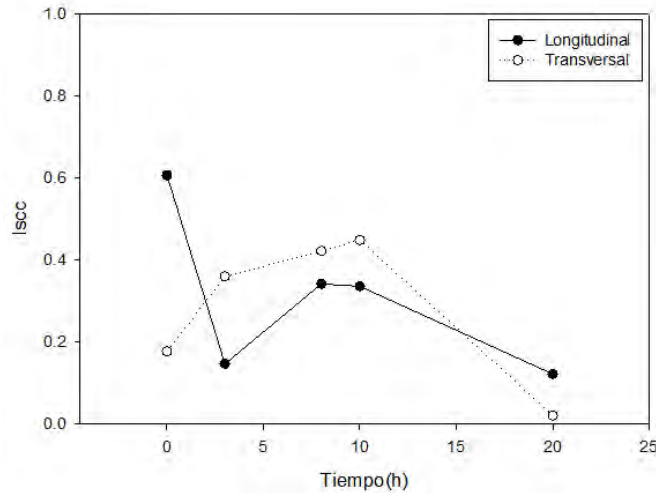


Figura 3.31: Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52B.

### Acero X52C

Las tablas 3.22 y 3.23, muestran los datos obtenidos en la sección longitudinal y transversal mediante los ensayos de SSRT para el acero X52C. Se observa una tendencia muy parecida en ambas secciones, en función del pos-tratamiento, evidenciando la baja respuesta al medio corrosivo conforme el tratamiento térmico es más prolongado. Así por ejemplo, el %R.A. medido aumenta de un 22.56 % en la probeta sin tratar térmicamente, a un 71.15 % en la muestra con 20 horas de tratamiento térmico, en el sentido longitudinal.

| Acero       | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | % $A_F$ |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|---------|
| X52C(L)-0H  | 3.5         | 3.08        | 9.621      | 7.451      | 22.560 | 0.714   |
| X52C(L)-3H  | 3.5         | 2.01        | 9.621      | 3.173      | 67.020 | 0.150   |
| X52C(L)-8H  | 3.5         | 1.88        | 9.621      | 2.776      | 71.148 | 0.098   |
| X52C(L)-10H | 3.5         | 1.76        | 9.621      | 2.433      | 74.713 | 0.052   |
| X52C(L)-20H | 3.5         | 1.88        | 9.621      | 2.776      | 71.148 | 0.098   |

Tabla 3.22: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52C en su sección longitudinal.

El grado de ductilidad en la sección transversal (ver tabla 3.23), resalta que el efecto es relativamente igual al sentido longitudinal, obteniendo una mínima diferencia entre cada una de las direcciones en que fue seccionado el acero, respecto al sentido del trabajado mecánico en el proceso de producción. La baja del potencial con el que actúa el medio corrosivo, puede estar dando por el mecanismo de liberación de esfuerzos y la tendencia a suavizar los ángulos



| Acero       | $\phi_i mm$ | $\phi_f mm$ | $A_i mm^2$ | $A_f mm^2$ | %R.A.  | % $A_F$ |
|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------|---------|
| X52C(T)-0H  | 3.5         | 2.78        | 9.621      | 6.070      | 36.911 | 0.536   |
| X52C(T)-3H  | 3.5         | 2.19        | 9.621      | 3.767      | 60.848 | 0.236   |
| X52C(T)-8H  | 3.5         | 2.15        | 9.621      | 3.630      | 62.265 | 0.218   |
| X52C(T)-10H | 3.5         | 1.69        | 9.621      | 2.243      | 76.685 | 0.037   |
| X52C(T)-20H | 3.5         | 2.00        | 9.621      | 3.142      | 67.347 | 0.154   |

Tabla 3.23: Resultados de SSRT bajo un medio corrosivo, acero X52C en su sección transversal.

en los límites de grano (ver figuras 3.16 y 3.17).

Correlacionado el  $I_{sc}$  con la variación de las propiedades mecánicas tensiles (ver tablas 3.16 y 3.17) mostradas en la sección anterior, el resultado del aumento a la resistencia a la corrosión se da a expensas de la baja en la propiedades mecánicas[83]. De manera general, el comportamiento de este acero es el que presenta mejor respuesta al pos-tratamiento térmico con respecto al ensayo de SSRT, obteniendo los %R.A. más elevados, traduciéndose en una alta ductilidad. El índice de susceptibilidad a la corrosión, indica la tendencia a la pasivación del acero, quedando menos propenso a los mecanismos de oxidación que generan la degradación de la matriz ferrosa.

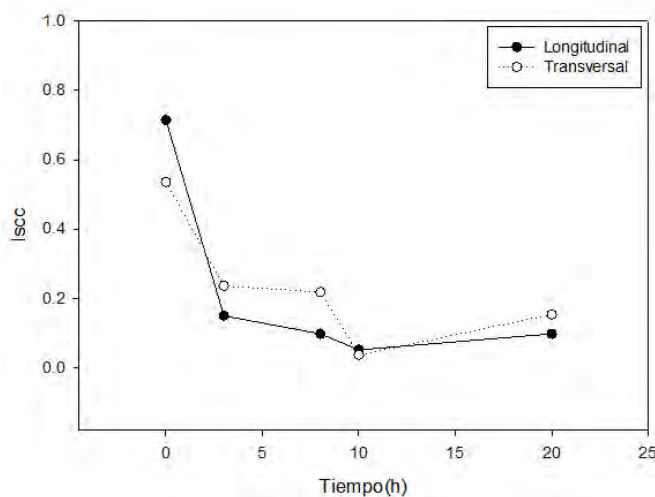


Figura 3.32: Índice de susceptibilidad en relación al tiempo de pos-tratamiento, acero X52C.

### 3.6.8. Caracterización Fractográfica

En ésta sección se muestran las fotomicrografías de las fracturas, con el objetivo de estudiar los cambios topográficos de las superficies fracturadas, después de los ensayos SSRT, en distintas condiciones para los tres aceros bajo estudio.

#### Acero X52A

Los cambios obtenidos en las fracturas de la sección longitudinal de este acero, se muestran en la figura 3.33. El acero ensayado al medio ambiente, muestra una fractura esencialmente dúctil (fig. 3.33(a)). La fotomicrografía de la misma sección pero expuesta a la solución corrosiva presenta cambios en la forma de la fractura, siendo esencialmente una fractura frágil, en donde las cavidades de los microhuecos son de mayor tamaño, en un rango de 2 a 10  $\mu m$  en tamaño (ver figura 3.33(b)). Por ultimo, en el acero con 10 horas de tratamiento térmico, la fractura es fundamentalmente de tipo dúctil, pero a diferencia de los dos anteriores, el desgarramiento del material en forma de microhuecos ya no se pueden ver fácilmente.

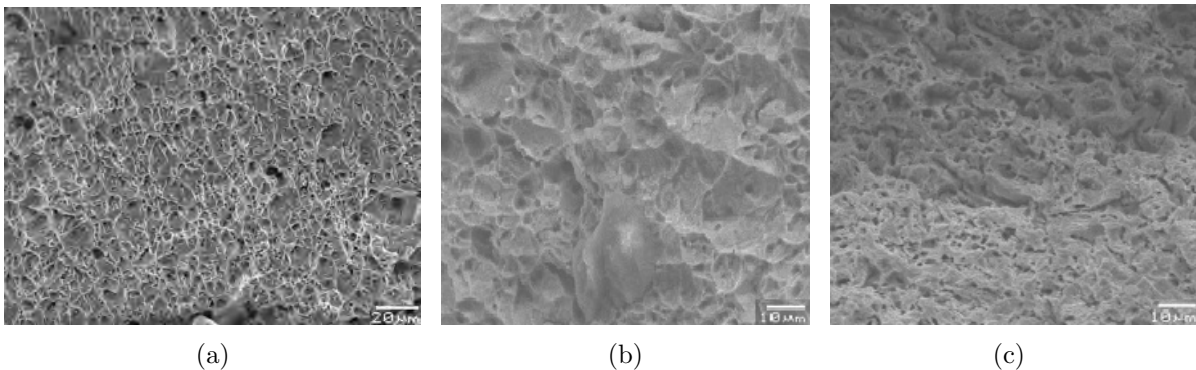


Figura 3.33: Evolución de la fractura, a) llegada al aire, b) llegada en medio corrosivo y c) 10 h de pos-tratamiento.

La serie de fotomicrografías 3.34 pertenecen a la sección transversal del acero X52A. La imagen de la probeta inmersa en la solución corrosiva pero sin tratamiento térmico, muestra un comportamiento ligeramente frágil, con presencia de pliegues a causa del desgarramiento de material (en el centro de la imagen), todo esto por efecto de la carga unidireccional aplicada en el ensayo (fig. 3.34(a)). Para las 10 horas de pos-tratamiento térmico (fig. 3.34(b)) la micrografía presenta una fractura dúctil, con coalescencia de microhuecos.

Finalmente a las 20 horas de pos-tratamiento, se muestra una fractura de apariencia dúctil, aún cuando a causa del daño sufrido por la corrosión la forma radial de los microhuecos no son

claros, se logra apreciar sitios en donde hubo desgarramiento de material.

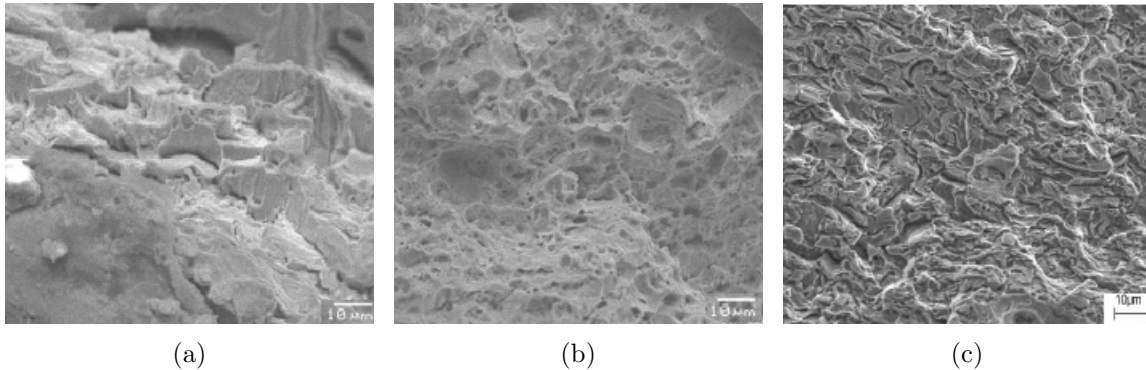


Figura 3.34: Evolución de la fractura, a) llegada en medio corrosivo, b) 10 h de pos-tratamiento y c) 20 h de pos-tratamiento.

### Acero X52B

De la misma forma que el acero anterior, la fotomicrografía de la sección longitudinal del acero X52B sin tratamiento térmico y libre de la solución corrosiva (fig. 3.35(a)), muestra una fractura dúctil, con regiones formadas esencialmente de coalescencia de microhuecos. En este tipo de fracturas, los microhuecos nuclean en inclusiones, carburos o otras fases dispersas[111]. La figura 3.35(b) perteneciente al acero sin tratamiento térmico, pero inmersa en la solución ácida, sigue presentando un comportamiento dúctil obteniendo microcavidades con un tamaño de más de  $10\mu m$ , así también muestra residuos de corrosión.

Por último, a las 10 horas de pos-tratamiento observamos una superficie con indicios de lo puedo ser una fractura trasgranular por efecto del medio ambiente usado, y regiones con cuasi-clivaje.

Correlacionando la apariencia entre la fractura del material ensayado al aire y la inmersa en la solución (sin tratamiento térmico), se puede corroborar la pérdida de ductilidad de este acero, a causa de su alta sensibilidad al medio corrosivo. Esta tendencia concuerda con el elevado índice de susceptibilidad obtenido (ver figura 3.31).

Análogamente los cambios a consecuencia del pos-tratamiento en la sección transversal del acero X52B se muestran en las figuras 3.35. En la superficie de la fractura (fig. 3.36(a)) se observa un aumento de la fragilización del acero, en relación al acero de llegada ensayada al aire, con microcavidades que van de 1 a  $10\mu m$  en tamaño.

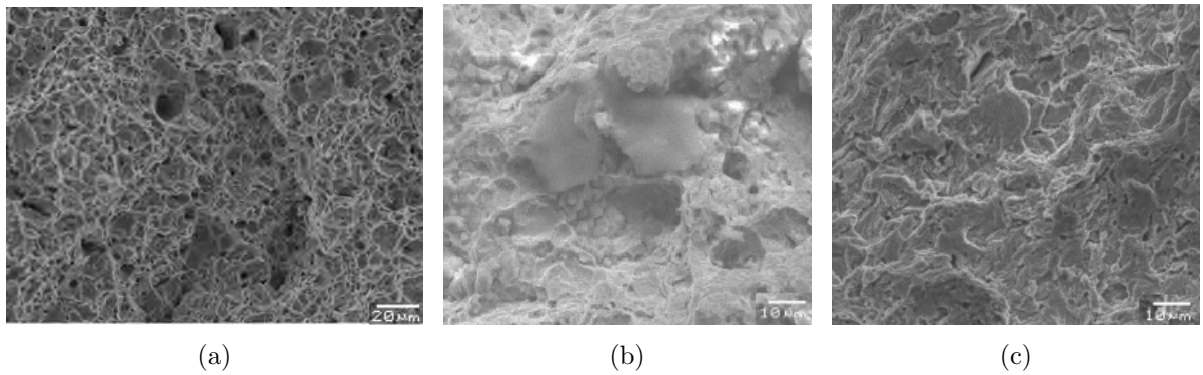


Figura 3.35: Evolución de la fractura, a) llegada al aire, b) llegada en medio corrosivo y c) 10 h de pos-tratamiento.

A las 10 horas de tratamiento térmico (fig. 3.36(b)) la fractura está formada por una mezcla de microhuecos, clivaje y cuasi-clivaje[112]. Esta podría ser una región de transición, ya que a partir de los cambios en reducción de área obtenidos en los ensayos de SSRT, este es uno de los tiempos que presenta un mayor índice de susceptibilidad (ver figura 3.31). La fractografía 3.36(c) corresponde a 20 horas de tratamiento térmico, en la cual se muestra una fractura dúctil, con un cierto daño superficial.

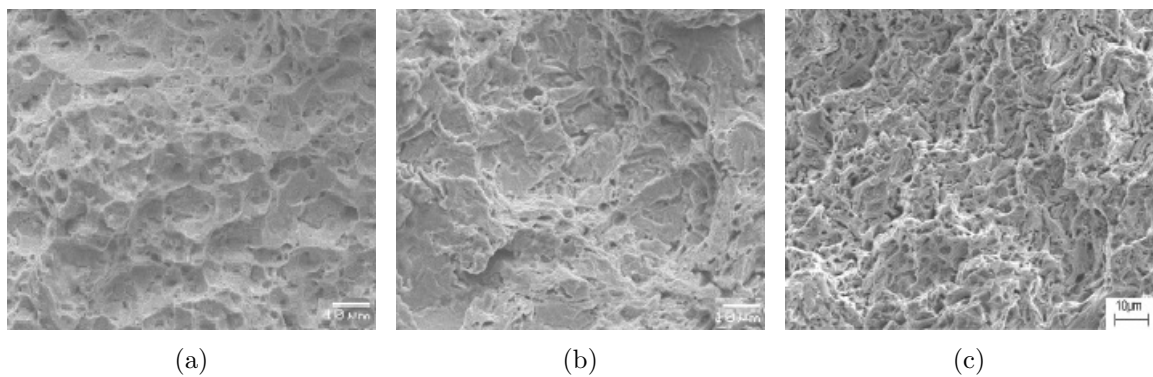


Figura 3.36: Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52B sección transversal.

## Acero X52C

En relación a las fracturas del acero X52C en su sección longitudinal (fig. 3.37), la figura 3.37(a) muestra a la probeta en condiciones de llegada, que presenta evidencia de alta ductilidad antes de ser expuestas a un medio ambiente corrosivo. La micrografía 3.37(b) da evidencia de una fractura intergranular aún cuando la superficie muestra ataque de la solución, como residuos de óxidos.

A 20 horas de pos-tratamiento (ver fig. 3.37(c)), se observa una fractura dúctil, esto concuerda con los resultados obtenidos y que se presentan en la tabla 3.22, donde se obtiene un aumento en el %R.A. y el  $I_{sec}$  disminuye en comparación al acero sin tratar térmicamente.

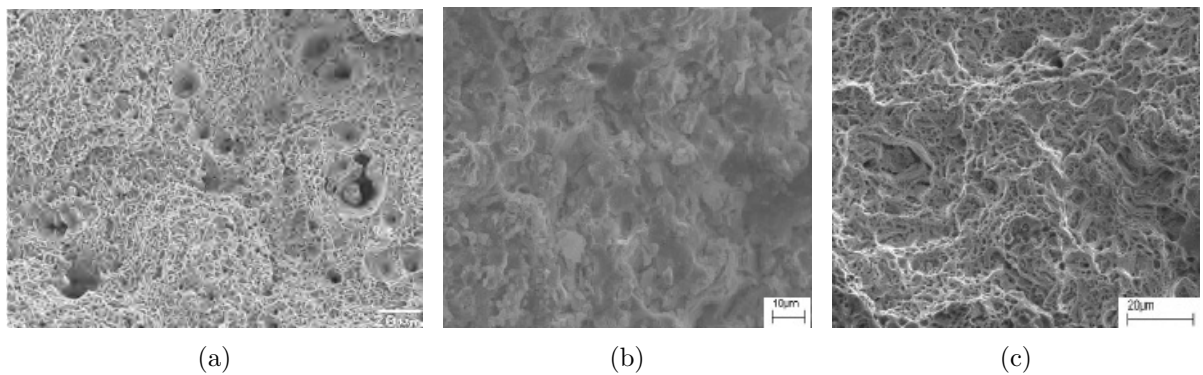


Figura 3.37: Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52C sección longitudinal.

La poca ductilidad de la sección transversal del acero X52C, sin tratamiento térmico inmerso en el medio corrosivo, se observa en la figura 3.38(a). El daño para las 3 horas de pos-tratamiento es menos severo, en la micrografía de la figura 3.38(b) se aprecia los pliegues de desgarramiento y los relieves propios de una fractura plástica. La imagen del acero tratado térmicamente por 20 horas (fig. 3.38(c)), presenta en su superficie cavidades de inclusiones que fueron arrancadas en el ensayo y el desgarre intergranular de una fractura dúctil.

El aumento de la ductilidad y su número de  $I_{ssc}$  en este acero, que está formado principalmente de ferrita acicular, debe estar relacionado a la redistribución homogénea de los carburos de V y Ti contenidos en la matriz metálica, que se alcanzan, debido a los procesos de transformación activados en el laminado en caliente y al envejecimiento[113, 114]. Las micrografías de las superficies fracturadas a través del ensayo de SSRT, muestran que el efecto del medio corrosivo en los 3 aceros, se hace presente mediante la pérdida de ductilidad[115].

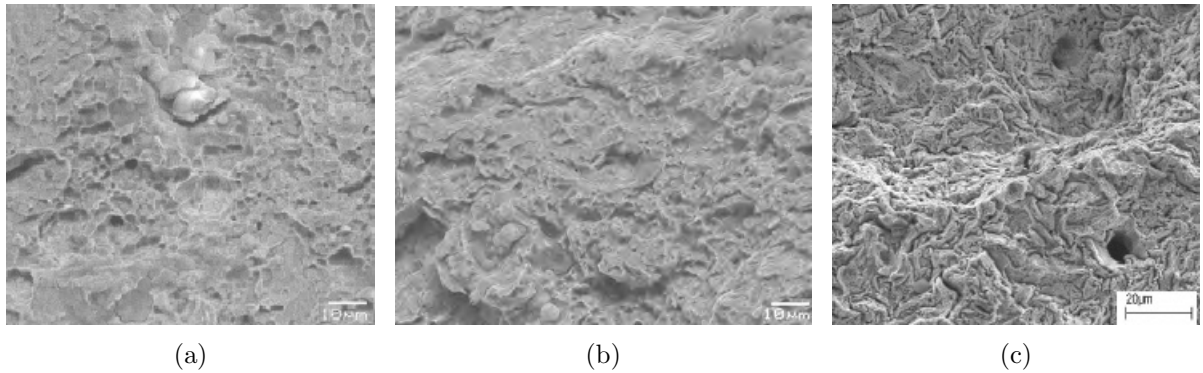


Figura 3.38: Evolución de la fractura bajo el efecto del pos-tratamiento, acero X52C sección transversal.

# Capítulo 4

## Discusión de los Resultados

El presente trabajo confirma la existencia de transformaciones microestructurales y cambios en propiedades mecánicas a consecuencia de un tratamiento isotérmico posterior al proceso de producción[116, 113, 117, 77]. Por ejemplo, en las fotomicrografías 3.23 y 3.24 (ver sección 3.6.4) obtenidas mediante la microscopia electrónica de barrido para el acero X52A en ambas secciones, mostraron evidencia de los cambios microestructurales. En estos cambios se destaca la tendencia a formar una ferrita más equiaxial, coalescencia de subgranos y una pérdida de agudeza de los ángulos formados entre los límites de grano, por efecto del mecanismo de recristalización que se forma. Sin embargo, aún cuando los cambios observados no afectan el tamaño de grano promedio, se observaron variaciones en las propiedades mecánicas. Estos efectos en general, se manifestaron en los aceros bajo estudio.

Específicamente los aceros formados de una matriz ferrítico-perlítica (aceros X52A y X52B) mostraron una respuesta similar al pos-tratamiento en relación a su caracterización mecánica, donde las secciones longitudinales presentaron un ligero incremento a las 3 horas de tratamiento térmico. Por ejemplo, el acero X52A aumenta en un rango de 80 a 90MPa y el acero X52B de 30MPa en su  $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$  respectivamente (ver tabla 3.12 y 3.14). En relación a las secciones transversales obtienen un máximo a las 10 horas incrementándose entre 35 a 55MPa el acero X52A, y 45 a 70MPa el X52B, en su  $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$  (ver tablas 3.13 y 3.15). Por otro lado, aunado a estos aumentos hay una pérdida aparente de la tenacidad, y en general al tiempo máximo de tratamiento esta tendencia se modifica. En cuanto a dureza se refiere no se mostraron cambios apreciables.

En la caracterización realizada por microscopia electrónica de transmisión se observaron cambios en las partículas precipitadas por efecto del pos-tratamiento, promoviendo el movimiento de elementos intersticiales y sustitucionales durante el pos-tratamiento dentro de la matriz del acero. La co-precipitación en límites de grano así como en la matriz ferrítica, obtenida en el presente trabajo, promovió el reforzamiento de los aceros, lo cual concuerda en general

con lo reportado en la literatura[79, 80]. La caracterización mediante los patrones de difracción de área selecta se caracterizaron partículas precipitadas de segunda fase, como:  $(Nb, Ti)C$ ,  $TiVC_2$ ,  $NbN$ ,  $NbC$ , y  $VN$  manifestándose estas principalmente, a tiempos cortos de tratamiento térmico. Mientras a tiempos largos (10 y 20h) se caracterizaron partículas de precipitados tales como  $(Nb, Ti)C$ ,  $TiVC_2$ ,  $NbN$ ,  $NbC$ ,  $VN$  y  $\epsilon - Cu VC$ ,  $V_2C$ ,  $FeVC_4$ . La distribución de estos precipitados a tiempos cortos fue de forma homogénea y conforme aumenta el tiempo, promoviendo mecanismo de redistribución, coalescencia, crecimiento de precipitados dentro y en límites de grano. Así mismo es evidente una movilidad de los defectos en la red cristalina, lo cual implicó que las propiedades mecánicas se modificaran en algunos de los aceros estudiados. Sin embargo, a tiempos mayores, el aumento de los distintos eventos antes mencionados, llegan a causar una reducción en el número de precipitados por unidad de área, induciendo una mayor movilidad de los defectos, lo que implicó una reducción de las propiedades mecánicas. En la tabla 3.11 se puede apreciar en cuanto al tamaño promedio de los precipitados, esta tendencia, en función de los tiempos de tratamiento. Específicamente el acero X52A muestra el intervalo más cerrado en el tamaño de precipitados que van de 40 a 200nm y el X52B este rango se extiende de 30 a 300nm a lo largo del pos-tratamiento. Se ha reportado que reducciones en la densidad de precipitados, mejora la movilidad de dislocaciones[74], como consecuencia disminuye la cedencia y resistencia, así una menor temperatura de transición dúctil-frágil, y una mayor tenacidad al impacto[82, 74, 80].

También se ha reportado en aceros microaleados, en presencia de C y N en solución sólida, cuando son tratados térmicamente alrededor de los 600 °C, incrementa la precipitación de carburos de V y Nb, este fenómeno hace referencia a un endurecimiento secundario. Los precipitados así obtenidos presentan un espaciamiento pequeño, obstruyendo el movimiento de dislocaciones y por lo tanto producen endurecimiento[82, 80]. Ahora bien, por efecto de la coalescencia de precipitados y su co-precipitación, se ha reportado la obtención de precipitados formados de una mezcla de carburos, por ejemplo, carburos de Ti conteniendo Nb al presentar una similar estructura cristalina[118]. El V es elemento menos efectivo en el refinamiento de grano pero alcanza una gran co-precipitación a baja temperaturas por tener una gran solubilidad[118, 95]. Por lo que en el presente estudio, el análisis realizado mediante microscopía electrónica de transmisión, muestra que el tamaño promedio de precipitados están íntimamente relacionados con el pos-tratamiento termomecánico realizado.

Es evidente que el acero X52A, el cual presentó el máximo de propiedades mecánicas (ver figura 3.29), esto quiere decir que además de los efectos debidos a una coalescencia y co-precipitación de carburos de Nb y V, debe considerarse la presencia de precipitados de Cu, reportados como fase de  $\epsilon - Cu$ , y que es una fase coherente con la fase ferrítica y está asociada



a un reforzamiento de la matriz metálica[108, 95]. Se ha reportado que esta fase, precipita por efecto de un tratamientos térmico a temperaturas de 500 °C, precipitando preferencialmente en dislocaciones, y a 600 °C se reporta un incremento en el tamaño de estos precipitados[95, 119, 120, 121].

El acero X52C que posee una matriz formada por ferrita acicular y bainita, como producto del proceso de fabricación, donde a causa, de que el rango de velocidades de enfriamiento para obtener estas fases es muy estrecha, se obtiene una transformación casi simultanea. Este tipo de microestructuras son utilizadas para optimizar las condiciones de proceso de producción, sin el requerimiento de incremento o modificar su composición química de microaleantes, y en ciertos casos la disminución total en el contenido global de alguno de los elementos microaleantes, obteniendo un alta resistencia y tenacidad[108, 118].

El mecanismo de reforzamiento en el acero X52C se debe principalmente al tipo de microestructura, además de la fina distribución de precipitados, lo cual inhibe la movilidad de dislocaciones, esto concuerda con lo reportado en la literatura[117, 79]. El primer efecto que se observó conforme incrementa el tiempo de pos-tratamiento, se manifiesta, en un mecanismo esencialmente de recuperación de listones de bainita y ferrita acicular (ver figuras 3.16 y 3.17), no llegando a afectar el tamaño de grano promedio (12 ASTM). Del análisis derivado mediante microscopia electrónica de transmisión, donde al incrementar el tiempo de pos-tratamiento se presentó un incremento de el tamaño de precipitados, así como una posible pérdida de coherencia con la matriz metálica[79], presentó fundamentalmente una disminución en la densidad de defectos, que a consecuencia directa manifiesta una caída paulatina en la resistencia del acero. Este ultimo mecanismo ha sido relacionado con aceros sometidos a un revenido después de su proceso de producción[108, 118, 122]. Los precipitados caracterizados fueron  $TiVN_2$ ,  $Ti_2N$ ,  $TiC$ ,  $TiCN$ ,  $V_2N$ ,  $VN$ ,  $VC$ ,  $V_2C$ ,  $FeVC_4$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ , sin embargo, no manifestó cambios sustanciales en sus propiedades mecánicas a los distintos tiempos de pos-tratamiento térmico, y sí una tendencia a disminuir estas, lo cual induce a establecer que los mecanismos principalmente operantes es de coalescencia, recrystalización y crecimiento de partículas.

Los resultados del ensayo a velocidad de deformación lenta bajo un medio corrosivo, no presentan un parámetro de respuesta al mecanismo de corrosión. El acero X52A por su parte, presenta un índice de susceptibilidad de 0.235 en su corte longitudinal que disminuye a las 10 horas de pos-tratamiento, mientras que en su corte transversal se mantiene hasta las 10 horas en 0.05 aproximadamente. Se debe considerar que este acero presentó una homogénea y fina precipitación en las condiciones de llegada y esta tienen influencia directa en el proceso y desarrollo de la fractura[123], además de presentar un tamaño de inclusiones fino. A partir de las 10 horas aumentó su susceptibilidad en ambas secciones, pudiéndose deber a que, la temperatura en función del tiempo es suficiente para aumentar el rango de difusión de soluto

hacia los límites de grano como el crecimiento de fases precipitadas, promoviendo tal vez la cohesión en límites de grano, promoviendo una fractura frágil[124, 125].

El acero X52B presenta un índice de susceptibilidad de 0.6 en su sección longitudinal, en contraste a la sección transversal que es bajo (0.18), en contacto con el medio corrosivo. Las dos secciones presentan un incremento a las 10 horas de pos-tratamiento. Esto puede obedecer a que la distribución y la liberación de esfuerzos en este tiempo promueven una baja resistencia al ataque corrosivo[124]. Conforme el tiempo de tratamiento se incrementó, se modificó la interacción de los átomos de soluto y el movimiento de dislocaciones, con una redistribución de los precipitados, modificando la fractura como en el porcentaje de reducción de área, adquiriendo así, un bajo índice de susceptibilidad al medio corrosivo[123, 124, 119].

El acero X52C con una microestructura homogénea de ferrita acicular y bainita. Presenta un % de deformación alto al aire, que concuerda a lo reportado, donde se ha observado que esta microestructura dificulta la propagación de la fractura[119, 113]. Pero al ser expuesta al medio corrosivo, este mostró la caída más drástica en el porcentaje de reducción de área, reflejando un alto índice de susceptibilidad. Esto se debe a la alta densidad de esfuerzos e inclusiones en este aceros, que promueven la nucleación de fracturas[119]. Posteriormente, por efecto del pos-tratamiento el acero disminuyendo el índice de susceptibilidad, provocando así, un aumento en la resistencia a la fractura inducida por corrosión, este fenómeno se ha observado en este tipo de microestructuras después de un revenido[126, 113, 115].

# Capítulo 5

## Conclusiones

- El pos-tratamiento a 600 °C favorece un aumento de resistencia ( $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$ ), en los aceros con una matriz formada por ferrita-perlita (X52A y X52B) en el intervalo de 3 a 10 horas por efecto de la co-precipitación de carburos de V y Nb, y la fase  $\epsilon - Cu$ , alcanzando el rango de resistencia y cedencia requerido para un acero grado API X65. Este efecto se ha reconocido como endurecimiento secundario.
- De manera general el aumento en  $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$  de el acero X52A, va acompañado de una baja en su tenacidad, mientras en el acero X52B muestra un comportamiento relativamente igual al cambio de su  $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$ .
- La tendencia a disminuir la resistencia mecánica del acero X52C, es efecto de la coalescencia, recristalización y crecimiento de partículas precipitadas, que se tradujo en una reducción de partículas por unidad de área, permitiendo así el movimiento de defectos en la red cristalina y con ello una ligera baja en su  $\sigma_0$  y  $\sigma_{max}$ , identificando a los carburos V como principales responsables de estos cambios.
- El estudio realizado mediante microscopia electrónico de transmisión exhibe, que la cantidad así como el tamaño de precipitados se modifica por efecto del pos-tratamiento, por un mecanismo conjunto de redistribución, coalescencia y crecimiento de partículas precipitadas, localizadas principalmente en límites de grano y en la matriz del acero.
- En la caracterización mediante patrones de difracción, se identificaron precipitados de  $FeVC_4$ ,  $Nb_2C$ ,  $NbC$ ,  $VC$ ,  $V_2C$ , y  $\epsilon - Cu$ , como responsables de los cambios en las propiedades mecánicas y que influyen en la resistencia a fluencia lenta bajo un medio corrosivo.

- La resistencia a velocidad de deformación lenta bajo un medio corrosivo presenta un comportamiento disímil en los tres aceros, limitando la descripción del mecanismo de la fractura inducida por corrosión, mediante una acción conjunta del proceso mecánico y electroquímico.
- El acero que presentó mejor respuesta al ensayo a velocidad de deformación lenta bajo un medio corrosivo por efecto del pos-tratamiento fue el acero X52C, disminuyendo su sensibilidad al medio corrosivo conforme el tiempo de pos-tratamiento aumenta.

# Bibliografía

- [1] T. Gladman. *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*. The Institute of Materials, The University of London, UK, first edition, 1997.
- [2] K.B. Kang S.G. Hong, H.J. Jun. Evolution of precipitates in the nb-ti-v microalloyed hsla steels during reheating. *Scripta Materialia*, 28:1201 – 1206, 2003.
- [3] H.K.D.H. Badeshia and R.W.K. Honeycombe. *Steels Microstructure and Properties*. Butterworth-Heinemann, Portland, Oregon, U.S.A., third edition, 2006.
- [4] T. Greyday. *Strength of Steel and Alloy, Processing of the 6th International Conference on Strength of Metals an Alloys*. Pergamon Press, Oxfor, Metals Park, Ohio, 1983.
- [5] ANSI/API Specification 5L. *Specification for Line Pipe*. American Petroleum Institute, Washington, 43rd edition, 2007.
- [6] ASTM E8M-04. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. ASTM International, West Conshohocken, 2004.
- [7] Annual Book of ASTM Standards. *Metals Test Methods and Analytical Procedures*. ASTM International, West Conshohocken, 2006.
- [8] S. Shanmugam, N.K. Ramiseti, R.D.K. Misra, T. Mannering, D. Panda, and S. Jansto. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of nb-microalloyed steels. *Materials Science and Engineering: A*, 460-461:335 – 343, 2007.
- [9] C. Schneider. L. Meyer, C. Straburger. Effect and present application of the microalloying elements nb, v, ti, zr and b in hsla steels. *Proceedings of an Internationa Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):29 – 44, 1985.
- [10] S. Zhangand and C. Wui. *Ferrous Materials*. Metallurgy Industry Press, Beijing, 1992.
- [11] FASM George E. Totten, Ph.D. *Steel Heat Treatment, Metallurgy and Technologies*. Taylor and Francis Grup, Portland, Oregon, U.S.A., second edition, 2007.

- [12] G. Krauss. *Steels-Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [13] M.G. Akben Bacroix B. and J.J. Jonas. Thermomechanical processing of microalloyed austenite. *AIEM, Warrendale*, page 293, 1982.
- [14] Melek G. Akben Galin Wang. Effect of al on recrystallization and precipitation in nb hsla steels. *Proceedings of an International Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):163 – 167, 1986.
- [15] C. Wu C. Zhang. *Ferrous Materials*. Metallurgical Industry Press, Beijing, 1992.
- [16] R. B. Ross. *Metallic Materials Specification Handbook*. Chapman and Hall, London, 4 edition, 1992.
- [17] C. W. Wegst. *Stahlschlüssel*. Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 1998.
- [18] T.M. Noren. *Special Report on Columbium as Micro-alloying Element in Steel and its Effect on Welding Technology*. Ship Structure Committee, D.C. Washington, 1963.
- [19] Owen W.G. Cohen. Microalloying. *Union Carbide Corporation 75*, 2, 1977.
- [20] P.E. Repas L.F. Poter. *Journal of Metals*, 34(14), 1982.
- [21] *High Strength Low-Alloy Steel and High Strength Intermediate Manganese Steels*. AISI Steel Products Manual, 17 edition, 1967.
- [22] Dayong Cai T. Zhao Yunchang Fan C. Zhang, Bo Liao. Development of hot-rolled dual-phase weathering steel cu-p-cr-ni-mo. *Materials and amp Design*, 28(6):1760 – 1766, 2007.
- [23] Melek G. Akben Galin Wang. The history microalloyed steels. *Proceedings of an International Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):15 – 20, 1986.
- [24] F.w. Altenburger. *American Iron and Steel Inst.*, 17(59), 1961.
- [25] T.Gladman K.J. Irvine, F.B. Pickering. Special report. *Iron and Steel Inst.*, 81(10), 1963.
- [26] I. Weiss Bacroix B., M.G. and J.J. Jonas. *Acta met.* (29):111, 1981.
- [27] R.W.K. Honeycombe. *Fundamental aspects of precipitation in microalloyed steels*. Department of Metallurgy and Materials Science, University of Cambridge, Cambridge, U.K.

- [28] Cui Wenxvau Li Xiuqui. The effect if manganese on the recrystallization of asutenite in low carbon niobium steels. *Proceedings of an Internationa Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):235, 1985.
- [29] W. C. Leslie. *The Physical Metallurgia of Steels*. McGraw-Hill, New York, 1981.
- [30] W.W. Bose-Filho, A.L.M. Carvalho, and M. Strangwood. Effects of alloying elements on the microstructure and inclusion formation in hsla multipass welds. *Materials Characterization*, 58(1):29 – 39, 2007.
- [31] R. and Kiessling. *Nonmetallic Inclusions and their Effects on the Properties of Ferrous Alloys*. Elsevier, Oxford, second edition edition, 2001.
- [32] A. H. Cottrell. *Chemical Bonding in Transition Metal Carbides*. Institute of Materials, London, 1995.
- [33] Anil Kumar Sinha. *Physical Metallurgy Handbook*. McGraw-Hill, New York, NY, fithr edition, 2004.
- [34] F. R. N. Nabarro N. F. Mott. *Proc. Phys. Soc.* 1940.
- [35] U. F. Kocks. *Constitutive Equations in Plasticity*. Argon, Cambridge, 1975.
- [36] A. J. DeArdo W. J. Lui, J. J. Jonas. Processing, microstructure and proprieties of hsla steels. *Metallurgy Society of AIME*, 26:39 – 45, 1988.
- [37] D. C. Houghton S. Suzuki, G. C. Weatherly. The response of carbo-nitride particles in hsla steels to weld thermal cycles. *Acta Metal*, 35:341–351, 1987.
- [38] A. J. DeArdo D. C. Houghton, G. C. Weatherly. *Thermomechanical precessing of microalloying austenite*. Metallurgical Society of AIME, New York, 1982.
- [39] Rofes-Vernis J. Rossard C. le Bon, A. Recrystallization and precipitation during hot working of a nb-bearing hsla steel. *Met Sci J*, 9(1):36–40, 1975.
- [40] Pickering F.B.-Gladman T. Irvine, K.J. *Journal of Iron and Steel Institute Journal*, 205:161, 1967.
- [41] R.W.K. Honeycombe. *Metal Sci*, 14:201–214, 1980.
- [42] *Microalloying 75, Proceedings*. Union Carbide Corporation, New York, 1977.
- [43] Thermomechanical processing of microalloyed austenite. *The metallurgical Society of AIEM*, 1982.

- [44] *HSLA Steels, Technology and Applications*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984.
- [45] C. M. Sellars. Options and constraints for thermomechanical precessing of microalloyed steel. *Proceedings of an Internationa Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):73 – 81, 1986.
- [46] Yawata H. Chito, T. Wada. *Technical Report*, 251:5871–5842, 1965.
- [47] B. Aronsson H. Nordberg. *Iron and Steel Inst.*, 206:1263–1266, 1968.
- [48] T.Gladman K.J. Irvine, F.B. Pickering. *Iron and Steel Inst.*, 205:161–182, 1967.
- [49] T.Gladman. *Proc. Roy. Soc. A.*, 294:298–309, 1966.
- [50] C. S. Smith. Private communication. *Trans. Amer. Inst. Min. Metall.*, 175:298–309, 1949.
- [51] C-Y. Hsu. *Thesis*. Massachusetts Institute on Thechnology, Cambridge, Massachusetts, 1984.
- [52] R.M. Fix Y.Z. Zheng A.J. DeArdo and G. Fitsimons. *HSLA Steels: Thechnology & Applications*. M. Korchynsky, ASM, Metals Park.
- [53] H. Kageyama H. Sekine, T. Murayama. *Thermomechanical Precessing of Microalloyed Austenite*. The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, first edition, 1982.
- [54] L. J. Cuddy. *Thermomechanical Precessing of Microalloyed Austenite*. The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, first edition, 1982.
- [55] O. Kwon A. J. DeArdo. *HSLA Steels, Metallurgy and Application Conference Proccedings*. ASM, Metals Park, Ohio, first edition, 1986.
- [56] H Kubota I. Kozasu, T. Shimizu. *Transactions of the Iron and Steel Institute, Japan*, 11:367 – 375, 1971.
- [57] T. Tanaka. *International Metals Reviews*, 26:185–212, 1981.
- [58] J. J. Jonas. High strength low alloy steels. *Proceedings of an Internationa Conference on HSLA Steels '85*, 1(1):80 – 91, 1985.
- [59] I Sampei T. Okita I. Kozasu, C. Ouchi.
- [60] A. J. DeArdo. Private communication. *Adv. Mater. Processes*, 133(1):71– 73, 1988.



- [61] H. Ohtani. Constitution and properties of steels. *Materials Science and Technology*, 7:147 – 181, 1992.
- [62] R. Abbaschian R. E. Reed-Hill. *Physical Metallurgy Principles*. PWS-Kent, Boston, third edition, 1992.
- [63] T. A. Balliett G. Krauss. *Matallurgical and Materials Transactions*, 7A:318 – 320, 1983.
- [64] F. B. Pickering H. W. Rayson. *Constitution and Propieties of Steel*. Weinheim, 1992.
- [65] L. F. Porter R. A. Grange, C. R. Hribal. *Matallurgical and Materials Transactions*, 13:568 – 574, 1997.
- [66] A. K. Hingwe B. L. Bramfitt. *Metals Handbook, Heat Treating*. American Society for Metals, United State of America, 10 edition, 1990.
- [67] G. Krauss. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, Materials Park, Ohio, 10 edition, 1990.
- [68] F.B. Pickering. K.J. Irvine. The tempering characteristics of low-carbon low-alloy steels. *JISI*, 194:137, 1960.
- [69] R. Kennedy G. Roberts, G. Krauss. *Tools Steels*. ASM International, Materials Park, Ohio, 5th edition, 1998.
- [70] R.D.K. Misra D. Panda S. Jansto S. Shanmugam, N. Tanniru. Precipitation in v bearing microalloyed steel containing low concentrations of ti and nb. *Materials Science and Technol.*, 21(8):883 – 892, 2005.
- [71] D. G. Ivey S. Akhlaghi. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 41:111 – 119, 2002.
- [72] A. H. W. Ngan R. E. Smallman. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. Elsevier, Oxford, 7 edition, 2007.
- [73] Aimin Guo, R.D.K. Misra, Jinqiao Xu, Bin Guo, and S.G. Jansto. Ultrahigh strength and low yield ratio of niobium-microalloyed 900mpa pipeline steel with nano/ultrafine bainitic lath. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17):3886 – 3892, 2010.
- [74] S. Gündüz and R.C. Cochrane. Influence of cooling rate and tempering on precipitation and hardness of vanadium microalloyed steel. *Materials and amp; Design*, 26(6):486 – 492, 2005.

- [75] J. F. Butler. The effect of heat treatment and microstructure on carbon strain ageing in low carbon steels. *Trans Metall Soc AIME*, 224:89, 1962.
- [76] A. M. Sage. *An overview of the use of microalloys in HSLA steels with particular reference to vanadium and titanium*. 1992.
- [77] R. Kacar S. Gündüz. Effect of temperature and crosshead speed on dynamic strain ageing of vanadium microalloyed steel. *Frat University J Sci Eng*, 14:175 – 182, 2002.
- [78] M.M.A. Bepari. Effects of precipitates on strength and toughness of vanadium structural steels. *Materials Science and Technology*, 6(4):338–348, 1990.
- [79] X.D. Wang, W.Z. Xu, Z.H. Guo, L. Wang, and Y.H. Rong. Carbide characterization in a nb-microalloyed advanced ultrahigh strength steel after quenching–partitioning–tempering process. *Materials Science and Engineering: A*, 527(15):3373 – 3378, 2010.
- [80] S. Gündüz. *The effect of cooling rate on the yield behaviour in Ti-V-Al interstitial free steels*. MSc thesis, UK: Department of Materials, University of Leeds, 1996.
- [81] F.B. Pickering. Vanadium as hardenability and temperability additive in quenched and tempered steels. *Proceedings of an International Conference on HSLA Steels '85*, 1(1), 1985.
- [82] R.D.K. Misra, Z. Jia, R. O'Malley, and S.J. Jansto. Precipitation behavior during thin slab thermomechanical processing and isothermal aging of copper-bearing niobium-microalloyed high strength structural steels: The effect on mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(29-30):8772 – 8780, 2011.
- [83] ASTM. *Metals Handbook, Corrosion*. American Society for Metals, United State of America, 10 edition, 1990.
- [84] D. Rasouli, Sh. Khameneh Asl, A. Akbarzadeh, and G.H. Daneshi. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of microalloyed forging steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 206(1-3):92 – 98, 2008.
- [85] ASM. *Metals Handbook, Properties and Selection: iron, steels and High Performance Alloys*. American Society for Metals, Virginia Polytechnic Institute and State University, 10 edition, 1990.
- [86] Askelan. *The Science and Engineering of Materials*. Thomson, United States, first edition, 2006.

- [87] ASTM G129. *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. National Association of Corrosion Engineers, West Conshohocken, Feb 12, 2004.
- [88] ASTM TM0198-98. *Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion Resistant Alloys(CRAS) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*. ASTM International, USA, 2004.
- [89] M.R. Louthan. *Metals Handbook, Materials Characterization*. American Society for Metals, Virginia Polytechnic Institute and State University, 10 edition, 1990.
- [90] ASTM E112-10. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International, West Conshohocken, 2004.
- [91] ASTM. *Metals Handbook, Metallography Structures and Phases Diagrams*. American Society for Metals, United State of America, 10 edition, 1990.
- [92] A. Modern Phillips, Victor. *Metallographic Techniques and their applications*. Wiley-Interscience, New York, NY, 1971.
- [93] P.E. Repas. *HSLA Steels: Thechnology & Applications*. M. Korchynsky, ASM, Metals Park, 1984.
- [94] C. Miki, K. Homma, and T. Tominaga. High strength and high performance steels and their use in bridge structures. *Journal of Constructional Steel Research*, 58(1):3 – 20, 2002.
- [95] S. Chatterjee A. Ghosh. Characterization of precipitates in an ultra low carbon cu bearing high strength steel: A tem study. *Materials Characterization*, 55:298 – 306, 2005.
- [96] Y.Z. Zheng R.M. Fix, A.J. De Ardo. Mechanical properties of v-ti microalloyed steels subject to plane rolling simulations utilizing recrystallization controlled rolling. *Proceedings of an Internationa Conference on HSLA Steels '85*, (1):219, 1986.
- [97] T. Siwecki T. Werlfors W. Roberts, A. Sandberg. *HSLA Steels: Thechnology & Applications*. M. Korchynsky, ASM, Metals Park.
- [98] S. Liu W. Wang. Alloying and microstructural management in developing smaw electrodes for hsla-100 steel. *Weld Journal*, 81(7):132– 145, 2002.
- [99] K.S. Bang S.H. Kim, C.Y. Bang. Weld metal impact toughness of electron beam welded 9% ni steel. *Journal Materials Science*, 36:1197 – 2000, 2001.

- [100] S.S. Babu and H.K.D.H. Bhadeshia. A direct study of grain boundary allotriomorphic ferrite crystallography. *Materials Science and Engineering: A*, 142(2):209 – 219, 1991.
- [101] J.D. Boyd G. Cai. Evolution of precipitate composition in microalloyed steel. *Microstructural Science*, 26:26 – 29, 1991.
- [102] Mafeleine Durand-Charre. *Microstructure of Steels and Cast Irons*. Springer, first edition, 2003.
- [103] ASTM. *Metals Handbook, Mechanical Testing and Evaluation*. American Society for Metals, United State of America, 10 edition, 1990.
- [104] ASTM. *Metals Handbook, Fractography*. American Society for Metals, United State of America, 10 edition, 1990.
- [105] T. Pérez C. Cicutti, M. Valdez. Estimación de la composición de las inclusiones y el acero luego del tratamiento con calcio. *Coloquio Latinoamerica de Fractura y Fatiga*, IV:15 – 21, 2005.
- [106] Thermomechanical treatment for enhancing gamma fiber component in recrystallization texture of copper-bearing bake hardening steel.
- [107] William F. Hosford. *Physical Metallurgy*. Taylor & Francis, London, fifth edition, 2005.
- [108] A. Ghosh, B. Mishra, S. Das, and S. Chatterjee. An ultra low carbon cu bearing steel: influence of thermomechanical processing and aging heat treatment on structure and properties. *Materials Science and Engineering: A*, 374(1-2):43 – 55, 2004.
- [109] George E. Dieter. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, London, second edition, 1988.
- [110] K.S. George and S. Nestic. Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid-part 1: basic mechanisms. *Corrosion Science Section*, pages 178 – 188, 2007.
- [111] James E. Campbell. *Application of fracture mechanics*. ASM, Metals Park, Ohio 44073, first edition, 1982.
- [112] Ashok Choudhury Charlier R. Brooks. *Failure Analysis of Engineering Materials*. McGraw-Hill, first edition, 2002.
- [113] Ming-Chun Zhao and Ke Yang. Strengthening and improvement of sulfide stress cracking resistance in acicular ferrite pipeline steels by nano-sized carbonitrides. *Scripta Materialia*, 52(9):881 – 886, 2005.

- [114] A. M Brass J. C. Charbonnier, H. Margot-Marette. Sulfide stress cracking of high strength modified cr-mo steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 16(5):953 – 944.
- [115] Eiji Akiyama Songjie Li, Zougui Zhang. Evaluation of susceptibility of high strength steels to delayed fracture by using cyclic corrosion test and ssrt. *Corrosion Science*, 52:1660 – 1667, 2010.
- [116] A. Jiménez. *Efecto de un tratamiento de envejecimiento en aceros microaleados para tuberías tipo X52*. Facultad de Química, tesis edition, 2009.
- [117] Süleyman Gündüz and Mustafa Acarer. The effect of heat treatment on high temperature mechanical properties of microalloyed medium carbon steel. *Materials and amp; Design*, 27(10):1076 – 1085, 2006.
- [118] Z. Jia, R.D.K. Misra, R. O’Malley, and S.J. Jansto. Fine-scale precipitation and mechanical properties of thin slab processed titanium–niobium bearing high strength steels. *Materials Science and Engineering: A*, 528(22-23):7077 – 7083, 2011.
- [119] Rogério Augusto Carneiro, Rajindra Clement Ratnapuli, and Vanessa de Freitas Cunha Lins. The influence of chemical composition and microstructure of api linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering: A*, 357(1-2):104 – 110, 2003.
- [120] A. Ghosh, B. Mishra, S. Das, and S. Chatterjee. An ultra low carbon cu bearing steel: influence of thermomechanical processing and aging heat treatment on structure and properties. *Materials Science and Engineering: A*, 374(1-2):43 – 55, 2004.
- [121] G. Fournalis, A.J. Baker, and G.D. Papadimitriou. Microscopic characterisation of epsilon-cu interphase precipitation in hypereutectoid fe-c-cu alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(7):2589 – 2604, 1995.
- [122] Andrzej K. and Lis. Mechanical properties and microstructure of ulcb steels affected by thermomechanical rolling, quenching and tempering. *Journal of Materials Processing Technology*, 106(1-3):212 – 218, 2000.
- [123] R.R. Thridandapani, R.D.K. Misra, T. Mannering, D. Panda, and S. Jansto. The application of stereological analysis in understanding differences in toughness of v- and nb-microalloyed steels of similar yield strength. *Materials Science and Engineering: A*, 422(1-2):285 – 291, 2006.

- [124] R.D.K. and Misra. Issues concerning the effects of applied tensile stress on intergranular segregation in a low alloy steel. *Acta Materialia*, 44(3):885 – 890, 1996.
- [125] I-Wei and Chen. Quasi-static intergranular brittle fracture at 0.5 tm: A non-equilibrium segregation mechanism of sulphur embrittlement in stress-relief cracking of low-alloy steels. *Acta Metallurgica*, 34(7):1335 – 1349, 1986.
- [126] R. W. Staehle M. T. Wang. Paris, 1972.