

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE PLACAS DE ACERO GRADO API 5LX-70 PARA TUBERIA RESISTENTE AL GAS AMARGO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA (AREA MECANICA) PRESENTA MIGUEL ANGEL MARTIN BUENO



ASESOR DE TESIS: DR. JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS

MEXICO, D. F.

1999

TEISIS CON FALLA DE ORIGEN

280275



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

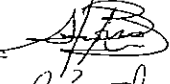
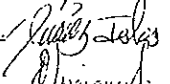
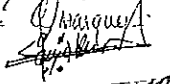

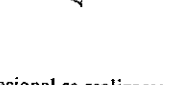


UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO


DIVISION DE INGENIERIA
MECANICA E INDUSTRIAL


COORDINACION DE SEMINARIOS

Por medio de la presente el alumno Miguel Angel Martín Bueno con número de cuenta 9351931-9 de la carrera de Ingeniero Mecánico Electricista (Area Mecánica), se le autoriza el siguiente jurado

- PRESIDENTE : Dr. Arturo Barba Pingarron 
- VOCAL : Dr. Julio Alberto Juárez Islas 
- SECRETARIO : Ing. Ubaldo Eduardo Márquez Amador 
- 1a. SUPLENTE: Dr. Carlos González Rivera 
- 2a. SUPLENTE: M I Javier Cervantes Cabello 

Tambien se informa que la fecha del examen profesional se realizara: Martes 29 a las 10.00 a.m. .


COORDINACION DE SEMINARIOS


ENTERADO

México D.F. a 17 de junio de 1999

A mis padres

Domingo Martín Rodríguez y
Graciela Bueno Flores (†)

Con infinito cariño y gratitud. Con su amor, apoyo, confianza, comprensión y *consejos, me formaron un carácter*, que me dio las bases que me están permitiendo alcanzar los objetivos que me he propuesto en mi vida. Gracias por sus enseñanzas, su atención, su paciencia, sus regaños, y sus palabras de aliento, cuando lo he necesitado.

A mi hermano

Domingo Martín Bueno

Contigo he *tenido la dicha de crecer y compartir los juegos y enojos*, las experiencias buenas y malas, las tristezas y alegrías, y a medida que ha pasado el tiempo nuestros lazos se han hecho más fuertes, pues además de ser el mejor hermano eres mi mejor amigo.

Agradecimientos.

Al Dr. Julio Alberto Juárez Islas, director de esta tesis, que me aceptó para formar parte de su equipo de investigación, por el apoyo y la información que en todo momento y ámbito me ha ofrecido, enseñándome cada día algo nuevo, por brindarme su amistad y por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A los miembros del jurado, Arturo Barba Pingarron, Ubaldo Eduardo Márquez Amador, Javier Cervantes Cabello y Carlos González Rivera, por su atención, sus valiosos comentarios y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Ingeniería y a sus profesores por la formación y conocimientos adquiridos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por todo el apoyo que brinda a sus estudiantes asociados, poniendo a nuestra disposición todas las instalaciones, equipos, materiales, computadoras y recursos humanos disponibles para la realización de los trabajos de tesis de investigación.

A Fundación UNAM por el apoyo económico que me brindaron durante mi estancia en el I.I.M.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos, al Ing. Alfredo Maciel Cerda, a la Ing. Leticia Baños López y a Eduardo A. Caballero Rodríguez por su asistencia técnica en el análisis térmico diferencial, pruebas mecánicas, en rayos X y en fotografía, respectivamente.

A las personas de computo, máquinas de herramientas, seminario y laboratorios de metalografía, del I.I.M, Facultad de Ingeniería y Facultad de Química.

A mis amigos y a mis compañeros de la F.I y del I.I.M que de una u otra forma compartieron conmigo la realización de este trabajo.

¡Gracias!. Por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida, dándome la oportunidad de seguir adelante en compañía de mi familia y mis amigos.

A Lucy y a Mónica por sus consejos, apoyo y amistad, que junto con mi papá y mi hermano me han brindado, también por todos los momentos que me han invitado a compartir con ustedes.

A los Bueno y compañía, primos y tíos, porque somos una familia y porque sé que cuento con ustedes en todo momento.

A los Blanco y compañía, por su buen trato, siempre cordial y amistoso.

A los doctores Fernando Ugarte, José Luis Flores y Jazmín I. Figueroa, con sus conocimientos, gran calidad humana y equipos de trabajo, me ayudaron a salir adelante y en todo momento sentí su apoyo.

¡Por supuesto!. A mis amigos y amigas, esperando mantener siempre nuestra amistad Porque siempre y en todo momento estemos juntos, pues de cada uno de ustedes he aprendido muchas cosas que me han enriquecido como persona.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PLACAS DE ACERO GRADO API 5L X-70 PARA TUBERÍA RESISTENTE AL GAS AMARGO

OBJETIVOS

- Este trabajo tiene como finalidad presentar los datos obtenidos durante el proceso de fabricación experimental de las placas de acero grado API 5L X-70, de la forma más clara y completa posible dando a conocer los procesos de fabricación seguidos en Imexsa y en Bethlehem Steel.
- Analizar el efecto de los elementos microaleantes (Ti, Nb, y V) principalmente y aleantes (Mn, Cu, Cr y Ni) en segundo término, durante el proceso de fabricación de las placas.
- Caracterizar microestructuralmente al acero, en la condición de colada continua y en placas con las diferentes prácticas de laminación controlada, empleando equipos con tecnología de punta, bajo las técnicas modernas de experimentación existentes en México. Estas son la microscopía electrónica de barrido (MEB), que nos permite hacer observaciones micrométricas, la Microscopía electrónica de transmisión (MET), con el que se pueden hacer observaciones nanométricas, además se complementará con observaciones en microscopía óptica, y datos de pruebas mecánicas de las placas obtenidos después de las diferentes prácticas de laminación controlada.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PLACAS DE ACERO GRADO API 5L X-70 PARA TUBERÍA RESISTENTE AL GAS AMARGO.

INDICE

CAPITULO I

Introducción	1
--------------	---

CAPITULO II

2.1 Antecedentes	5
2.2 Aceros grado API para tubería	6
2.3 Proceso de fabricación del acero API 5L X-70	8
2.3.1 Fundición	10
2.3.2 Desgasado al vacío	11
2.3.2.1 Remoción de carbono	15
2.3.2.2 Control de los óxidos de hierro	17
2.3.2.3 Contenido de nitrógeno	17
2.3.3 Colada continua	18

CAPITULO III

3.1 Fases involucradas, efecto de los elementos de aleación y procesamiento termomecánico en la fabricación de placas de acero API 5L X-70	20
3.1.1 Fases involucradas	20
3.1.2 Efecto de los elementos de aleación	23
3.1.3 Reacciones de precipitación	29
3.2 Procesamiento termomecánico de un acero API	34

3.2.1 Relación microestructura procesamiento, descripción de los mecanismos que operan en un proceso termomecánico controlado	37
3.3 Laminación controlada	39
3.3.1 Recalentamiento del acero	40
3.3.2 Laminación gruesa o de desbaste	43
3.3.3 Deformación de la austenita	44
3.3.4 Deformación/Recristalización	45
3.3.5 Tiempos de espera para las temperaturas de reducción	45
3.3.6 Laminación fina	46
3.3.7 Transformación de la austenita	48
3.4 Enfriamiento acelerado	49
 CAPITULO IV	
4.1 Fabricación experimental de las placas de acero grado API 5L X-70	54
4.1.1 Ruta de fabricación (fundición, desgasado al vacío, ajuste en olla, colada continua)	55
4.1.2 Procesamiento termomecánico	61
4.2 Análisis metalográfico	63
4.2.1 Obtención de las muestras experimentales	64
4.2.2 Preparación metalográfica de las muestras	65
4.2.3 Microscopía óptica	65
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido	65
4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión	66
4.3 Cálculo de las temperaturas de transformación Ac_1 α a $(\alpha + \gamma)$ y Ac_3 $(\alpha + \gamma)$ a γ	67

CAPITULO V

Resultados y Discusión

5.1	Características microestructurales del acero API 5L X-70 en el planchón	70
5.2	Características microestructurales del acero API 5L X-70 en la placa	75
5.2.1	Microestructura en la placa con la práctica de laminación iii.1	76
5.2.2	Microestructura en la placa con la práctica de laminación iii.2	78
5.2.3	Microestructura en la placa con la práctica de laminación iii.3	81
5.3	Microscopia electrónica de barrido	83
5.4	Microscopia electrónica de transmisión	89

CAPITULO VI

Conclusiones	102
Referencias	105
Bibliografía	110

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PLACAS DE ACERO GRADO API 5L X-70 PARA TUBERÍA RESISTENTE AL GAS AMARGO

INTRODUCCIÓN

Hoy en día se ha llevado a cabo un gran avance tecnológico en la fabricación de aceros microaleados con bajos contenidos de elementos intersticiales carbono (C) y nitrógeno (N_2)¹, con bajos contenidos de azufre (S) y de fósforo (P). El resultado es la obtención de aceros con estructuras ferríticas, con muy bajos contenidos de inclusiones no metálicas y control en la morfología de sulfuros, (vía tratamiento con calcio (Ca)), mejorando la tenacidad y resistencia a la degradación por el ataque del gas amargo de tuberías, lo más importante en estos aceros es la microestructura ya que ésta determina las propiedades mecánicas requeridas, dichas propiedades dependen de la composición química y del procesamiento.

La metalurgia involucrada para la fabricación de tubería, ha evolucionado desde 1959,¹² cuando los aceros microaleados, también llamados Aceros de Baja Aleación con Alta Resistencia ó aceros HSLA, fueron introducidos por primera vez en aplicaciones para tubería. Uno de los incentivos por los cuales se adoptó el uso de aceros microaleados, fue por su soldabilidad, comparado con otros aceros tradicionales con alto contenido de C y de manganeso (Mn).

Los primeros aceros microaleados utilizados para tubería presentaban un límite de fluencia de 52 Ksi (360 MPa; X-52). Actualmente los niveles de resistencia requeridos son los que dan los aceros X-52 a X-100 (360 a 690 MPa).

La fabricación de aceros del tipo API 5L X-70, objeto de este estudio, deben presentar una buena resistencia a la tensión, tenacidad, soldabilidad, y resistencia al ataque de gas amargo. Esto se ha logrado mediante la optimización de su composición química y el procesamiento termomecánico que se le da a los mismos. Esto es, se han obtenido aceros con bajos contenidos de S, C, P, N, y oxígeno (O), con una adecuada combinación de elementos

tales como el Mn, cromo (Cr), cobre (Cu), niobio (Nb), titanio (Ti), y vanadio (V), además tratados con Ca.

A continuación se darán los rangos de las composiciones químicas utilizadas a principios de los 90' S, para la manufactura de los aceros grado API X-52 a X-100 para tubería¹³.

Tabla 1.1 Composición química (% en peso) de los aceros grado API.

Tipo	C	Mn	S	P	Nb	Ti	V	Mo	B	N ₂
X-52/60	0.06 a 0.14	0.90 a 1.30	<0.010	0.018	0.03	-	-	-	-	<50 ppm
X-65	0.05 a 0.11	1.10 a 1.50	<0.005	0.015	0.03	0.015	0.04	-	-	<50 ppm
X-70	0.04 a 0.09	1.30 a 1.60	<0.004	0.015	0.03	0.015	0.08	*	*	<50 ppm
X-80	0.02 a 0.05	1.50 a 1.70	<0.002	0.010	0.05	0.015	0.08	*	*	<50 ppm
X-100	0.02 a 0.04	1.60a 1.80	<0.001	0.010	0.05	-	0.08	0.15 a 0.30	*	<50 ppm

* Opcional

Cabe mencionar que actualmente los contenidos de C han ido disminuyendo (en el rango de 0.02 a 0.05 % en peso), el Mn ha permanecido entre los rangos que se muestran en la tabla anterior, al igual que el N. También se pueden agregar otros elementos de aleación como: cromo, cobre y níquel.

Como ya se dijo, en este tipo de aceros, los elementos microaleantes y el procesamiento termomecánico son determinantes y van de la mano, por lo que se lleva a cabo una laminación controlada, que inicia desde el recalentamiento del planchón a 1250° C para dar inicio a la laminación gruesa, de tal forma que al término de este proceso se mantenga una estructura austenítica deformada, asegurando la disolución de nitruros, carbonitruros, carburos, y carbosulfuros, los cuales se precipitarán en la austenita y ferrita en etapas posteriores de su procesamiento¹⁴.

Cuando el acero se deforma a altas temperaturas (región γ), la recrystalización se terminará antes de que se lleven a cabo los subsecuentes pasos de deformación, el crecimiento de grano puede ocurrir dependiendo del tiempo, temperatura y presencia de precipitados. A temperaturas más bajas, la recrystalización puede ser parcial o totalmente suprimida, lo que nos dará un grano elongado y ocurrirá la acumulación de deformación.

A temperaturas muy bajas (región $\gamma+\alpha$) la deformación se extenderá a dicha región y ambas fases se deformarán. La presencia de compuestos precipitados aparecerá a medida que la temperatura del acero disminuya, supersaturando la austenita de tal forma que la nucleación de precipitados ocurrirá seguido por su crecimiento¹⁵.

La laminación a temperaturas cercanas a los 1150° C en la región γ asegurará un grano recrystalizado fino¹⁶, antes de que la laminación final en la región de no recrystalización de γ se lleve a cabo. La cantidad total de reducción gruesa en el régimen de temperatura de austenita no recrystalizada aunado con la precipitación de carburos ayudará a la obtención de los niveles deseados de tenacidad, el objetivo es multiplicar los sitios de nucleación de la ferrita.

La práctica de enfriamiento acelerado después de llevar a cabo la laminación controlada asegurará en parte los niveles de resistencia requeridos¹⁷.

En este trabajo se caracterizaron microestructuralmente las muestras obtenidas de un planchón en la condición de colada y de las placas de acero experimentales con diferentes condiciones de laminación, poniendo mayor atención a las muestras de las placas que cumplieron con el grado API 5L X-70.

La caracterización se llevó a cabo mediante el uso de técnicas de microscopía electrónica de barrido, que nos permite analizar características de tamaño micrométrico y los precipitados presentes en nuestra aleación por medio de un microanálisis, la microscopía electrónica de transmisión con la que se pueden hacer observaciones nanométricas, por

patrones de difracción de las zonas donde se encontraron precipitados con el propósito de identificarlos. Además se complementó con observaciones de microscopía óptica.

Las pruebas de las propiedades mecánicas del planchón laminado, se hicieron según la norma ASTM A-370, estas se llevaron a cabo con el propósito de evaluar las placas que cumplieron con las especificaciones API 5L X-70, en cuanto a su caracterización microestructural, sus propiedades mecánicas, su composición química, su procesamiento termomecánico y de enfriamiento acelerado.

Se encontró que los aceros fabricados dentro del rango que presentamos en la siguiente tabla, más un proceso de laminación controlada y de enfriamiento ecelerado cumplieron con las propiedades mecánicas de un acero API 5L X-70.

Tabla 1.2 Rangos de composición química (% en peso) de los aceros para tubería API fabricada en Imexsa.

Elemento	Rango	Elemento	Rango
C	0.035 max.	Ni	0.15-0.20
Mn	1.25-1.55	Nb	0.085-0.10
Si	0.10-0.25	Mo	0.05 max.
P	0.015 max.	Cr	0.25-0.30
S	0.002 max.	Ti	0.008-0.015
Al	0.020-0.050	V	0.050 max.
N ₂	0.0060 max	B	0.0003 max.
Cu	0.25-0.35	Ca	0.0020 max.

Entre los rangos y la mayoría de los elementos de la tabla 1.2, se obtuvieron las composiciones químicas del acero experimental grado API 5L X-70 de Imexsa, empleado en la fabricación de placas para tubería de 36 pulgadas de diámetro exterior utilizadas en el proyecto PEMEX-Cantarell, para el transporte de gas amargo, dicho gas es una mezcla de hidrocarburos que contiene sulfuro de hidrógeno (H₂S), agua y bióxido de carbono (CO₂); para que el gas se considere amargo los contenidos de H₂S deben ser mayores a 0.001 % mol y presiones parciales de H₂S mayores a 0.0035 atm.

CAPITULO II

2.1 Antecedentes.

Actualmente las industrias siderúrgicas han ido mejorando la calidad del acero, lo mismo ha pasado con sus costos de producción, con el único fin de ser más competitivas a nivel internacional, y así mantener o mejorar su posición dentro de dicho mercado. Por ello la mayoría de las siderúrgicas están desarrollando e introduciendo al mercado nuevos productos y a su vez mejorando los que tienen en producción con el propósito de cumplir con las cada día más rigurosas normas oficiales establecidas para los productos vendidos a sus consumidores.

Este desarrollo y mejoras en sus productos se ha debido principalmente a la aplicación de métodos modernos de producción, por lo que la industria siderúrgica nacional ha sido objeto de transformaciones tecnológicas para poder tener participación en los mercados internacionales del acero y cubrir las demandas de los consumidores del mercado nacional, sin que estos tengan que importar aceros tecnológicamente más desarrollados de los que actualmente se fabrican en el país.

Un ejemplo son los aceros microaleados que se fabrican para PEMEX (Proyecto Cantarell) y para las petroquímicas, estos aceros deben cumplir con estrictas normas de resistencia a condiciones extremas de presión y corrosión principalmente, de acuerdo a normas impuestas por El American Petroleum Institute (API).

El acero API 5L X-70 con resistencia al ataque de gas amargo, es un acero microaleado que ha sido desarrollado en México y en el extranjero. Esto se ha logrado debido a los desarrollos tecnológicos logrados en las plantas siderúrgicas mediante la implantación del uso de 100% de hierro esponja, el cual es alimentado al horno de arco eléctrico, el desgasado al vacío del acero líquido para acelerar la descarburización hasta llegar a obtener el contenido deseable de C, la adición de los ferroaleantes y su colada continua, para posteriormente someterlos al proceso de laminación controlada y enfriamiento acelerado para

alcanzar las propiedades mecánicas deseadas.

2.2 Aceros grado API para tubería.

Los aceros grado API para tubería, son aceros que deben cubrir las especificaciones dictadas por el American Petroleum Institute, API. Estas especificaciones van de acuerdo al grado de la tubería y éste nos determina el uso que se le puede dar. Para poder fabricar y designar el tipo de grado de una tubería de acero API, se deben cumplir las especificaciones requeridas para cada grado de tubería y se debe contar con una licencia otorgada por el American Petroleum Institute.

Los aceros API resistentes al gas amargo para tubería, tienen bajos contenidos de carbono, su alta dureza se debe a las combinaciones de refinamiento de grano y de precipitación causada por pequeñas cantidades de elementos de aleación (microaleado). Su característica principal es la alta resistencia.

En las últimas tres décadas los aceros HSLA se han establecido como materiales ideales para una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan: tuberías de hidrocarburos, aplicaciones estructurales o de concreto reforzado, en la fabricación de recipientes a presión, en plataformas petroleras, barcos para la navegación; donde se suelda a gran escala y las estructuras terminadas se someten a muchos ciclos de fatiga y a la corrosión.

Los aceros microaleados han sustituido paulatinamente a los aceros aleados, que tienen mayores costos de fabricación a causa del elevado consumo de ferroaleaciones. Los procesos de temple y revenido también han sido eliminados, ya que estos aceros únicamente requieren de un adecuado control termomecánico durante los procesos de laminación y de enfriamiento.

Todos los aceros para tubería Fe-Mn-Ti-Nb del tipo API 5L X-70 tienen un mínimo contenido de elementos intersticiales de C con valores que van de (0.1 - 0.14 % en peso) como máximo y (0.02 - 0.05 % en peso) como mínimo y N con valores menores a las 50 ppm.

El control de las inclusiones es ampliamente usado para que los aceros cuenten con una buena resistencia a la fractura y resistencia a la degradación por H₂S. Desde que los aceros HSLA fueron introducidos por primera vez en tuberías han evolucionado convirtiéndose en sofisticados materiales de ingeniería siendo utilizados para el transporte de aceite, gas e hidrocarburos y otras infraestructuras relacionadas con la recuperación de otros derivados del petróleo.

Las demandas requeridas por el usuario de este tipo de tuberías son resumidas a continuación^{2 1}:

- Alta resistencia X-52 a X-100
- Mejor tenacidad a bajas temperaturas (- 60° C)
- Contar con una mejor soldabilidad
- Resistencia a los hidrocarburos amargos
- Resistencia a la escarcha o hielo en condiciones de congelamiento permanente
- Mejor resistencia a fracturas dúctiles
- Un diseño de aleación y rutas de manufactura que tiendan a abaratar los costos de fabricación del acero microaleado.

Estas demandas produjeron la necesidad de aplicar los conceptos de microaleación y una respuesta de los productores del acero y tubería, ha sido el desarrollo de nuevas tecnologías listadas a continuación:

- Mejoras en el control de la composición del acero y de los elementos intersticiales
- Prácticas avanzadas de colada continua con enfriamiento uniforme y reducción suave
- En la condición de colada menores contenidos de gas e impurezas y tratamientos con calcio para el control de las inclusiones
- Procesamiento termomecánico
- Enfriamiento acelerado después de la laminación
- Mejoras en la tecnología de la unión de la soldadura

Siendo una respuesta al estímulo de la fuerte demanda de países del medio oriente y Europa oriental. Actualmente, países como Japón, Alemania, Francia, e Italia cuentan con la tecnología para la fabricación de es tipo de aceros para tubería. Actualmente los niveles de resistencia a la tensión requeridos son de 52 a 70 ksi con una tendencia inminente a los 80 ksi y con la tecnología actual se pueden llegar a obtener tuberías con una resistencia de 100 ksi.

La Tabla 1.1 mostró algunas de las composiciones químicas (% en peso) utilizadas para la manufactura de aceros API X-52 a X-100 para tubería.

2.3 Proceso de fabricación del acero API 5L X-70

La ruta para la fabricación de un acero API 5L X-70 es la misma que se utiliza para cualquier acero microaleado; el proceso de fabricación en la mayoría de las industrias siderúrgicas a grandes rasgos involucra la obtención de arrabio en Alto Horno, una refinación Primaria en un convertidor de oxígeno, seguida por un Desgasado al Vacío (descarburización, adición de ferroaleantes), y al final la Colada Continua^{2,2} del acero.

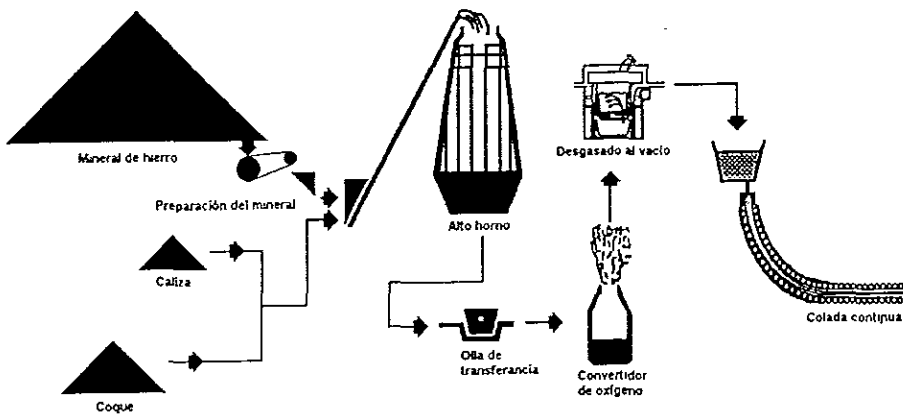


Fig. 2.1 Esquema del proceso de fabricación de aceros HSLA en otros países.

Los primeros equipos utilizados para el refinamiento de los aceros HSLA son: el BOF, en el cual durante todo el proceso se inyecta oxígeno desde la parte superior, a través de

una lanza enfriada por agua (Fig.2.2a); el proceso Q-BOP, donde el oxígeno es alimentado por la parte inferior, a través de toberas (Fig.2.2b); y el proceso intermedio (híbrido de los dos anteriores), llamado K-BOP,^{2,3} donde el oxígeno es inyectado por la parte superior y por la parte inferior se inyecta un gas refrigerante (Fig.2.2c).

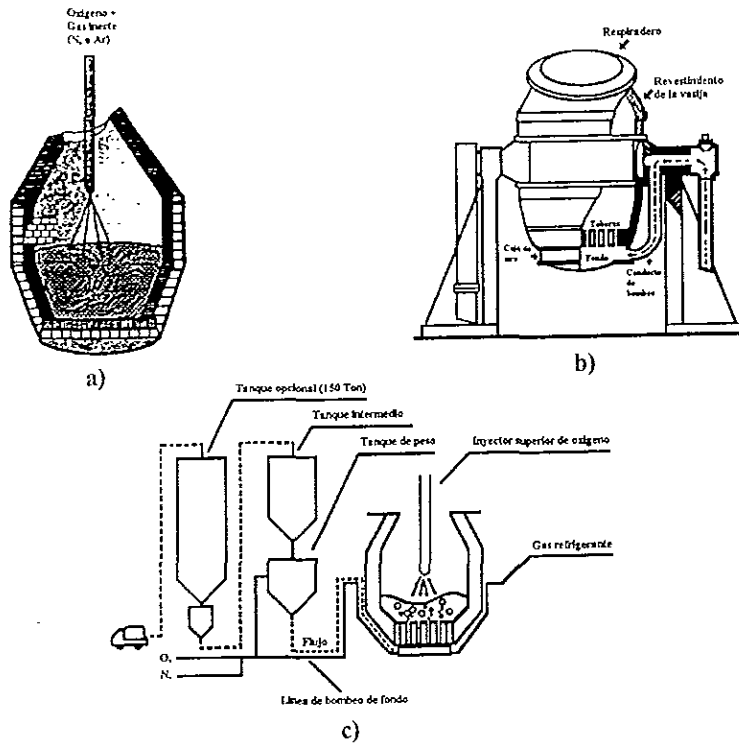


Fig. 2.2 Esquema de los convertidores: BOF(a); Q-BOP(b); y K-BOP(c).

Actualmente, una parte de la producción total de aceros se realiza por el siguiente proceso: Horno Eléctrico - Horno olla - Desgasado al Vacío - Colada Continua, en el cual se tiene una reducción en el costo de fabricación. La mayoría de los aceros de diseño especial son fundidos en un horno de arco eléctrico. El desgasado al vacío es particularmente adecuado para la producción de aceros inoxidables, aceros de diseño especial como los HSLA que requieren bajos contenidos de carbono y nitrógeno.

2.3.1

Fundición.

Los aceros que contienen un porcentaje elevado de diversos metales de aleación se elaboran principalmente en hornos de arco eléctrico (HAE). Algunos aceros al carbono y de baja aleación también se fabrican de la misma manera. En el HAE el acero se funde por el calor de un arco eléctrico, es decir, una chispa continua que provee una temperatura de unos 1800 °C. Una ventaja de este tipo de hornos es que no necesitan ni combustible ni comburente, lo que trae consigo el control de oxígeno que entra en el horno, por lo que el contenido de oxígeno en el acero se mantiene al mínimo. Gracias a esto pueden agregarse costosos elementos de aleación sin pérdidas significativas por oxidación.

Los hornos de arco eléctrico comunes son recipientes totalmente revestidos con ladrillos refractarios. Su capacidad va de 5 a 300 toneladas. La parte superior en forma de cúpula consta de tres electrodos de carbón, estos electrodos descargan la corriente a la carga de acero en el horno. Los electrodos cuentan con mecanismos que los alzan o los bajan de manera independiente con respecto a los otros. Cuanto más cerca se encuentren los electrodos de la carga el calor transmitido a ésta será mayor. En los costados se encuentran las puertas de carga. El horno puede inclinarse para verter el acero fundido y la escoria.

Las instalaciones de los hornos de arco eléctrico son más sencillas y menos costosas que las de cualquier otro horno utilizado para fabricar acero. Generalmente es cargado con chatarra seleccionada, prerreducidos, y cal, cuando se requiere adicionar carbono se agrega antracita y electrodos rotos como fuente de este; se puede añadir hierro esponja al 100%. Las otras aleaciones si son requeridas se agregan con la chatarra. En este tipo de hornos se elimina la primera escoria oxidante y después de esto es posible conseguir un ambiente reductor con escoria básica que prevenga la sobreoxidación del baño; esto permite la obtención de aceros muy limpios y con pocas inclusiones. La inyección de oxígeno en el baño fundido, acelera la oxidación de las impurezas, principalmente la eliminación del carbono y reduce el periodo oxidante. La figura 2.3 muestra el esquema de un horno de arco eléctrico.

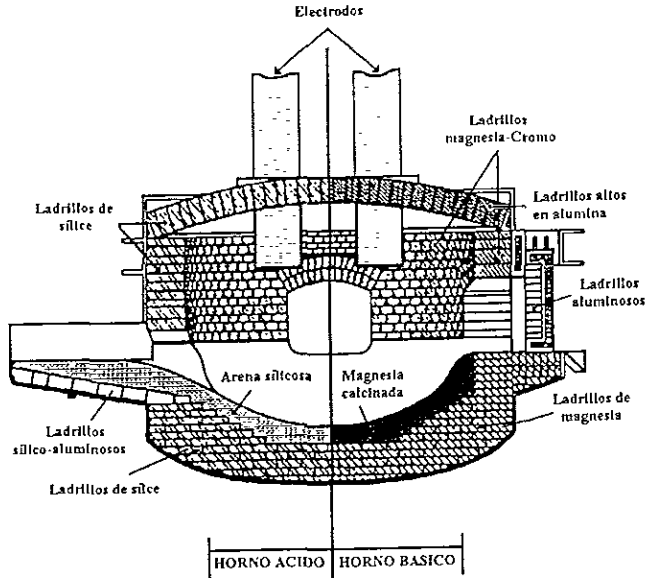


Fig. 2.3 Horno de arco eléctrico.

2.3.2 Desgasado al vacío.

El desgasado al vacío fue el primer proceso que se integró como continuación del proceso de refinación primaria, en la fabricación del acero. Los desgasadores fueron introducidos en principio para controlar el nivel de hidrógeno y se observó que también era posible darle otras aplicaciones, como por ejemplo, la fabricación de aceros más limpios.

Existen tres tipos de desgasadores:

a) Desgasador de chorro.

El desgasador de chorro se ha empleado en una gran variedad de configuraciones. El desgasado con sangrado, por ejemplo, es un método en el cual el horno es sangrado en una vasija pequeña, la cual permanece en un tanque de vacío dentro de una segunda olla. El chorro de gas es inyectado, mediante una lanza colocada en la parte superior de la cámara de vacío

sobre la olla que contiene el acero, provocando una fina dispersión de gotas, lo que proporciona un desgasado muy efectivo. En la punta de la boquilla de inyección se coloca un dispositivo limitador hecho de refractario, el cual es usado para asegurar que el chorro de gas entre limpiamente en la olla. Aunque los desgasadores de chorro son muy eficientes para el desgasado, su aplicación es muy limitada.

b) Desgasador de tanque.

En este equipo la olla con el acero líquido permanece en el interior del tanque de vacío, y es agitado con un chorro de gas inerte, mientras que los gases generados por la reacción son evacuados mediante vacío (Fig.2.4). Una de sus características particulares se da cuando al agitar vigorosamente el baño, se promueve la mezcla de la escoria con el metal líquido, reduciendo las pérdidas de hierro. Así para una velocidad dada del flujo de gas, la energía de agitación aumenta tanto como la presión dentro del desgasador se reduce. El coeficiente de transferencia de masa para la desulfurización es una función de la energía de agitación, es decir, que para un flujo de gas, la velocidad de desulfurización se incrementa cuando la agitación también lo hace. En este equipo no se presentan problemas de oxidación por la exposición de la superficie del metal en el interior del desgasador.

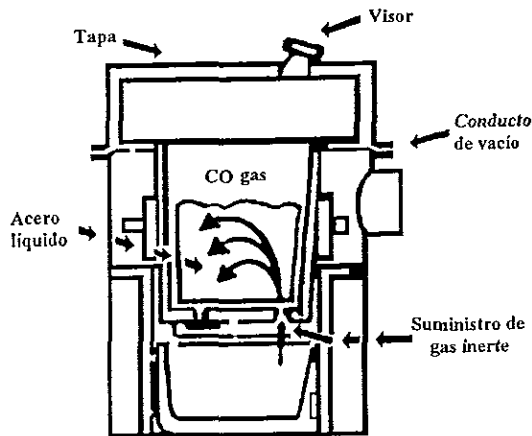


Fig. 2.4 Desgasador de tanque.

c) **Desgasadores de recirculación.**

En los desgasadores de recirculación, la cámara de vacío es prácticamente una tapa ajustada y sellada al borde de la vasija. Dicha cámara puede tener uno o varios "snorkels", los cuales son sumergidos en el metal líquido, contando, además, con un conducto de escape empleado para la evacuación de los gases producidos por la reacción.

Existen dos tipos principales.

a) El desgasador **Dortmund-Hörder (DH)**, el cual posee un solo "snorkel", y que opera por succión repetida del metal líquido dentro de la cámara de vacío, reintroduciéndolo posteriormente a través del mismo conducto (Fig.2.5).

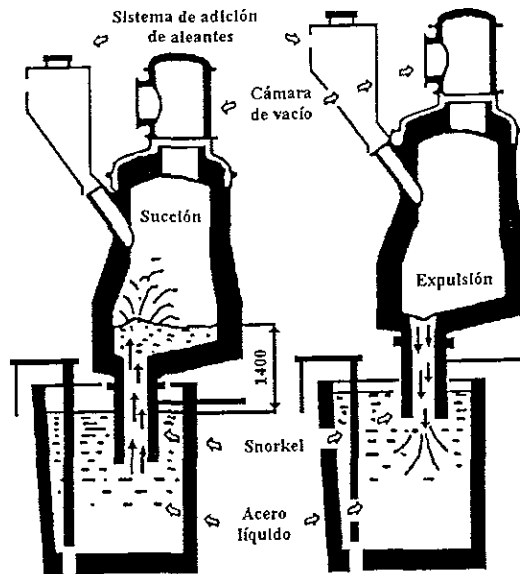


Fig. 2.5 Desgasadores de recirculación (DH).

b) El desgasador **Ruhrstahl-Heraeus (RH)**, consta de dos boquillas que se introducen en el hierro fundido, las cuales son cubiertas por una placa metálica con forma cónica, las boquillas

son empleadas como rompedores de escoria al inicio de la operación, evitando que ésta penetre a la cámara de vacío. El metal líquido se hace circular dentro de la cámara mediante un chorro de gas argón suministrado por la parte más baja del conducto de entrada, lo que induce un flujo ascendente en esta sección, y una expulsión en el otro conducto de salida. En este equipo, la cubierta de escoria permanece virtualmente sin cambio, de tal forma que la desulfuración no es posible. Sin embargo se ha desarrollado un método en el cual, mediante la refinación de la escoria infiltrada en la cámara, se obtiene una desulfuración mayor del 80% (Fig.2.6).

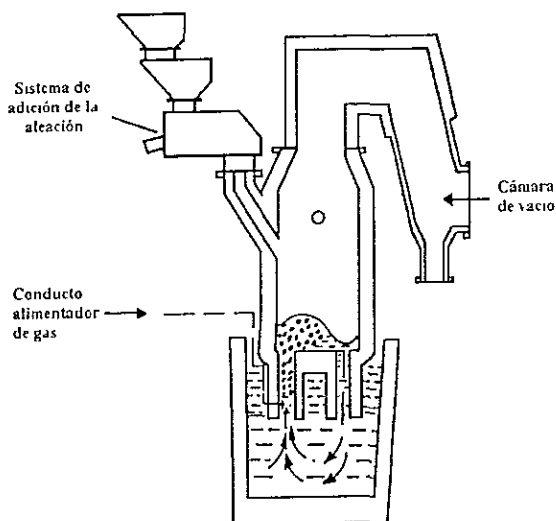


Fig. 2.6 Desgasador de recirculación (RH).

El tipo más común de desgasador utilizado en Japón y América del Norte es el RH. Ejemplos de este tipo de desgasador son el RH en Armco's Middletown Works y el VCP en LTV's Indiana Harbor Works ²⁴. Una reciente modificación hecha a los desgasadores de recirculación, es la inyección de oxígeno durante la descarburización. Este cambio tiene la finalidad de promover una descarburización más rápida. El oxígeno se inyecta al acero líquido a través de las boquillas anulares del gas de protección (argón o nitrógeno). Este tipo de desgasador es conocido como un RH-OB o VCP-O, uno de los cuales ha sido instalado en

Inland Steel ²⁵. El gas utilizado para proteger las boquillas de oxígeno, proporciona una agitación adicional y ayuda a alcanzar velocidades de descarburización más altas. Cuando la capacidad de inyección de oxígeno no se utiliza, en su lugar se inyecta argón. El proceso RH-OB²⁶, demostró que el tiempo de descarburización 30% menor que el desgasador RH.

2.3.2.1 Remoción de carbono.

La descarburización de acero líquido es uno de los factores más importantes que se toman en cuenta durante la fabricación de aceros con muy bajos contenidos de carbono, pues el contenido de éste determina las propiedades del producto final y el costo de producción relacionado con las adiciones de las ferroaleaciones.

Sin importar el tipo de desgasador empleado, la remoción de carbono ocurre mediante la reacción del oxígeno insuflado con el carbono disuelto en el acero líquido (produciendo monóxido de carbono y dióxido de carbono), lo que se expresa como:



donde la velocidad de descarburización esta determinada por la velocidad y concentración del oxígeno alimentado.

La duración del ciclo de desgasado depende del nivel de carbono que se tiene en el acero líquido al inicio del proceso, así como de la velocidad de desgasado del equipo.

Se sabe que la velocidad de descarburización aumenta al elevarse la velocidad de circulación y la velocidad de flujo de argón.

La capacidad de incrementar el flujo de argón, se limita por la cantidad de salpicaduras que se presenten dentro del desgasador, ya que cuanto mayor sea la cantidad de salpicaduras, más será el acero acumulado dentro del desgasador, lo que acarrearía grandes

problemas. La velocidad de circulación del metal está limitada por el diámetro interno de la buza. Un diámetro mayor de la boquilla permitirá una mayor velocidad de circulación del metal y, por lo tanto, un aumento en la velocidad de descarburización. Para aumentar el diámetro interno de las boquillas se disminuye el espesor del refractario que las protege, sin embargo se debe establecer un límite para que el desgaste de las boquillas no sea un problema. Este límite se establece al hacer un balance entre la velocidad de recirculación del metal y el desgaste del refractario. Para velocidades normales de alimentación de oxígeno, una vez que el silicio ha sido removido la velocidad de descarburización disminuye linealmente con el tiempo de insuflado hasta alcanzar aproximadamente 0.03 % en peso de carbono, la velocidad de descarburización está controlada por la transferencia de masa del carbono desde el acero líquido a la interfase de reacción. Fruehan²⁷, mostró que la velocidad de descarburización cuando se controla la transferencia de masa es:

$$C_t = C_0 e^{k \cdot t} \quad (3)$$

donde:

C_0	=	cont. de carbono al inicio del proceso ($t=0$).
C_t	=	cont. de carbono en el tiempo t ($t>0$).
k	=	coeficiente aparente de descarburización.
t	=	tiempo que dura el proceso.

El proceso de descarburización continua hasta que se obtiene el nivel deseado de carbono, añadiendo posteriormente los elementos aleantes al acero. En ese momento se fija el contenido de carbono. En la práctica el contenido de carbono puede calcularse a través de los modelos matemáticos del desgasador, o en algunos casos, por medio de mediciones de la actividad del carbono en el metal líquido. La contaminación posterior con carbono se mide por la reacción del acero con los refractarios y las ferroaleaciones que lo contienen.

Independientemente de tipo de proceso utilizado, todos ellos tienen igual propósito: remover el carbono hasta un nivel óptimo deseado y proveer la temperatura adecuada para los procesos posteriores.

2.3.2.2 Control de los óxidos de hierro.

Junto con la descarburización durante todo este proceso se producen óxidos de hierro en mayor o menor grado, dependiendo del tiempo de la agitación con argón del baño líquido. Al inicio del insuflado con oxígeno, la oxidación del hierro es posible desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo debido a que la reacción está basada en el consumo de oxígeno, el monóxido de carbono (óxido más estable) predomina, a medida que el transporte de carbono no es a la velocidad limitante. Poco después de que se inicia la inyección de oxígeno, la velocidad de transporte de carbono a la interfase de reacción se convierte en la velocidad limitante, y bajo estas condiciones, la reacción que se lleva a cabo es:



formandose cantidades significativas de FeO dentro de la escoria.

En general, en los procesos donde se utiliza una agitación vigorosa, se tiende a producir menos óxido de hierro, a medida que la velocidad de transporte de carbono a la interfase de reacción aumenta debido a la agitación se reduce la cantidad de oxígeno disponible para la formación de FeO.

2.3.2.3 Contenido de nitrógeno.

Los niveles de nitrógeno están controlados por la evolución del monóxido de carbono (producto primario de la descarburización), durante casi todo el tiempo de insuflado con oxígeno. La agitación vigorosa debida a dicha evolución sirve para remover la mayor cantidad de nitrógeno en solución, del acero líquido. Cuando el proceso de descarburización está por finalizar, la presión de vacío disminuye, en ese momento puede entrar un poco de aire a la cámara, provocando una renitrogenación ²⁸. El desgasado al vacío no es un método efectivo para remover el nitrógeno que contiene el acero líquido, pues la velocidad de remoción de este elemento está normalmente controlada por una reacción química lenta sobre la superficie líquida del acero ²⁹. Por lo general, se espera una remoción de nitrógeno del 30%

pero si el nivel de este elemento en el acero es muy bajo al entrar en el desgasador, no ocurrirá ninguna remoción de nitrógeno, presentandose en algunas ocasiones un aumento en el contenido de este elemento debido a la filtración de aire.

2.3.3 Colada continua.

Es un proceso de colada del material, en el cual a medida que el metal líquido se va vertiendo en una lingotera sin fondo, el metal se va solidificando por una alimentación indefinida hasta que se da por terminada la operación de fabricación de los planchones.

Dentro de las ventajas de este tipo de colada de los planchones tenemos:

- I) No se producen rechupes, pues el hueco que se produce se llena de metal inmediatamente debido a la contracción de la barra.
- II) Como las secciones de la barra son relativamente pequeñas, se reduce también la importancia de las segregaciones transversales y desaparecen totalmente las longitudinales.
- III) La colada continua es más rápida y más sencilla que la colada en lingoteras; Su costo es más bajo pues se suprimen los hornos de fosa para el precalentamiento de las lingoteras, y los tenes desbastadores.

La figura 2.7, muestra los componentes y las secciones principales de una instalación de colada continua.

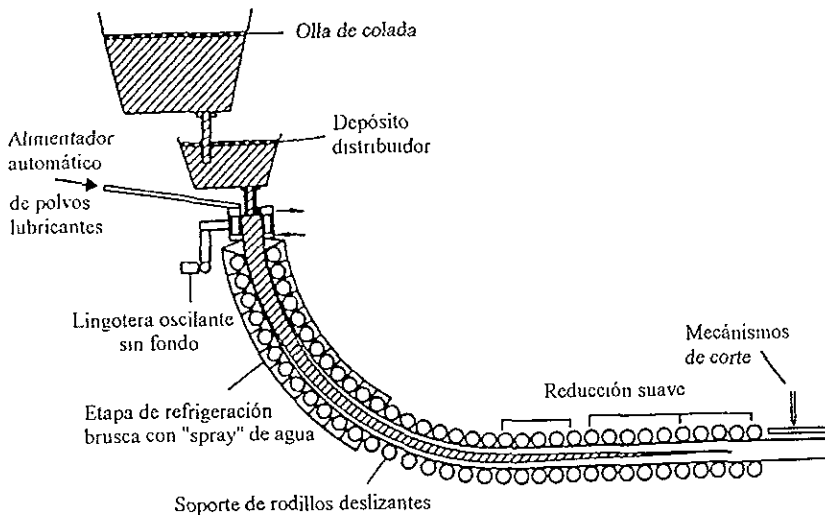


Fig. 2.7 Diagrama de los componentes de una máquina de colada continua.

Deposito distribuidor. Separa la escoria y cuenta con una calefacción que lo calienta antes de iniciar la operación.

Lingotera sin fondo. Está abierta por ambos extremos y se refrigera con agua y cuenta con un movimiento alternativo.

Sección de refrigeración brusca. Se emplea una corriente de agua en forma de "spray" para enfriar la sección deseada de la placa.

Mecanismos de corte. Cuenta generalmente con uno o varios sopletes de oxicorte, para seccionar en trozos la placa o planchón de acero obtenida.

El método de colada continua es muy eficiente y la contaminación que sufre el acero durante este proceso no es significativa para el acero bajo estudio, pues la contaminación con carbono es muy baja (25 ppm aprox.), lo mismo que la contaminación con nitrógeno (20 ppm aprox) y por polvos lubricantes; recomendándose en estos utilizar los que tengan un contenido bajo de carbono.

CAPITULO III

3.1 Fases involucradas, efecto de los elementos de aleación y procesamiento termomecánico en la fabricación de las placas de acero API 5L X-70.

Se sabe que una placa de acero API está incluido en los aceros microaleados HSLA, en estos aceros también se sabe que va implícito un procesamiento termomecánico; pues la *microestructura final y las propiedades* del acero, dependen de los elementos aleantes, microaleantes y del procesamiento termomecánico que se le de al mismo, por lo que se deben conocer las temperaturas críticas y fases que van interviniendo durante el proceso de fabricación de nuestro acero. Una herramienta útil es el diagrama de fases Fe-C pues es una representación gráfica de un sistema de aleación, que muestra la relación entre las fases bajo condiciones en las cuales no habrá cambio con respecto al tiempo, es decir, permanecen en equilibrio

En la práctica estas condiciones de equilibrio pueden aproximarse por medio de calentamientos y enfriamientos muy lentos con el objeto de permitir los cambios de fase próximos a ocurrir. Hay condiciones bajo las cuales es posible que se impida un cambio de fase el cual ocurriría normalmente en condiciones de equilibrio. Uno de estos casos es la variación súbita de la temperatura.

3.1.1 Fases involucradas.

Los diagramas de fase se gráficán utilizando como ejes la temperatura y la composición de la mezcla, % en peso. El diagrama de fases hierro-carbono "nos define la relación entre la composición, la temperatura y la estructura de una serie de aleaciones, cuya composición está basada principalmente en una combinación de hierro y carbono". La figura 3.1 muestra la porción del diagrama Fe-C relacionado con aceros y *hierros colados*. Este es llamado diagrama hierro carburo de hierro.

Para nuestro acero API nos enfocaremos únicamente en la región hipoeutectoide del diagrama de fases Fe-Fe₃C mostrada en la figura 3.2. En esta región se encuentra nuestro acero, al igual que las fases y temperaturas que intervienen en nuestro sistema de aleación. Poniendo atención especialmente a las líneas críticas, la línea de transformación A₃, que muestra la temperatura a la cual empieza a formarse la ferrita, a medida que la austenita se va enfriando, a la línea isoterma eutectoide A₁ que es la línea de temperatura eutectoide y la frontera entre la austenita y la austenita - cementita está dada por la línea A_{cm}.

Cuando al acero se le añaden elementos de aleación como el Ni, Mn, Cr, Cu, entre otros, se modifica el diagrama de fases binario Fe-Fe₃C. Los elementos aleantes cambian las temperaturas A₃, A₁, y A_{cm}, entre otras, modificando el campo de acción en la región austenítica, en consecuencia una temperatura de austenitización que puede ser satisfactoria para un acero de bajo carbono, no funciona para un acero de aleación.

El contenido de carbono en los aceros se encuentra entre un valor menor al 0.005 % en peso de C, obtenido mediante un desgasado al vacío en la producción de acero ultrabajo carbono, hasta cantidades tan altas como el 2.0 % en peso de C, para aceros de herramienta de alto carbono. Los hierros colados comúnmente contienen entre un 2.0 y 4.0 % en peso de C. Cuando este elemento excede los límites de solubilidad en la ferrita o austenita, puede causar una elevada precipitación de partículas en austenita, o puede formar grafito.

La forma en la cual el carbono afecta ligeramente las fases de equilibrio y el rango de temperaturas de la estabilidad de las fases se muestra en la figura 3.1. También nos muestra el campo de acción de las fases con sus respectivas fronteras y las temperaturas mostradas representan los límites de equilibrio de las fases, pudiendo ser diferenciadas de acuerdo a las condiciones que representan empleando los subíndices "C" y "R" del francés *Chauffant* y *Refroidissant*, para el calentamiento y enfriamiento respectivamente.

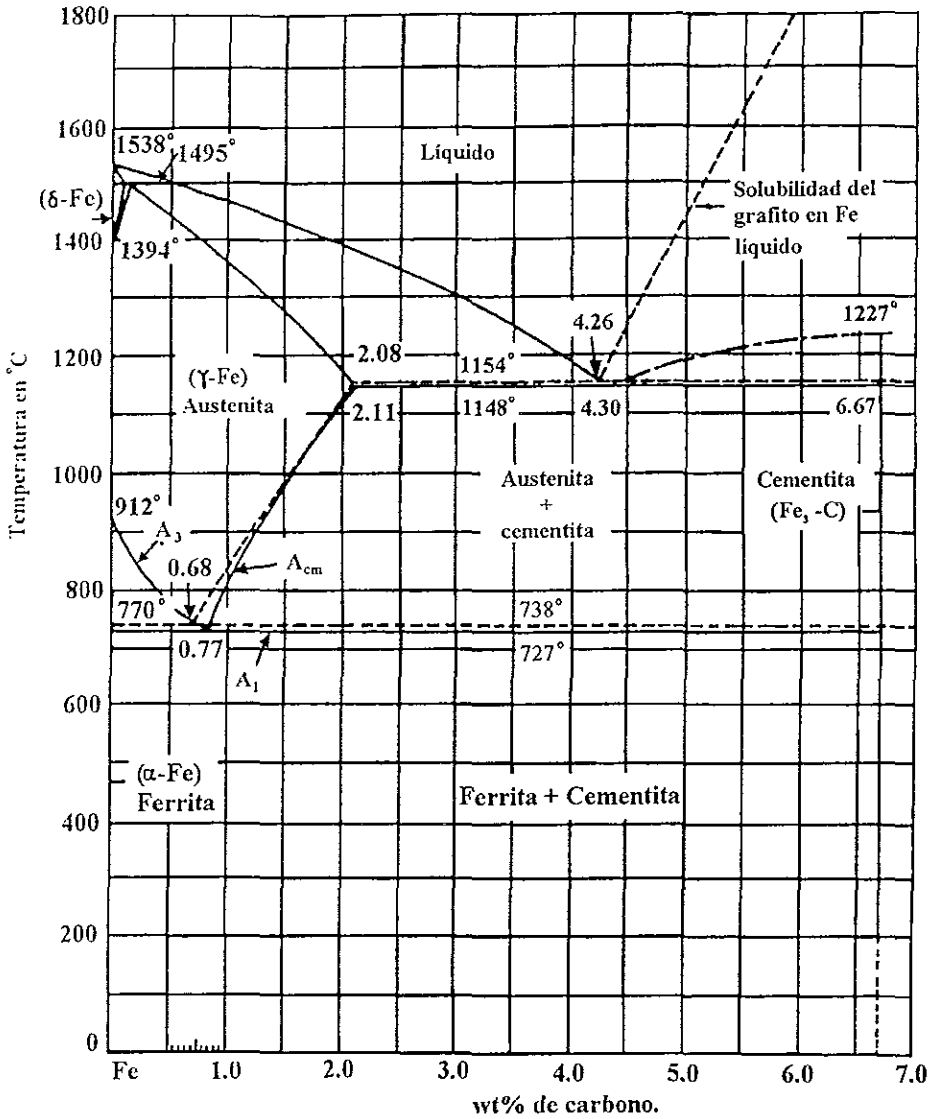


Fig. 3.1 Diagrama de fase hierro-carburo de hierro Fe-Fe₃C³¹.

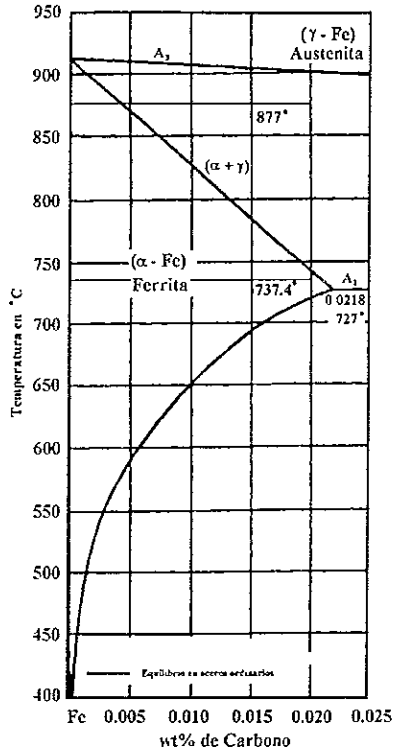


Fig. 3.2 Región hipoeutectoide del diagrama de fase Fe-Fe₃C^{3.1}.

3.1.2 Efecto de los elementos de aleación.

En el diseño de aleación de estos aceros se han considerado dos factores: la optimización del contenido de los elementos aleantes (C, Mn, Cu, Ni, Cr), principalmente, y la eficiente utilización de los elementos microaleantes (Nb, Ti, V, Al). Los elementos aleantes de mayor contenido determinan la temperatura de transformación austenita-ferrita, A_{r3}, proporcionándonos un valor bajo de ésta. A medida que esta temperatura se reduce, el rango de temperaturas de trabajo para el régimen de austenita no recristalizada se amplía; por lo que es posible la formación de una gran cantidad de austenita no recristalizada, suprimiendo también el crecimiento de grano de la ferrita transformada, produciendo una ferrita refinada.

Los elementos microaleantes controlan tres parámetros importantes:

- I) el tamaño de grano de la austenita recalentada,
- II) retardan la recrystalización de la austenita y
- III) modifican el comportamiento de transformación de fases.

El tamaño de grano recalentado se debe al efecto de los precipitados, y depende de la temperatura y tiempo de recalentamiento del planchón.

El tamaño de grano durante el recalentado del planchón es refinado por un efecto de anclaje de los precipitados de Nb(C,N) y TiN. El Nb y el Ti se disuelven en la austenita a la temperatura de recalentamiento suprimiendo fuertemente la recrystalización austenítica durante y después de la deformación en caliente, como lo podemos ver en la figura 3.3, por lo tanto la temperatura de recrystalización aumenta más de 100° C, permitiendo temperaturas significativamente altas en la etapa final de la laminación controlada (etapa de laminación fina) El Nb que se encuentra inicialmente disuelto en la austenita, produce un refinamiento adicional del grano ferrítico, durante la transformación austenita-ferrita, si antes de dicha transformación el tamaño de grano austenítico es adecuadamente refinado. El Nb, Ti y V disueltos en la austenita, endurecen a la ferrita por precipitación durante y después de la transformación. Todos estos efectos hacen de los elementos microaleantes constituyentes indispensables en la laminación controlada de los aceros HSLA.

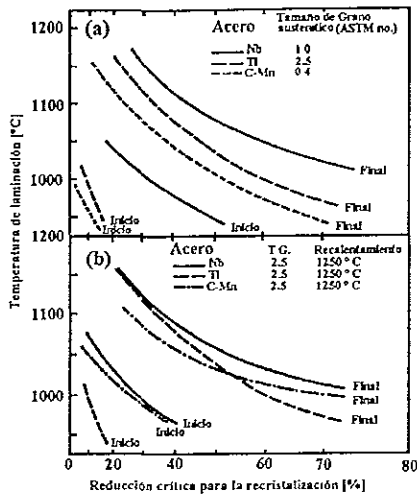


Fig. 3.3 Efecto de los elementos microaleantes por la reducción crítica en la recrystalización austenítica ³². a) Temperatura de recalentamiento 1250 °C. b) Comparación con el mismo tamaño de grano inicial.

En un acero HSLA para tuberías existen otros aleantes, adicionados en mayor proporción, tales como: C, Mn, Cu, Cr, y Ni entre otros.

El Mn es utilizado para que nuestra aleación tenga mayor resistencia, se encuentra en solución sólida, los contenidos de este pueden llegar a ser del 2.0 % en peso, pero sin embargo como este elemento forma en la microestructura bandas de segregación en el centro del planchón, se recomienda tener un contenido menor al 1.5 % en peso, siempre y cuando nuestros contenidos de C estén por debajo del 0.03 % en peso, pues se ha comprobado que por este motivo puede acentuar fracturas inducidas por hidrógeno.

Bajo condiciones amargas de H₂S el cobre es un elemento muy efectivo para prevenir la formación de hidrógeno formando una barrera protectora y además es un endurecedor efectivo en solución sólida, también forma precipitados que contribuyen a la resistencia por el efecto endurecedor de los mismos. El Ni y el Cr, tienen un efecto positivo en los rangos de corrosión y de este modo absorben hidrógeno. La influencia del cobre, cromo y

níquel generalmente es considerada positiva y evidentemente no es negativa, por eso estos elementos se incluyen en el diseño de la aleación.

En estos aceros pueden existir inclusiones duras tal como $2\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Este tipo de inclusiones junto con las no metálicas no son deseables por lo que tenemos que reducirlas al máximo para obtener microestructuras ferríticas uniformes, donde el proceso de laminación y calentamiento previo son *muy importantes*, para poder obtener homogeneidad en estructuras y en precipitados.

CARBONO Nos sirve para proporcionar cambios en las propiedades del acero. En presencia de otros elementos aleantes de los aceros laminados del tipo HSLA, se utiliza un máximo de 0.2 % en peso.

El C tiene una moderada tendencia a la segregación si la comparamos con otros elementos, este es el elemento que causa mayores efectos en las propiedades del acero, es el principal elemento endurecedor de todos los aceros, pero si se incrementan las cantidades de C la ductilidad, tenacidad y soldabilidad decrecen. Altos niveles de C tienden a formar martensita o bainita dentro de la microestructura de los aceros laminados, sin embargo algunos HSLA tienen contenidos de C de aproximadamente el 0.3 % en peso. Muchas de las propiedades de los aceros microaleados HSLA que tienen contenidos de C de 0.06 % en peso o menores llegan a desarrollar una resistencia a la cedencia de 345 a 620 MPa (50 a 90 ksi). Niveles de C tan bajos como el 0.03 % en peso, son utilizados con frecuencia en algunos diseños de aleación.

MANGANESO Tiene una baja tendencia a la segregación, es benéfico para la calidad de la superficie en todos los rangos y es particularmente benéfico en los aceros resulfurizados.

El Mn contribuye en la resistencia y la dureza del acero pero en menor grado que como lo haría el C. Si se incrementa el contenido de Mn decrece la ductilidad, tenacidad y la soldabilidad pero en menor grado que si lo hiciéramos con C. Tiene un efecto muy fuerte en el

incremento de la dureza en los aceros, especialmente si se adiciona en cantidades mayores del 0.8 % en peso. Dentro de los aceros HSLA, es el principal elemento endurecedor cuando está presente en cantidades por encima de 1.0 % en peso y principalmente actúa como un suave fortalecedor en solución sólida en la ferrita y provee un marcado decremento en la temperatura de transformación de austenita-ferrita.

COBRE Tiene una moderada tendencia a la segregación, en cantidades considerables (0.6 % en peso aproximadamente), nos puede causar problemas durante las operaciones de trabajo en caliente, y también causa efectos negativos en la calidad superficial del acero. El cobre es benéfico para tener un aumento en la resistencia a la corrosión atmosférica siempre y cuando las cantidades excedan el 0.2 % en peso, también contribuye al endurecimiento por precipitación y sus temperaturas de precipitación durante un recalentamiento en el acero oscilan entre los 510 a los 605° C. El Cu puede ser retenido en solución sólida, siempre y cuando los rangos de enfriamiento sean lentos.

El Cu en niveles mayores a 0.5 % en peso, incrementa la resistencia de los aceros de bajo y medio carbono por un virtual reforzamiento de la ferrita, lo cual únicamente es acompañado por un ligero decremento de la ductilidad. En cantidades por arriba de 0.6 a 0.75 % en peso el Cu precipita en ϵ -Cu lo que proporciona resistencia a la ferrita, esto puede dar como resultado una pequeña reducción en la tenacidad y soldabilidad. Con este rango de cantidades también pueden ocurrir agrietamientos y generación de superficies rugosas durante el trabajo en caliente.

El Cu se adiciona en los aceros HSLA, en cantidades de alrededor de 0.25 a 0.35 % en peso, para proveer resistencia a la corrosión atmosférica y a los aceros API para dar mayor resistencia a las fracturas inducidas por hidrogeno (HIC) en ambientes acuosos y ambientes H_2S .

CROMO Generalmente se adiciona al acero para aumentar la resistencia a la corrosión y a la oxidación, para incrementar la templabilidad, para mejorar la resistencia a altas temperaturas y

para incrementar la resistencia al desgaste.

El Cr es un fuerte formador de carburos, éstos se encuentran en solución en la austenita y se forman lentamente. Por esa razón, el tiempo de calentamiento debe ser suficiente antes de un enfriamiento. El Cr es usado por que además de incrementar la templabilidad proporciona tenacidad, el Cr, Cu, y Ni, se utilizan juntos para producir propiedades mecánicas superiores y proveer al acero resistencia a la corrosión atmosférica.

NIQUEL Es un endurecedor en la ferrita y no forma ningún compuesto en solución en el acero, permanece en solución sólida en la ferrita, proporcionando tenacidad y resistencia a esta fase. En solución sólida, los aceros al Ni en combinación con el Cr producen aleaciones con gran templabilidad, alta resistencia al impacto y una mejor resistencia a la fatiga que la lograda con los aceros al carbono. Al actuar junto con el Mn puede causar disminuciones en la temperatura de austenitizado.

ALUMINIO Es ampliamente usado como desoxidante y cuando es agregado al acero en cantidades específicas controla el crecimiento y tamaño de grano de la austenita en aceros recalentados. De todos los elementos aleantes, el Al es el más efectivo para controlar el crecimiento de grano previo al enfriamiento.

El niobio, titanio, y vanadio también son inhibidores efectivos del crecimiento de grano austenítico durante el recalentamiento. Sin embargo, para aceros con tratamientos térmicos, estos tres últimos elementos pueden tener efectos adversos en el endurecimiento, debido a que los carburos que forman son muy estables y es difícil disolverlos en la austenita antes del enfriamiento.

NIOBIO Es soluble en la austenita, es un fuerte formador de nitruros, carbonitruros y carburos. Pequeñas adiciones de Nb incrementan la resistencia a la cedencia y en menor grado la resistencia a la tensión, debido a un endurecimiento por precipitación y a un refinamiento de grano, aunque este incremento en la resistencia puede ir acompañado por una pérdida en la

tenacidad a menos que se tomen medidas especiales usadas para refinar el tamaño de grano durante la laminación en caliente, por lo que se emplea un proceso termomecánicamente controlado.

El Nb es más efectivo en el refinamiento de grano que el V, pues el carburo de Nb es más estable que el carburo de V; la baja solubilidad del Nb en la austenita provee partículas precipitadas más estables por lo cual actúa como un ancla en las fronteras de grano de la austenita y esto retarda el crecimiento de grano de la austenita a las temperaturas usuales de laminación.

TITANIO Entre los elementos aleantes comunes es el único que proporciona endurecimiento por precipitación y control de sulfuros. Pequeñas cantidades adicionadas de Ti ≤ 0.025 % en peso, son también usadas para limitar el crecimiento de grano austenítico. Sin embargo el uso que se le da en los aceros HSLA se limita a los aceros calmados (desoxidados con Al), debido a que tiene fuertes efectos desoxidantes. La versatilidad del Ti es limitada por que las variaciones de oxígeno, nitrógeno y azufre afectan la contribución del titanio como carburo endurecedor.

VANADIO Es un elemento que da resistencia a los aceros por un endurecimiento por precipitación en la ferrita y refina el tamaño de grano en la ferrita. La formación de precipitados de V en la ferrita puede desarrollar un significativo incremento en el endurecimiento.

Precipita por arriba de la temperatura A_1 . Con contenidos de C de alrededor de 0.13 a 0.15 % en peso y contenidos de Mn de 1.0 % en peso o más, incrementa el endurecimiento por precipitación particularmente cuando los contenidos de N están por abajo del 0.01 % en peso.

3.1.3 Reacciones de precipitación

El tipo de precipitados en un acero depende de los elementos, de su porcentaje y de

los procesos de deformación y/o conformado.

La precipitación se presenta durante la transformación de la fase austenita, austenita-ferrita y ferrita, en especial durante el procesamiento. En estas fases se dan reacciones de precipitación las que resultan en una distribución de nitruros, carbonitruros, carburos, carbosulfuros y sulfuros. Cabe mencionar que la distribución y cantidad de precipitados debe ser adecuada para poder tener resultados benéficos, en propiedades tales como la resistencia a la tracción, tenacidad, ductilidad y soldabilidad, entre otras, lo que asegura las propiedades mecánicas deseadas en nuestro acero; si no se consigue tener un control de los precipitados, éstos pueden ser nocivos generando problemas de baja ductilidad, baja tenacidad, y bajas propiedades de soldabilidad.

Un acero para aplicaciones de tubería de bajo carbono tiene pequeñas cantidades de azufre (0.002-0.005 % en peso) y fósforo (<0.015 % en peso), estos elementos aún en pequeñas cantidades nos pueden causar problemas como formación de MnS y el P estaría presente en los límites de grano, causando un decremento la en calidad del acero.

En los aceros HSLA, se agregan microaleantes, tales como, Ti, para estabilizar al nitrógeno que precipita como nitruros (TiN), carburos (TiC) y carbosulfuros (Ti₄C₂S₂); el niobio que forma nitruros (NbN), carbonitruros Nb (C,N) y carburos (NbC); el vanadio que forma nitruros (VN), y carburos (VC); el cromo que forma carburos (Cr₂₃C₆). Estos cuatro elementos principalmente se utilizan para causar un efecto endurecedor por precipitación. El titanio se añade para formar nitruros a altas temperaturas para reducir el efecto negativo del nitrógeno libre (dañino a la tenacidad), el niobio es muy efectivo para retardar la recristalización de la austenita deformada a temperaturas de laminación, el vanadio tiene la función de incrementar los niveles de resistencia del acero mediante su efecto endurecedor por precipitación; este elemento se emplea muy poco debido a que el Ti puede causar el mismo efecto con costos menores. El azufre se estabiliza mediante un tratamiento con calcio para reducir al máximo la formación de MnS, los contenidos de azufre deben ser muy bajos <0.005 % en peso.

La solución y precipitación del titanio en los aceros grado API 5L X-70 es muy importante, la mayor parte de la precipitación en forma de nitruro TiN, se lleva a cabo a temperaturas altas donde el acero está en fase líquida, alrededor de los 1550° C. Las reacciones de precipitación de Ti nos dan nitruros, carburos, sulfuros y carbosulfuros. Los sulfuros tales como el sulfuro de manganeso MnS, el sulfuro de titanio TiS, y el carbosulfuro de titanio Ti₄C₂S₂, precipitan junto con el carburo de titanio TiC.

El carbosulfuro de titanio fue por primera vez estudiado por Kudielka, Col's,³³ y Liu³⁴ que identificaron en los aceros microaleados, un sulfuro precipitado con titanio como Ti₄C₂S₂, y no en forma de Ti₂S. En base a estos estudios se sabe que en los aceros de bajo carbono con Ti existen este tipo de precipitados los cuales afectan *significativamente* las propiedades mecánicas³⁵.

Para el contenido de Ti (0.008-0.015 % en peso) y de N (50 ppm) de acuerdo con la constante de solubilidad de Narita³⁶:

$$\log (\text{Ti})(\text{N}) = 3.9 - (15200/T) \quad (5)$$

La temperatura de inicio de la precipitación del TiN es de 1554° C aprox., por lo que el Ti precipita a temperatura del acero líquido.

Para los mismos contenidos de Ti y contenidos de C (0.02 - 0.03 % en peso) la temperatura de precipitación de los carburos TiC es de 796° C aprox. dándose ésta en los últimos pasos de laminación o durante el enfriamiento de la placa. Según la constante de solubilidad de Turkdogan³⁷:

$$\log (\text{Ti})(\text{C}) = 2.75 - (7000/T) \quad (6)$$

El Ti, N y C (% en peso) y la T siempre será en K.

La solución y precipitación del niobio en los aceros (Fe-Mn-Nb), también es muy importante, ya que las reacciones de precipitación del Nb, como carburos, nitruros, y/o carbonitruros modifican las propiedades mecánicas de la pieza ingenieril (tubo). Es importante mencionar que la resistencia mecánica de estos aceros depende básicamente del Mn en solución sólida, del tamaño de grano y del Nb como precipitados. Para el contenido de Nb en el acero bajo estudio esta en el rango de (0.085-0.1 % en peso). y los contenidos de C y N mencionados para el Ti, de acuerdo con la constante de solubilidad de Nordberg and Aronsson:³⁸

$$\log (\text{Nb})(\text{C})= 2.96 -(7510/\text{T}) \quad (7)$$

La constante de solubilidad de Irving:³⁸

$$\log (\text{Nb})(\text{C}+12/14 \text{ N}) = 2.26 - (6770/\text{T}) \quad (8)$$

El Nb, N y C (% en peso) y la T siempre será en K.

La temperatura de inicio de precipitación es de 1150° C aprox. lo que nos dice que a temperaturas mayores, el Nb se encuentra en solución sólida. En el rango de 1150 a 890° C aprox. se tiene una precipitación controlada de NbC, Nb (C, N), NbN durante la laminación.

Es necesario conocer las curvas de solubilidad en la austenita de niobio-carbonitruros dadas por Irving et al. mostradas en la figura 3.4.

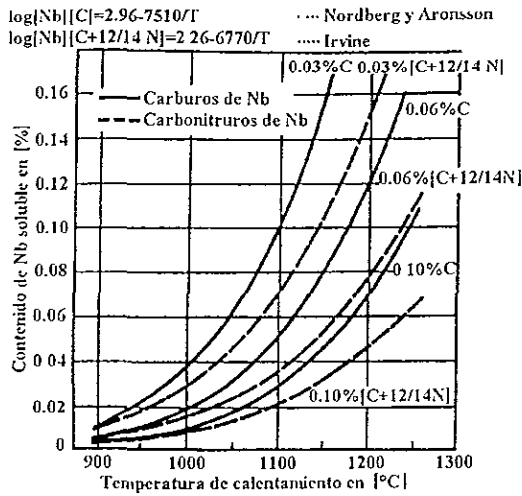


Fig. 3.4 Solubilidad de carburos y nitruros de Nb en aceros de bajo carbono^{3 8}.

Al igual que el Ti y el Nb, el vanadio también se encuentra en solución sólida y después precipita, pero éste precipita a temperaturas menores, durante el proceso de enfriamiento de la placa. Se sabe que el cromo precipita en el mismo rango de temperaturas del vanadio y que también permanece en solución sólida.

Para un contenido de V de (0.050 max. del % en peso) y los contenidos de C y N mencionados anteriormente y según las constantes de solubilidad de Turkdogan^{3 7}:

$$\log (V)(N) = 2.86 - (7700/T) \quad (9)$$

$$\log (V)(C)^{0.75} = 4.45 - (6560/T) \quad (10)$$

El V, N y C (% en peso) y la T siempre será en K.

La temperatura de inicio de precipitación del VN y VC es de 785° C y 565° C aprox. respectivamente.

Por varios siglos, la laminación en caliente se ha utilizado para dar diferentes formas a los metales dependiendo de su utilización. Actualmente este proceso (que es un tipo de tratamiento termomecánico) se ha tornado cada vez más complejo y no solamente se utiliza para dar forma a los metales, sino también se usa para mejorar sus propiedades por medio de un buen diseño del proceso.

El tratamiento termomecánico, aprovecha los efectos térmicos y mecánicos que se le dan a la placa en proceso, con la finalidad de mejorar sus propiedades y así obtener el producto deseado con las propiedades deseadas.

La laminación controlada forma parte de los procesos termomecánicos, se ha llevado a cabo por más de 4 décadas en la producción de placas de aceros estructurales, para la elaboración de placas para tubería, etc. En las líneas de laminación controlada se ha innovado otra forma de enfriar las placas, es decir, se agregó un enfriamiento acelerado por medio de agua en "spray" enfriando las placas después de la laminación en caliente con el propósito de tener un mayor control de la laminación en frío y mejorar las propiedades mecánicas, produciendo un refinamiento microestructural. Con esta tecnología podemos fabricar tubería con límites de fluencia de hasta (690 MPa), y/o mayores para un acero API 5L X-100.

Estos procesos son todo un diseño tecnológico integrado de todos los factores de fabricación (composición química de la aleación, recalentamiento, temperaturas, tipos de laminación gruesa, fina, en caliente y en frío, enfriamiento al aire, y enfriamiento acelerado).

En la laminación controlada convencional, la deformación se realiza con recalentamientos a temperaturas menores que las de calentamiento y laminación usuales como lo podemos ver en la figura 3.5. Las propiedades mecánicas obtenidas mediante la laminación controlada son muy superiores a las obtenidas en aceros normalizados o templados, con igual composición química, debido al refinamiento de grano. El enfriamiento acelerado posterior a la laminación controlada se realiza a velocidades de enfriamiento de aproximadamente

10° C/s, dentro del rango de temperaturas de transformación comprendido entre los 900 a 500° C, comenzando arriba de la temperatura A_{r3} . Este proceso refina aún más la microestructura modificando algunas veces la microestructura de ferrita a bainita.

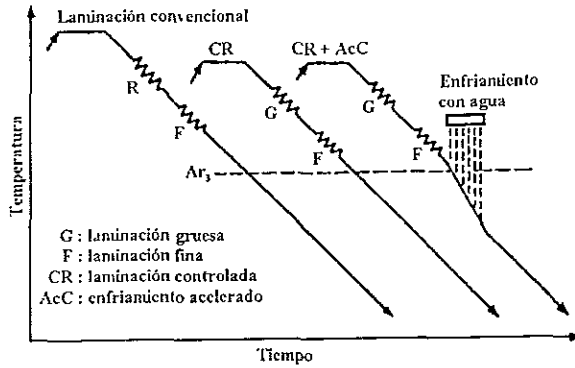


Fig. 3.5 Esquema de los pasos de laminación.

Antes de los años sesenta, los procesos termomecánicos controlados se enfocaban principalmente, al conocimiento de relaciones de deformación en caliente y las posteriores condiciones de enfriamiento y como éstas repercutían en la microestructura resultante.

De los años sesentas a los setentas, se descubrió que una pequeña cantidad de niobio lograba incrementar la resistencia a la tensión, por lo que éste elemento fue utilizado ampliamente en la producción de aceros con alta resistencia a la tensión. Los aceros al niobio utilizados para la fabricación de tuberías de grandes diámetros producidos por laminación en caliente convencional tenían una tenacidad muy pobre a bajas temperaturas, se hicieron grandes esfuerzos para mejorar esta propiedad mediante la aplicación del proceso de laminación controlada. La laminación controlada mostró la formación de granos austeníticos finos por recristalización, justo arriba de la temperatura A_{r3} , posterior a la laminación en caliente. Dentro de los avances en esa época se tienen los aceros microaleados con Nb y/o V, con bajos contenidos de C y laminación controlada, con lo que se obtenía una alta resistencia a la tensión y buena tenacidad a temperaturas bajas.

En los años setentas y ochentas, se desarrollaron los aceros HSLA. Se estudiaron los mecanismos que provocaban el refinamiento microestructural durante la laminación controlada. Se vio que el refinamiento de la austenita por recristalización no era el único mecanismo para refinar a la ferrita, y que la austenita deformada por debajo de su temperatura de recristalización (región de no recristalización) fue capaz de producir una ferrita fina, debido al número de núcleos de ferrita que operan durante la transformación.

Esta reducción acumulativa durante la laminación, a una temperatura menor que la temperatura de laminación austenítica, es un parámetro importante en la aplicación de la laminación controlada.

De los años ochentas a los noventas se introdujo el primer sistema de enfriamiento acelerado en línea, en los molinos de laminación japoneses. Este sistema fue capaz de incrementar la resistencia sin modificar la tenacidad, obteniéndose una alta tenacidad con un nivel bajo de carbono equivalente. Tales equipos de enfriamiento se fueron instalando en muchos molinos de laminación en todo el mundo, y se utilizan en combinación con la laminación controlada. En México, en el estado de Michoacán se tiene planeado montar un molino de laminación con este sistema de enfriamiento.

En todos los aceros microaleados se debe tener un control riguroso en la parte de laminación. Como ya se dijo, los elementos microaleantes y la laminación controlada van de la mano, también el enfriamiento controlado es muy importante, por lo que la terminología de **Proceso Termomecánicamente controlado**, fue introducido para denotar laminación y enfriamiento controlados.

Una característica potencialmente indeseable en el decremento de la temperatura de deformación en un acero, es que la resistencia de deformación de los aceros se incrementa sustancialmente, y debido a que los molinos de laminación existentes no son tan resistentes como para soportar las grandes deformaciones a temperaturas bajas requeridas por la laminación convencional controlada, se ha desarrollado una laminación de recristalización

controlada (RCR), en la cual la laminación finaliza por arriba de la temperatura de recristalización austenítica. Con este tipo de laminación se pretende obtener un refinamiento de grano moderado.

Se observó que durante la laminación controlada, con el uso de pequeñas cantidades de titanio cuidadosamente controladas ≤ 0.025 % en peso, se puede dar lugar a la precipitación de pequeñas cantidades como TiN, que proporcionan una disminución en el crecimiento de los granos de austenita recristalizada, dando como resultado un refinamiento de grano en la ferrita producida por la transformación de la austenita.

3.2.1 Relación microestructura procesamiento, descripción de los mecanismos que operan en el proceso termomecánicamente controlado.

La microestructura final de un producto de acero depende de la composición del acero y del procesamiento. Brevemente describiremos la interacción entre composición y procesamiento en el control de la microestructura austenítica durante el calentamiento previo al trabajo en caliente, durante los pasos de deformación en caliente, y en el control de la transformación de la austenita a ferrita y donde aplicaremos el control de la microestructura para pasos subsecuentes del procesamiento

En los aceros microaleados, el tamaño de grano ferrítico es siempre refinado por medio de la transformación de austenita-ferrita, durante el enfriamiento de la austenita. Debido a que los granos de ferrita nuclean en los límites de grano de la austenita, también por que el tamaño de grano, está limitado por el crecimiento de los granos ferríticos, se obtiene un mayor número de granos que el original de granos austeníticos, a menos que la velocidad de enfriamiento sea muy lenta como lo mostraremos en la figura 3.6.

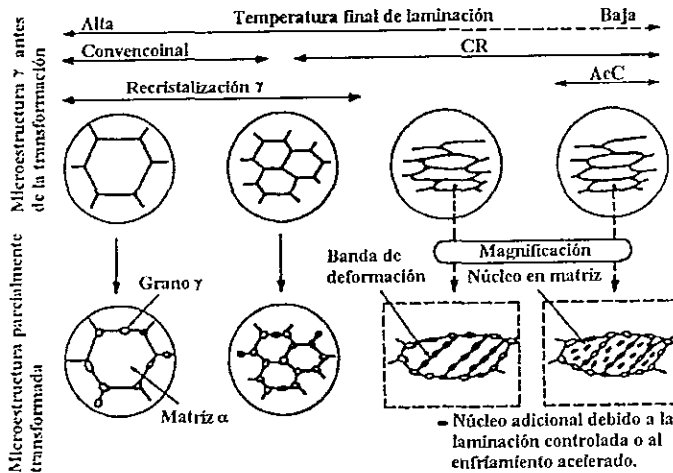


Fig. 3.6 Esquema de los cambios microestructurales en la γ durante la laminación en caliente y en la microestructura parcialmente transformada. Se muestra donde se forman los núcleos de ferrita durante la transformación.

El proceso termomecánicamente controlado prepara a la austenita durante la laminación controlada con el propósito de producir un incremento en el número de núcleos de ferrita, empleando un enfriamiento acelerado controlado para disminuir la temperatura de transformación de la austenita, de tal manera que exista un posterior incremento en el número de núcleos de ferrita en la austenita previamente preparada.

Por arriba del intervalo de 900 a 950° C aprox., la austenita recrystaliza después de la deformación en caliente, a una velocidad que depende de la temperatura y de la cantidad de deformación. Cuando la temperatura de laminación es disminuida en el rango de temperatura de recrystalización de austenita, el tamaño de grano de la ferrita se refina a medida que la austenita es refinada.

Cuando la deformación se realiza en el rango de temperatura de no-recrystalización de la austenita, los granos de austenita son elongados y el área de superficie por unidad de volumen del límite de grano (S_v), se incrementa para dar lugar a un mayor número de sitios

potenciales de formación de ferrita. En este mismo rango de temperatura la deformación también produce bandas de deformación, que son características lineales dentro de los granos de austenita deformados. Estas bandas de deformación son capaces de actuar como núcleos de ferrita. Los granos finos de austenita deformados pueden entonces ser transformados en granos ferríticos muy finos debido al incremento de sitios de nucleación. Este efecto se acentúa al aumentar la deformación de laminación acumulada por debajo de la temperatura de recrystalización, dicha deformación está relacionada muy de cerca con el mejoramiento de las *propiedades mecánicas*

Por otra parte el *enfriamiento acelerado* de la austenita no-recrystalizada puede activar numerosos núcleos de ferrita en el interior de los granos de austenita junto con aquellos activados por las bandas de deformación. Todos estos factores contribuyen en la refinación del grano ferrítico.

Todos estos efectos del proceso termomecánicamente controlado se intensifican mediante la adición de elementos microaleantes. El Nb incrementa la temperatura de recrystalización austenítica, lo que produce incremento en el número de granos austeníticos no recrystalizados. Este elemento también modifica el comportamiento de transformación, por su efecto en la templabilidad, para producir ferrita fina, y un incremento en la fracción de bainita. El V tiene un efecto similar en la templabilidad; sin embargo el V no incrementa la temperatura de recrystalización de la austenita tanto como lo hace el Nb por lo que es menos efectivo en la producción de granos austeníticos no recrystalizados durante la laminación controlada convencional.

3.3 **Laminación controlada.**

La función de la laminación controlada es introducir deliberadamente heterogeneidades microestructurales en la austenita, las cuales actúan como sitios de nucleación para la ferrita durante la transformación austenita-ferrita. Para modificar la estructura y producir ferrita fina durante la transformación debemos tomar en cuenta:

I) La disminución de la temperatura de recalentamiento tanto como sea posible para obtener un tamaño de grano de austenita fino previo a la laminación.

II) Optimizar los pasos intermedios de laminación para que por medio de la recrystalización obtengamos un grano de austenita aún más fino.

III) Deformar la austenita por abajo de su temperatura de recrystalización, para elevar la Sv, mediante la elongación del grano, y favorecer el aumento de bandas de deformación.

La relación entre el tamaño de grano de la ferrita y las propiedades mecánicas en los aceros ha sido establecida ampliamente de una manera empírica, y en menor grado en forma teórica. El límite de fluencia es usualmente expresado mediante la ecuación del tipo Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y * d^{1/2} \quad (11)$$

donde: σ_y = límite de fluencia
 σ_0 = tensión de fricción
 K_y = una constante
 d = diámetro del grano ferrítico.

Las operaciones de laminación se dividen en tres etapas: recalentamiento, laminación de desbaste o gruesa y laminación de terminado o fina.

3.3.1 Recalentamiento del acero.

El calentamiento de los planchones de acero previo al trabajo en caliente va acompañado de diversos propósitos incluyendo el ablandamiento del acero para el trabajo en caliente, los planchones deben tener una temperatura inicial de laminación alta, para que al finalizar los pasos de laminación se encuentre en la región austenítica y se disuelvan los carburos y nitruros que deben precipitarse durante este proceso. En compañía de estos efectos

positivos, los granos de austenita están significativamente gruesos, y dichos granos se deben refinar suficientemente en todo el tiempo de duración del proceso de deformación en caliente para producir el tamaño de grano fino de ferrita durante la transformación.

La temperatura de calentamiento del planchón determina el tamaño inicial de la austenita al igual que los diferentes elementos microaleantes, si la temperatura de recalentamiento es más baja, el tamaño de grano austenítico será más pequeño como se muestra en la figura 3.7.

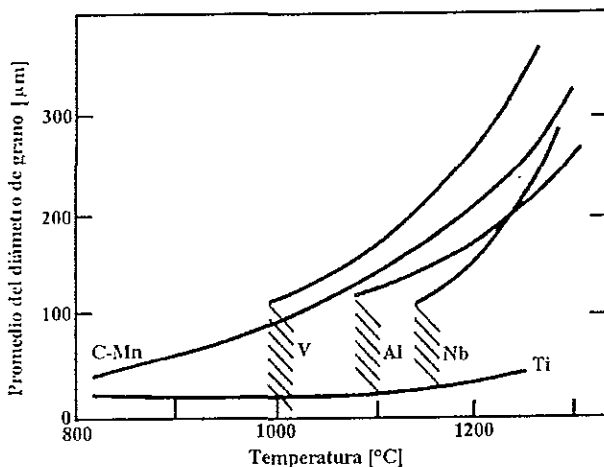


Fig. 3.7 Características del engrosamiento de los granos de austenita para aceros con diferentes elementos microaleantes a diferentes temperaturas^{3,9}.

Usualmente la temperatura de recalentamiento para el inicio de la laminación convencional es alta, es decir, alrededor de los 1250° C, lo que permite minimizar la carga de laminación y la potencia requerida. En el caso de temperaturas bajas de calentamiento, es decir, alrededor de los 950° C, la etapa gruesa y fina son casi continuas. Se sabe que un tiempo largo de espera, como resultado de una laminación gruesa a temperaturas altas, combinado con una laminación final a una temperatura inicial baja, da lugar a una microestructura con tamaño de grano mixto, después de la transformación austenita-ferrita en los aceros al Nb.

En la figura 3.8 podemos ver las relaciones de solubilidad de varios carburos y nitruros en austenita, donde podemos ver la estabilidad o alta insolubilidad del TiN, hasta el carburo de vanadio altamente soluble.

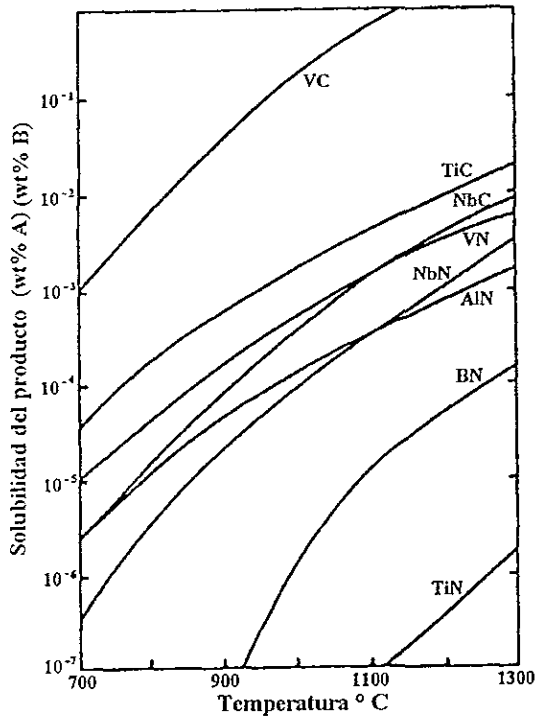


Figura 3.8 Diagrama de solubilidad- temperatura de carburos y nitruros en $\gamma^{3,10}$.

Durante el recalentamiento del acero ocurre una dispersión fina de carbonitruros, precipitados que actúan como un ancla en los límites de los granos de austenita suprimiendo el crecimiento de grano. Sin embargo, con temperaturas suficientemente altas y/o tiempos suficientemente amplios las partículas se disuelven y/o engruesan de este modo los efectos de los anclajes disminuyen y el engrosamiento ocurre.

Los aceros HSLA emplean múltiples adiciones de microaleantes para lograr un balance de control microestructural. Por ejemplo el Ti a temperaturas de acero líquido forma nitruros y éstos pueden ser usados para el control de grano de la austenita durante el calentamiento del planchón, el niobio puede ser usado para el control de la recrystalización de la austenita durante la laminación, y/o el vanadio puede ser usado para lograr esfuerzos por precipitación en la ferrita.

3.3.2. Laminación gruesa o de desbaste.

La finalidad de los pasos de laminación gruesa es reducir el tamaño de grano austenítico de manera progresiva por medio de una recrystalización repetida dentro de cada paso. Como se muestra en la figura 3.9, cuanto más finos son los granos austeníticos previos a la deformación, más finos serán los granos de la austenita, después de la recrystalización. Mientras más baja sea la temperatura de laminación, más fino será el grano de la austenita recrystalizada debido al crecimiento limitado después de la recrystalización. El refinamiento del grano austenítico es mayor a medida que la temperatura de laminación va disminuyendo durante el proceso de laminación siendo mayor el porcentaje de reducción en esta etapa del proceso termomecánico.

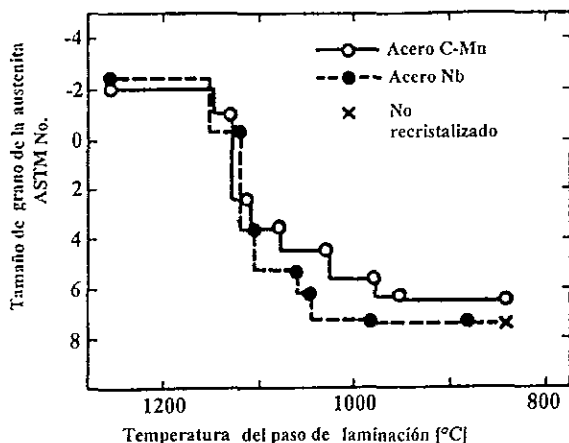


Fig. 3.9 Variación del tamaño de grano de la austenita recrystalizada con pasos sucesivos de laminación^{3 11}.

3.3.3 Deformación de la austenita.

La deformación de la austenita generalmente se divide en varios rangos ilustrados esquemáticamente en la figura 3.10.

Con temperaturas altas en la fase de austenita, la recrystalización generalmente es rápida y se completa antes de los subsiguientes pasos de deformación.

Acompañando a la recrystalización, el crecimiento de grano puede ocurrir dependiendo del tiempo, temperatura, y la presencia o ausencia de partículas precipitadas.

A bajas temperaturas la deformación puede extenderse en la fase austenita-ferrita debido a que ambas austenita y ferrita son deformadas.

Para los compuestos precipitados que fueron disueltos durante el calentamiento del planchón, la baja continua de temperatura de la pieza de trabajo causa eventualmente que la austenita se sature con respecto al compuesto que se precipitó, y esto hace que existan puntos de nucleación en austenita, ésto ocurre durante el proceso de deformación de la pieza de trabajo.

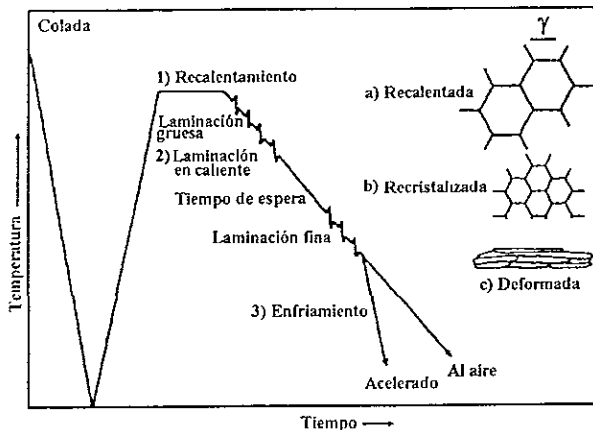


Fig. 3.10 Representación esquemática de los rangos de deformación de la austenita^{3 12}.

3.3.4 Deformación / Recristalización.

El objetivo general de una temperatura inicial alta en los pasos de deformación después del recalentamiento de aceros microaleados es el continuar con el refinamiento de la estructura del grano de la austenita. La recristalización y el crecimiento del grano están asociados con cada paso de deformación, los modelos microestructurales que tendrán desarrollo serán aquellos que nos permitan el cálculo de la austenita recristalizada que va en función del tamaño de grano inicial, de los esfuerzos de deformación, de la temperatura de deformación, de la secuencia de tiempo en los pasos de deformación y la presencia de finas dispersiones de precipitados en los límites de grano que sirven de anclaje para impedir y/o retardar el crecimiento de grano.

Para balancear los efectos generalmente indeseables de una temperatura final de deformación muy alta en los tamaños de grano de la austenita, reducir las temperaturas de recalentamiento, agregar tiempos de espera para realizar enfriamientos adicionales, y/o introducir uno o más pasos de enfriamiento acelerado entre los pasos de deformación, la selección de técnicas a usar dependerá de nuestro sistema en uso de microaleado, de la forma particular del producto y de las posibilidades de manufactura.

3.3.5 Tiempos de espera para las temperaturas de reducción.

La recristalización y el crecimiento de grano son afectados en gran medida por las condiciones de temperatura de recristalización durante la laminación. Para condiciones de laminación de recristalización controlada (recrystallization controlled rolling(RCR)).

La deformación dada al acero durante las condiciones de laminación controlando la recristalización, se da por medio de temperaturas bajas de recristalización, o a niveles por abajo de la temperatura de recristalización durante los procesos de laminación, dicha temperatura puede ser ventajosa, ésto es deseable cuando tenemos un acero parcialmente laminado, pues simplemente nos permite ir enfriando al acero por medio de aire, hasta que lleguemos a una temperatura predeterminada antes de continuar la laminación, también por

medio de sprays de agua podemos dar un enfriamiento acelerado antes y/o durante los pasos iniciales de laminación, hasta llegar a una temperatura de laminación predeterminada con el objetivo de maximizar el refinamiento de grano de la austenita especialmente en las porciones centrales del espesor de las secciones gruesas de nuestra pieza de trabajo.

3.3.6 Laminación fina.

La temperatura de inicio de la laminación final generalmente oscila entre los 1150 a 1050° C. Por debajo del intervalo de 950 a 850° C puede ocurrir una recrystalización fina de los granos de austenita, pero la mayoría de los granos de austenita se elongan y no recrystalizan. Aunque estos cambios microestructurales contribuyen al refinamiento de la ferrita, la contribución a partir de los granos de austenita no recrystalizados es la de mayor importancia. El efecto producido por la austenita no recrystalizada en el refinamiento de grano ferrítico esta relacionado muy de cerca con la deformación acumulativa en los pasos de deformación por debajo de la temperatura de recrystalización de la austenita. La temperatura de laminación fina proporciona una indicación de la reducción total por debajo de la temperatura de recrystalización de la austenita así mismo esta temperatura es importante en la determinación del momento adecuado para dar fin a la laminación en la región austenítica, austenítica-ferrítica, ó ferrítica.

La deformación fina de los diferentes productos de acero ocurre sobre un amplio intervalo de temperaturas, dependiendo de la composición del acero, de las dimensiones del producto, calentamiento, y la práctica de laminación, y puede hacerse arriba o abajo de la temperatura de recrystalización. Sin embargo así como decrece la temperatura, y los tiempos entre paso y paso de laminado son más cortos, y así como los efectos de la composición del acero son encontrados, la recrystalización de la austenita es o incompleta o inexistente de un paso en particular al siguiente paso.

Lo podemos ver en la figura 3.11. Para los diferentes aceros deformados bajo condiciones específicas, la recuperación y recrystalización de la austenita, es determinada por mediciones relativas a la suavidad, por tiempos grandes , por la temperatura, y por la composición de la aleación.

Para una composición dada de acero, cuando es laminada bajo éstas condiciones, en un molino de laminación reversible para planchones, con tiempos entre paso y paso menores de 5 segundos, la recrystalización es esencialmente completa antes del siguiente paso, mientras que para un laminador de tiras o perfiles con tiempos entre paso y paso menores de 1 segundo, con una recuperación parcial, pueden darse suficientes esfuerzos acumulativos para producir una mínima recrystalización parcial.

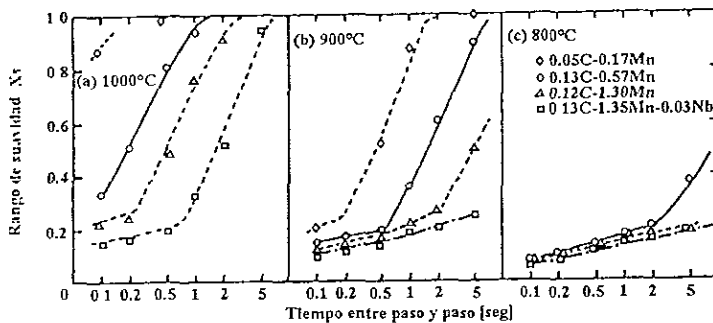


Fig. 3.11 Efecto del tiempo entre paso y paso de deformación y de la composición del acero con tres temperaturas diferentes de deformación^{3 13}.

Estas diferencias en el comportamiento de diversos aceros, diferencias en los equipos específicos de proceso, dan a la metalurgia una oportunidad para diseñar aceros aleados y microaleados con una microestructura austenítica homogénea deseable al final de la deformación, para una forma particular de producto y para los requerimientos de las propiedades mecánicas finales del producto.

Un concepto útil en la discusión de la condición relativa de la austenita al final de la deformación total es el área de superficies de fronteras de grano por unidad de volumen S_v , la cual es considerada como una medida de los sitios potenciales de nucleación para la ferrita durante el proceso de transformación de austenita a ferrita.

El valor de S_v se incrementa con el incremento de la reducción por debajo de la temperatura de recrystalización y también se incrementa con un diámetro de grano más fino entonces.

$$S_v = 2000/D\gamma \quad (12)$$

donde. S_v es en mm^{-1} y $D\gamma$ es en μm .

El valor de S_v se incrementa adicionalmente por la introducción de bandas de deformación dentro de los granos de austenita como se indica en la figura 3.12.

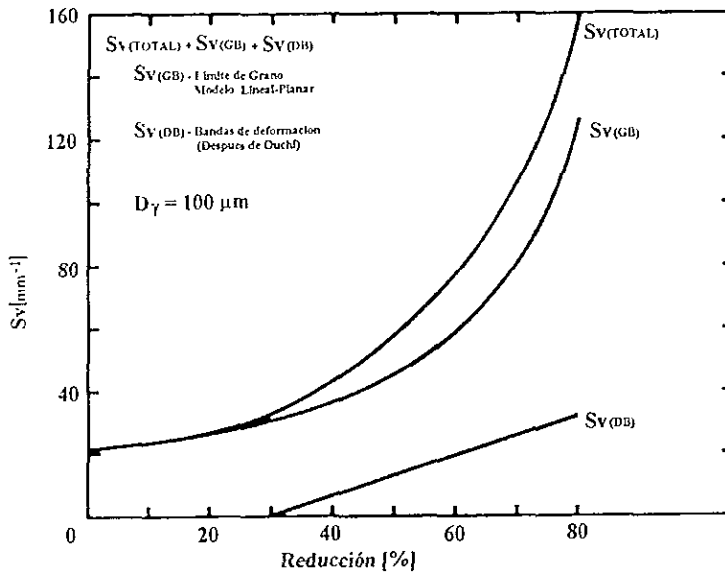


Fig. 3.12 Efecto de la elongación de los granos y de las bandas de deformación en S_v ^{3 14}.

3.3.7 Transformación de la austenita.

El paso final en el control de la microestructura de muchos productos es durante el enfriamiento, es decir, del último paso de deformación hasta alcanzar la temperatura

ambiente. Esta transformación es básicamente controlada por el camino de enfriamiento tomado, también por las adiciones de microaleantes que incrementan la dureza y suprimen la transformación a menores temperaturas, promoviendo por tanto, la nucleación ferrítica sobre el crecimiento ferrítico, derivando en diámetros de grano más finos de ferrita. En oposición a este efecto de los microaleantes, el refinamiento del tamaño de grano de austenita y la deformación de la austenita por debajo de la temperatura de recrystalización, tienden a acelerar la transformación de modo que para un rango fijado de enfriamiento la transformación empieza a temperaturas elevadas.

3.4 **Enfriamiento acelerado.**

El efecto del Enfriamiento Acelerado (EA), en este tipo de aceros ha sido estudiado para alcanzar dos objetivos: resistencia al gas amargo y propiedades X-70 mostradas en la figura 3.13.

Gracias a los adelantos dentro de la metalurgia y los procesos que en ella se llevan, se ha logrado obtener estas propiedades de resistencia antes no obtenidas, pues si se obtenían las propiedades mecánicas X-70 requeridas no se obtenían otro tipo de propiedades (tenacidad, soldabilidad, resistencia al ataque del gas amargo), entre otras, debido al elevado porcentaje de carbono y a las impurezas del acero. En la actualidad, con un porcentaje de carbono equivalente, proporcionado por las adiciones de aleantes, microaleantes y un Proceso *Termomecánicamente Controlado* se logran superar las propiedades X-70 y también se obtienen las propiedades anteriormente mencionadas.

Los aceros resistentes a la fractura inducida por hidrógeno, requieren de un nivel muy bajo de impurezas, y una microestructura homogénea. La tecnología actual en la fabricación del acero nos permite producirlo con contenidos muy bajos de azufre ≤ 10 ppm por medio de un tratamiento con calcio.

Provisiones especiales en la operación de colada continua para evitar la segregación central están ahora bien establecidas. Las tuberías resistentes a la HIC, comúnmente tienen un bajo contenido de carbono. Teniendo en mente que el acero con un contenido de C inferior al 0.09 wt. % evita la reacción peritéctica y se va a transformar totalmente en una ferrita delta, se puede usar el hecho de que con un nivel aún más bajo de C, el rango de temperatura en la región de ferrita delta después de la solidificación será más amplio. Esto permite una distribución razonablemente homogénea de los elementos tales como manganeso o fósforo gracias al alto coeficiente de difusión, siendo aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que en la austenita.

La reducción resultante en la segregación de Mn, se minimiza especialmente en combinación con un rango de enfriamiento más rápido es decir un enfriamiento acelerado³¹⁵. Un contenido típico de C en tuberías resistentes a la HIC se encuentra por debajo del 0.05 % en peso.

La comparación de las propiedades mecánicas de una tubería resistente al ataque del gas amargo se muestran en la figura 3.13. Después del proceso termomecánico se les dieron dos procesos de enfriamiento; enfriamiento con aire y enfriamiento acelerado con “spray” de agua, en este último se logra un incremento de la resistencia.

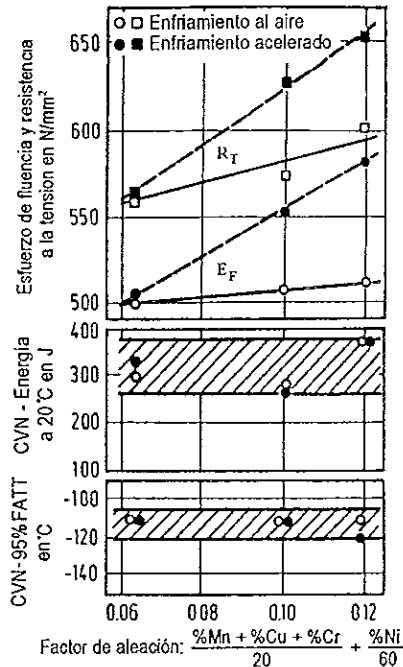


Fig. 3.13 Influencia del contenido de aleaciones y de las condiciones de enfriamiento con contenidos de 0.03 - 0.05 % en peso de C y de 0.07 - 0.10 % en peso de Nb con Ti (temperatura final de laminación = 720 °C)³¹⁶.

Un mayor contenido de aleación especialmente de Mn de (1.25 a 1.75 % en peso) es oportuno. Debido a los bajos contenidos de C de (0.02 a 0.05 % en peso), el contenido de Nb de (0.07 a 0.10 % en peso), es comparablemente alto, este tipo de grados de acero muestran una excelente tenacidad y ductilidad, independientemente del nivel de resistencia. A pesar del bajo contenido de C, el cual fue escogido para garantizar la resistencia HIC, las propiedades X-70 o superiores, pueden ser garantizadas después del enfriamiento acelerado.

La figura 3.14, muestra que la resistencia de este tipo de aceros es obtenida en un amplio rango de temperaturas finales de enfriamiento. En la figura se ven propiedades de un X-80 con una temperatura final de enfriamiento de alrededor de 530° C; para este caso la aleación cumple con los requerimientos para una tubería X-80, esto es excelente tenacidad,

soldabilidad y resistencia contra la propagación de grietas dúctiles. Todas las adiciones de microaleantes no son más altas que las adiciones a un acero X-70 tradicionalmente microaleado con Nb+V. Un factor de costo negativo aparece debido a la combinación de un bajo contenido de C con altos contenidos de Mn y/o otros elementos aleantes.

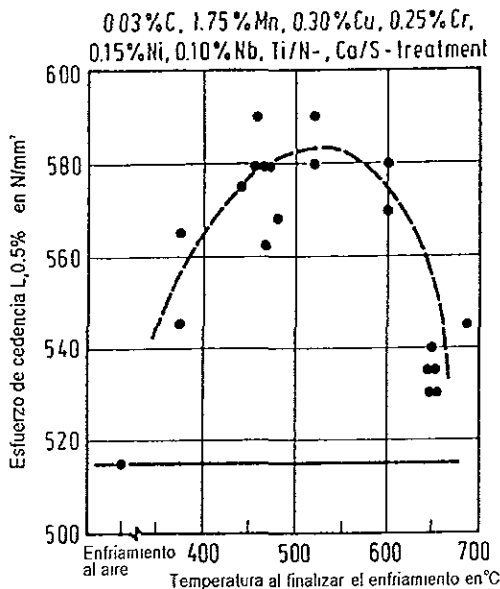


Fig. 3.14 Influencia de las condiciones de enfriamiento acelerado después del tratamiento termomecánico^{3 16}.

Por ejemplo, en una aleación con aproximadamente 1.50 % en peso de Mn y enfriamiento al aire, las propiedades X-60 y X-65 son escasamente cumplidas, y con enfriamiento acelerado se eleva la resistencia a X-70. Altos contenidos de Mn son necesarios para altas resistencias y por ejemplo las propiedades X-80 requieren aproximadamente 1.90 % en peso de Mn. Una cosa segura es que con esos contenidos de Mn existe una caída en la tenacidad y ductilidad, pero esto no significa una traba en la aplicación de esta aleación para tubería, sin embargo para tuberías resistentes al gas amargo no la podemos garantizar debido al alto contenido de Mn. Estas composiciones de aceros han tenido aplicaciones para tuberías X-80 desde mediados de los 1980's, para tuberías con diámetros grandes y con espesores de alrededor de 15 mm^{3 17}. Para espesores mayores o iguales y/o diámetros mayores^{3 17} y propiedades X-90, se

substituyen los altos contenidos de Mn por cromo, cobre, níquel, molibdeno y/o vanadio, representando ésto la solución^{3 18}.

Este es el campo de las investigaciones que se están haciendo en la actualidad, donde además de una optimización con enfriamiento acelerado de los planchones y el efecto del Nb en los accros templados está siendo investigado. Una idea detrás de estos estudios es producir una aleación con una microestructura muy homogénea a través de todo el espesor del planchón. El contenido de Nb y las condiciones de procesamiento serán balanceadas en tal modo que las superficies más frías del planchón o placa tendrán su deformación final en la región de no-recristalización, causando martensita fina formada de los granos elongados de austenita. En la región central del planchón la temperatura es usualmente mayor durante el trabajo en caliente y frecuentemente se encuentra sobre la temperatura de paro de recristalización. Ya que un grano grueso de austenita con Nb en solución sólida, promueve la templabilidad y la formación de martensita/bainita inferior, que es de esperarse en núcleos de placas gruesas.

CAPITULO IV

4.1 Fabricación experimental de las placas de acero grado API 5L X-70.

Una serie de aceros experimentales fueron fabricados en Imexsa con el propósito de producir un acero grado API 5L X-70 para tubería resistente al gas amargo. La ruta experimental de fabricación seguida en Imexsa consistió en alimentar un horno de arco eléctrico (HAE), con 100% de hierro esponja de alto grado de metalización.

Durante la operación de fusión se añadieron al HAE, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, carbón y oxígeno. Después de la fusión y la desescoriación, llevaron a cabo el vaciado del acero del HAE a un horno olla (HO), añadiendo Ni, Cu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y FeMnM. Posteriormente, el acero fue desgasado al vacío (DV), y durante la operación se añadió escoria sintética, Al y CaF_2 . Al terminar el DV se añadió al HO, CaF_2 , FeCr, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeNb, CaSi, FeMn, FeTi y Al, el acero fue tratado con calcio para el control de la morfología de las inclusiones. Después se realizó la colada continua del acero líquido, obteniendo planchones con una dimensión de 0.25 X 1.20 X 6.0 m.

La composición química a obtener se presenta a continuación:

Tabla 4.1 Composición química (% en peso) del acero API 5L X-70

Elemento	Rango	Deseada	Elemento	Rango	Deseada
C	0.035 max.	0.030	Ni	0.15-0.20	0.17
Mn	1.25-1.45	1.35	Nb	0.085-0.10	0.09
Si	0.10-0.25	0.20	Mo	0.05 max.	---
P	0.015 max.	0.010	Cr	0.25-0.30	0.26
S	0.002 max.	---	Ti	0.008-0.015	0.012
Al	0.020-0.050	0.025	V	0.050 max.	---
N	0.0060 max.	0.0050	B	0.0003 max.	---
Cu	0.25-0.35	0.26	Ca	0.0020 max.	---

4.1.1

Ruta de fabricación

Fundición

Se introdujo en un horno de arco eléctrico un total de 242 ton's de hierro esponja con alto grado de metalización cuya composición la tenemos en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Composición química del hierro esponja alimentado en el HAE.

Compuesto	% en peso
FeT	89.100
Met	90.200
FeM	80.400
C	1.890
S	0.012
SiO ₂	2.460
CaO	1.970
MgO	0.650
Al ₂ O ₃	0.850

FeT= Hierro total

Met= grado de metalización

FeM= hierro metálico

Durante la fusión se añadieron 8.060 ton's de cal (tabla 4.3).

Tabla 4.3 Composición química de la cal añadida.

Compuesto	% en peso
SiO ₂	2.44
CaO	79.80
MgO	0.80
S	0.10
R ₂ X ₃	2.56
PXC	11.40
C	0.65

R₂X₃= alúmina, principalmente

PXC= pérdidas por calcinación

La tabla 4.4 muestra el resumen de la cantidad de adiciones de hierro, Cal, coque, oxígeno, añadidas al HAE durante el proceso experimental de fabricación del acero, de una de las coladas que dieron mejores resultados para la fabricación del acero API 5L X-70.

Tabla 4.4 Adiciones en el HAE.

Adiciones	Cantidad
Toneladas de hierro	242
kg de cal	8060
kg de coque	180
m ³ de oxígeno	2238

El tiempo de la operación fue de 150 minutos, empleándose 2238 m³ de oxígeno, al final se obtuvieron 210 toneladas de acero líquido.

Vaciado

Se vacía el acero líquido del HAE a un horno olla, éste posteriormente se introduce en un desgasador al vacío, La temperatura durante el vaciado fue de 1700° C . La tabla 4.5 muestra las adiciones durante el vaciado.

Tabla 4.5 Adiciones durante el vaciado.

Material	kgs/ton	200 ton's	Momento de adición
Ni	1.65	330	Al inicio
Cu	2.75	550	Al inicio
Cal	10	2000	A 1/3 del nivel
FeMnM/ C	16	3200	A 1/3 del nivel

El análisis del fin de fusión presentó los siguientes datos:

C = 0.04 % en peso

P = 0.006 % en peso

O₂ = 1000 ppm

Temperatura = 1700° C.

Desgasado al vacío

Posterior al vaciado el horno olla se introduce a un desgasador al vacío, al inicio de este proceso la temperatura registrada fue de 1689 °C. El tiempo total de operación fue de 65 minutos y el tiempo ocupado para el desgasado fue de 48 minutos. Durante esta etapa se alcanzó una presión de vacío de 0.5 Torr, en 5 minutos, alimentándose 10 m³ de O₂ y argón, durante 60 minutos. En el desgasado también se agregaron al acero líquido los siguientes materiales según la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Materiales adicionados durante el DV.

Adiciones	kg
Escoria sintética	824
Aluminio	91
CaF ₂	395

Ajuste en olla

Después de la operación de DV, se hicieron adiciones de CaF₂, Cal, FeCr, FeNb, CaSi, FeMnM, FeTi y Al, al acero líquido como se muestra en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Adiciones de ajuste en olla.

Adiciones	kg
CaF ₂	132
FeCr	707
Cal	509
Fe Nb	90
CaSi	230
FeMnM	144
FeTi	46
Al	160

De las aleaciones sabemos que su pureza % en peso para el:

aluminio = 97 %

cobre = 99 %

níquel = 99 %

Las ferroaleaciones tienen un % en peso del elemento ferroaleante como se muestra en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Tabla de ferroaleaciones con su wt. % correspondiente.

Ferroaleación	Aleante en % en peso	Fe principalmente, y otros elementos % en peso
FeCr	68.4	31.6
FeNb	66	34
CaSi	28	Ca 72
FeTi	70	30
FeMnM	74.3	25.7

La temperatura registrada fue de 1579°C. Se insuflaron 27 m³ de argón por 70 minutos y el tiempo total de esta operación fue de 75 minutos.

Colada continua

Una vez finalizado el ajuste en el horno olla se procede a la colada continua. La temperatura de inicio de la colada recomendada para este acero es de 1545 ± 5 °C, este dato es muy importante tenerlo en cuenta, pues si excedemos la temperatura de colada, la estructura de solidificación de nuestro planchón nos podrían dar zonas columnares lo que en pasos posteriores nos causarían zonas de alta segregación, causando fracturas en nuestro producto final.

El análisis químico de los polvos térmicos añadidos al distribuidor se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Composición química de los polvos térmicos añadidos al distribuidor

Compuesto	% en peso
CaO	59.61
MgO	7-9
SiO ₂	5.0 max.
Al ₂ O ₃	16-18
C	2.0 max.
Mat. orgánica	4.0 max.
CaO/SiO ₂	10.4

El análisis químico de los polvos lubricantes añadidos al molde de colada se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Composición química de los polvos lubricantes añadidos al molde de colada continua.

Compuesto	%en peso
C	3-4
CO ₂	4.0
NaO ₂	5.0
K ₂ O	0.8
MgO	4.5
CaO	35.0
SiO ₂	35.0
Al ₂ O ₃	4.0
F	5.0

La tabla 4.11 nos muestra la composición química de nuestra aleación en las diferentes etapas del proceso.

Tabla 4.11 Composiciones químicas % en peso durante la fabricación del acero API 5L X-70

Elemento	En el HAE	Vaciado en HO	En el DV	Ajuste en HO Inicio - Final	Al colar en molde	En el planchon
C	0.063	0.037	0.011	0.013 - 0.020	0.020	0.020
Mn	0.02	0.031	1.05	1.21 - 1.31	1.31	1.31
Si	0.00	0.00	0.094	0.16	0.16	0.16
P	0.007	0.012	0.013	0.017 - 0.015	0.015	0.015
S	0.010	0.012	0.010	0.008 - 0.002	0.002	0.002
Al	0.310	0.00	0.016	0.031 - 0.026	0.028	0.0027
Nb	0.00	0.00	0.002	0.066 - 0.092	0.092	0.093
Cu	0.001	0.001	0.25	0.253 - 0.280	0.28	0.28
Cr	0.00	0.00	0.001	0.245 - 0.265	0.264	0.264
Ni	0.010	0.188	0.180	0.185 - 0.181	0.183	0.180
Mo	0.00	0.00	0.00	0.001	0.000	0.001
Sn	0.00	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003
V	---	---	---	0.003 - 0.008	0.008	0.008
Ti	---	---	---	0.003 - 0.008	0.008	0.008
B	---	---	---	---	0.0001	0.000
Ca	---	---	---	0.0014 - 0.0019	0.0020	0.0016
N	---	0.0020	0.0025	0.0025 - 0.0030	0.0030	0.0048

Este fue el procedimiento llevado a cabo de acuerdo con la práctica metalúrgica de Imexsa con el propósito de obtener tres grados de acero API 5L X-70, los cuales fueron designados como grado G954 (C 0.035 max., Mn 1.25 - 1.45), G964 (C 0.035 max., Mn 1.45 - 1.60) y G974 (C 0.050 max., Mn 1.50-1.70). La principal variación de estos grados es el C y Mn (% en peso).

Tabla 4.12 Composición química (% en peso) del acero fabricado en Imexsa.

Imexsa	Grado	C	Mn	Si	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	N ₂	Ti
9722417-253	G954	0.025	1.33	0.180	0.002	0.028	0.095	0.280	0.282	0.168	0.003	0.008
9722416-252	G954	0.020	1.31	0.160	0.002	0.028	0.092	0.280	0.264	0.183	0.003	0.008
9712173-207	G954	0.030	1.28	0.180	0.001	0.037	0.090	0.262	0.272	0.165	0.005	0.008
9722425-253	G974	0.030	1.53	0.170	0.003	0.032	0.092	0.280	0.289	0.159	0.004	0.011
9712182-205	G974	0.037	1.51	0.140	0.002	0.032	0.092	0.27	0.266	0.157	0.004	0.010
9722418-109	G964	0.031	1.49	0.210	0.001	0.028	0.082	0.270	0.281	0.162	0.004	0.009
9722417-203	G954	0.025	1.33	0.180	0.002	0.028	0.095	0.280	0.282	0.168	0.003	0.008
9722416-202	G954	0.020	1.31	0.160	0.002	0.028	0.092	0.280	0.264	0.183	0.003	0.008
9722416-203	G954	0.020	1.31	0.160	0.002	0.028	0.092	0.280	0.264	0.183	0.003	0.008
9722425-203	G974	0.030	1.53	0.170	0.003	0.032	0.092	0.280	0.289	0.159	0.004	0.011
9712182-204	G974	0.037	1.51	0.140	0.002	0.032	0.092	0.27	0.266	0.157	0.004	0.010
9722418-107	G964	0.031	1.49	0.210	0.001	0.028	0.082	0.270	0.281	0.162	0.004	0.009
9722417-205	G954	0.025	1.33	0.180	0.002	0.028	0.095	0.280	0.282	0.168	0.003	0.008
9722417-255	G954	0.025	1.33	0.180	0.002	0.028	0.095	0.280	0.282	0.168	0.003	0.008
9722416-205	G954	0.020	1.31	0.160	0.002	0.028	0.092	0.280	0.264	0.183	0.003	0.008
9722416-255	G954	0.020	1.31	0.160	0.002	0.028	0.092	0.280	0.264	0.183	0.003	0.008
9722425-204	G974	0.030	1.53	0.170	0.003	0.032	0.092	0.280	0.289	0.159	0.004	0.011
9712174-106	G964	0.035	1.48	0.190	0.002	0.026	0.099	0.259	0.269	0.158	0.005	0.015
9712182-206	G974	0.037	1.51	0.140	0.002	0.032	0.092	0.27	0.266	0.157	0.004	0.010
9722418-104	G964	0.031	1.49	0.210	0.001	0.028	0.082	0.270	0.281	0.162	0.004	0.009

De los planchones producidos bajo este proceso se mostró la composición química final (% en peso), en la tabla 4.12 en la cual no se incluye el peso porcentual de fósforo que esta presente en un rango de 0.014 a 0.015 % en peso, Molibdeno que es cero excepto para ellos planchones de la colada 9712173 con 0.001 % en peso y de boro que es de 0.0001 % en peso, para los planchones de la colada 9722416 y cero para los otros.

4.1.2. **Procesamiento termomecánico**

Estos planchones se mandaron a Bethlehem Steel, E.U, para llevar a cabo el procesamiento termomecánico de los mismos. Concluido el procesamiento termomecánico se enviaron a Productora Mexicana de Tubería S.A. de C.V. para conformar tubos de 36" de diámetro externo y 22.8mm de espesor fabricados a Petróleos Mexicanos S.A. de C.V.

Bethlehem Steel propuso 3 procedimientos de laminación para los planchones de Imexsa Estos tres procedimientos son :

i) Recalentamiento de los planchones a una temperatura de $1250 \pm 16^\circ \text{C}$ (región γ) por un periodo de seis horas.

ii) La laminación gruesa se llevó a cabo en planchones de 0.25 m de espesor a una temperatura inicial de $1250 \pm 16^\circ \text{C}$ (región γ). El porcentaje de reducción en esta etapa fue de alrededor del 66%, terminando el proceso de laminación gruesa alrededor de los 1020°C (región γ) y con un espesor de planchón laminado de 0.08 m. Este porcentaje de reducción se alcanzo entre los 9 a 11 pasos de laminación. Después de esta operación, el planchón fue enviado a la etapa de laminación final. Esta etapa, si la temperatura inicial de la laminación final (laminación fina) era mayor a 1020°C , el planchón saliente de la etapa de laminación gruesa se mantenía hasta que la temperatura de 1020°C se alcanzaba.

Normalmente el tiempo de espera fue de 90 a 210 s.

iii) La práctica de laminación final de 20 planchones se llevó a cabo a una temperatura inicial de laminación $\approx 1020^\circ \text{C}$ y su espesor inicial $\approx 80 \text{ mm}$.

iii.1) Un procedimiento de laminación controlada se llevó a cabo para tres planchones con bajo contenido de Mn y tres planchones con alto contenido de Mn. El espesor final fue ≈ 22.8 mm el cual se alcanzó después de 11 a 13 pasos de laminación. La temperatura final fue ≈ 835 °C (región $\alpha+\gamma$), después del último paso de laminación, las placas se dejaron enfriar al aire.

iii.2) Un procedimiento de laminación controlado para tres planchones con bajo contenido de Mn y tres planchones con alto contenido de Mn, fue llevado a cabo. El espesor final fue ≈ 22.8 mm, el cual se alcanzó de 11 a 15 pasos de laminación. La temperatura final de laminación fue ≈ 795 °C (región $\alpha+\gamma$), después del último paso de laminación las placas se dejaron enfriar al aire.

iii.3) Una laminación controlada se llevó a cabo para 4 planchones con bajo contenido de Mn y cuatro planchones con alto contenido de Mn. El espesor final de la placa fue ≈ 22.8 mm, el cual se alcanzó de 11 a 15 pasos de laminación. La temperatura final de laminación fue ≈ 895 °C (región $\alpha+\gamma$), después del último paso de laminación la placa fue enviada a enfriamiento mediante el uso de un proceso de enfriamiento acelerado, de tal forma que la placa fue enfriada de una temperatura ≈ 895 °C (región $\alpha+\gamma$), a ≈ 665 °C, (región α), en un tiempo promedio de 30 segundos, después la placa se dejó enfriar al aire.

La tabla 4.13 muestra el tratamiento termomecánico seguido a los planchones producidos por Imexsa en Bethlehem Steel.

Tabla 4.13 Tratamiento termomecánico seguido a los planchones de Imexsa en Bethlehem steel.

Identificación Colada-Placa	Mn % en peso	Temp. Inicial [°C]	Temp. Final [°C]	Tipo de enfriamiento
9722417-253	1.33	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722416-252	1.31	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9712173-207	1.28	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722425-253	1.53	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9712182-205	1.51	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722418-109	1.49	1020	835	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722417-203	1.33	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722416-202	1.31	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722416-203	1.31	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722425-203	1.31	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9712182-204	1.51	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722418-107	1.49	1020	795	enfriamiento al aire hasta alcanzar T ambiente
9722417-205	1.33	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9722417-255	1.33	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9722416-205	1.31	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9722416-255	1.31	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9722425-204	1.53	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9712174-106	1.48	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9712182-206	1.51	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C
9722418-104	1.49	1020	895	EA con spray de agua hasta alcanzar T=665°C

4.2 Análisis metalográfico.

El análisis metalográfico tiene por objeto la observación de probetas o trozos representativos del material en estudio, después de ser pulidos y en la mayoría de los casos también atacadas con los reactivos apropiados para tal caso. El objetivo del análisis metalográfico es estudiar la microestructura del metal con el fin de informarse de sus tratamientos y de sus propiedades mecánicas esperadas (las cuales deben determinarse con los ensayos respectivos), ya que de la estructura dependen las propiedades del material. El primer paso consiste en seleccionar muestras representativas del material a evaluar. El segundo paso y de igual importancia, es preparar correctamente las muestras. La región del material de interés será cortada de la pieza original. Las superficies seleccionadas serán desbastadas, pulidas y atacadas químicamente en la mayoría de los casos para revelar la estructura específica o estructuras de interés. Durante el corte, la estructura de la aleación es dañada a una cierta profundidad de aproximadamente 1 mm (0.04 in.). La profundidad exacta del daño depende del tipo del tipo de cortador empleado, la velocidad de corte y la

dureza del material. Esta última disminuye la profundidad de la capa afectada por el corte, la cual, es removida mediante un desbaste. Sin embargo, antes de que la muestra sea desbastada, si es muy pequeña o de difícil manipulación es conveniente montarla en una base de baquelita. El desbaste se realiza por la abrasión de la superficie de la muestra con papel abrasivo del 80 ó 100, precedido por papeles de 240, 320, 400, 500, 600 y 1200. El daño de la superficie del espécimen de cada abrasivo será eliminado por el paso siguiente de desbaste más fino en dirección perpendicular al desbaste anterior. El pulido de las probetas generalmente involucra un pulido bruto y un pulido fino. En el pulido fino, el paño es impregnado con un abrasivo, el cual puede ser pasta de diamante o alúmina $\leq 1 \mu\text{m}$, colocando la probeta sobre la superficie del paño y girando en sentido inverso al giro del disco, moviendo la probeta para que no exista un desgaste en una sola dirección, dando lugar a las conocidas colas de cometa.

El ataque químico consta de cualquier proceso usado para revelar la microestructura de un metal o aleación. Los detalles microestructurales no son observables a simple vista, la superficie de las probetas deberán ser tratadas para revelar las características estructurales tales como, los granos, precipitados, el límite de grano, líneas de deslizamiento, segundas fases y límites de fase. El ataque químico afecta a diferentes velocidades a las áreas de diferente orientación cristalográfica, a imperfecciones cristalinas o a compuestos diferentes. El resultado son superficies irregulares que reflejan la luz incidente, produciendo un contraste, coloración, polarización, etc.

Las técnicas de microscopia empleadas en la actualidad para la caracterización de éstos materiales se dividen en: microscopia óptica, microscopia de barrido de electrones, microscopia de transmisión de electrones.

4.2.1 Obtención de las muestras experimentales.

De un planchón de acero API 5L X-70 en la condición de colada continua, se obtuvieron muestras de la sección longitudinal con respecto a la dirección de colada, de 70 X 30 X 10 mm aprox. Se obtuvieron muestras de las placas del acero experimental de Imexsa con las diferentes condiciones de laminación (iii.1, iii.2 y iii.3) poniendo mayor atención a las muestras sacadas de los planchones que cumplieron con las especificaciones.

Las muestras o probetas se hicieron de unas dimensiones de 22.8 X 10 X 10 mm para contar con una superficie de observación lo más amplia posible y no tener problemas al introducirlos a los equipos de microscopía óptica y de barrido de electrones. Al igual que la anterior fueron de sección longitudinal con respecto a la dirección de colada y laminación.

4.2.2 Preparación metalográfica.

El desbaste de las probetas fue con lijas del No. 80, 120, 240, 320, 400, 500, 600 y 1200. Posteriormente en un paño de textura fina se pulieron con alúmina de 1 y 0.5 μm . y agua. Pulidas las muestras, se atacaron con una solución de ácido nítrico al 5% disuelto en alcohol anhidrido (nital al 5%), para revelar su microestructura, que posteriormente, se analizó bajo las técnicas de microscopía óptica y de barrido.

4.2.3 Microscopía óptica (MO).

Comprende la observación de materiales usando la luz visible para proporcionar una imagen magnificada de la micro y macroestructura de un material después de que su superficie ha sido atacada o no con un reactivo químico. Esta técnica es empleada para caracterizar estructuras mediante el revelado de: límites de grano y de fase, distribución de inclusiones, y evidencias de deformación mecánica.

Las microestructuras obtenidas en la condición de colada y en las diferentes condiciones de laminación se observaron en un microscopio óptico Olympus Zeiss, modelo, VANOX AHMT3, con un poder de resolución de 2500X. En esta etapa, se tomaron una serie de microfotografías de las áreas más representativas de cada muestra con el fin de reconocer las características principales de la microestructura, esto es, la morfología de las inclusiones y de los precipitados, tamaño de grano y límites de grano, principalmente.

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En esta técnica, (Scanning Electron Microscopy, SEM), la superficie de la muestra es bombardeada con un haz de electrones que provee información para producir una imagen magnificada. Es utilizado para examinar superficies de fracturas y superficies atacadas a profundidad que requieren de una resolución de campo mayor que la obtenida

con un microscopio óptico; productos de corrosión, y otras superficies desgastadas o rugosas, especialmente cuando se desea realizar un microanálisis elemental en áreas pequeñas.

Se seleccionaron las zonas anteriormente observadas con el microscopio óptico, y se eligieron las áreas de mayor interés, principalmente límites de grano y precipitados. Estas zonas fueron observadas en un microscopio de barrido SEM-Stereoscan 440-Leica, operado a 20 kV. Este equipo cuenta con un sistema de análisis de energía dispersa y un paquete de software ZAF-4/FLS, permitiendo realizar microanálisis sobre las partículas de mayor interés. Este programa, mediante procedimientos matemáticos, efectúa el ajuste de la señal captada mediante la remoción y traslape de picos, y la substracción de ruido. Las intensidades de las señales obtenidas fueron corregidas de acuerdo a su número atómico, su absorción y fluorescencia característica, con la ayuda de otro programa especial nombrado Magic-V.

4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La técnica (Transmission Electron Microscopy, TEM), consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de un espécimen muy delgado, analizando la información estructural transmitida por el haz. Es empleado para examinar arreglos de dislocaciones o estructuras, y otros pequeños defectos en metales y aleaciones. Las partículas de segundas fases no observables al usar la metalografía óptica pueden ser analizadas utilizando la MET.

Las observaciones a nivel nanométrico de la microestructura se realizaron en un microscopio de transmisión marca Jeol, modelo T120, operado a 120 kV. Se emplearon muestras de 3 mm de diámetro y 40 μm de espesor. Éstas se perforaron en un equipo marca Struers de dos chorros. Para la perforación de las muestras se utilizó una solución de 5% de ácido perclórico disuelto en alcohol anhídrido, a temperatura ambiente y con un voltaje de 25 Volts. Una vez perforadas fueron colocadas en el porta-muestras e introducidas en el microscopio electrónico de transmisión.

4.3 Cálculo de las temperaturas de transformación A_{c_1} , α a $(\alpha + \gamma)$ y A_{c_3} $(\alpha + \gamma)$ a γ .

Los procedimientos más utilizados para determinar las líneas de transformación utilizadas en la construcción de los diagramas de equilibrio son los siguientes:

a) Métodos metalográficos.

Se llevan a cabo por medio de los siguientes pasos :

- 1) Se calientan las muestras del material a diferentes temperaturas.
- 2) Se espera a que se establezca el equilibrio a una determinada temperatura.
- 3) Se da un enfriamiento rápido para retener la estructura de la temperatura determinada anteriormente.
- 4) Se realiza un análisis con ayuda de un microscopio.

b) Difracción de rayos X.

Determina los cambios en solución sólida en relación con la temperatura también se utiliza para observar la aparición de una nueva fase y medir las dimensiones de la red.

c) Análisis térmico diferencial.

Es el método más utilizado. Al hacer un diagrama de temperatura vs tiempo, a composición constante, la gráfica resultante mostrará un cambio en pendiente cuando ocurre un cambio de fase a causa de la evolución de calor por el cambio de fase. Este método al parecer es el mejor para determinar la temperatura de solidificación inicial y final.

Con el propósito de establecer la temperatura óptima de austenitización previa al proceso de laminación, se determinó experimentalmente la temperatura de transformación A_1 y A_3 mediante la técnica de análisis térmico diferencial. Como se observó en el diagrama de fases anteriormente expuesto (fig. 3.2), la línea A_3 es aquella línea que

establece el rango de temperaturas, para un cierto intervalo de composición de una aleación, en la que se presentará un cambio de fase en solución sólida; esto es, de fase ferrítica-austenítica a fase austenítica (en el caso de un calentamiento), y de fase austenítica a ferrítica -austenítica (en el caso de un enfriamiento). De igual forma la línea A_1 establece el cambio de la fase de ferrita a ferrita + austenita y viceversa, para un calentamiento o un enfriamiento respectivamente. Con el propósito de establecer la temperatura óptima de austenización previa al proceso de laminación, se determinaron experimentalmente las líneas Ac_1 y Ac_3 , mediante la técnica del análisis térmico diferencial como lo podemos ver en la figura 4.1. El equipo utilizado fue un TA Instruments Modulated DSC 2910 - DTA 1600, y el procedimiento consistió en preparar una probeta cilíndrica de aproximadamente 1.5 mm de base X 1.5 mm de altura del acero en estudio se colocaron en un crisol de alúmina calentandose de T_{Amb} a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

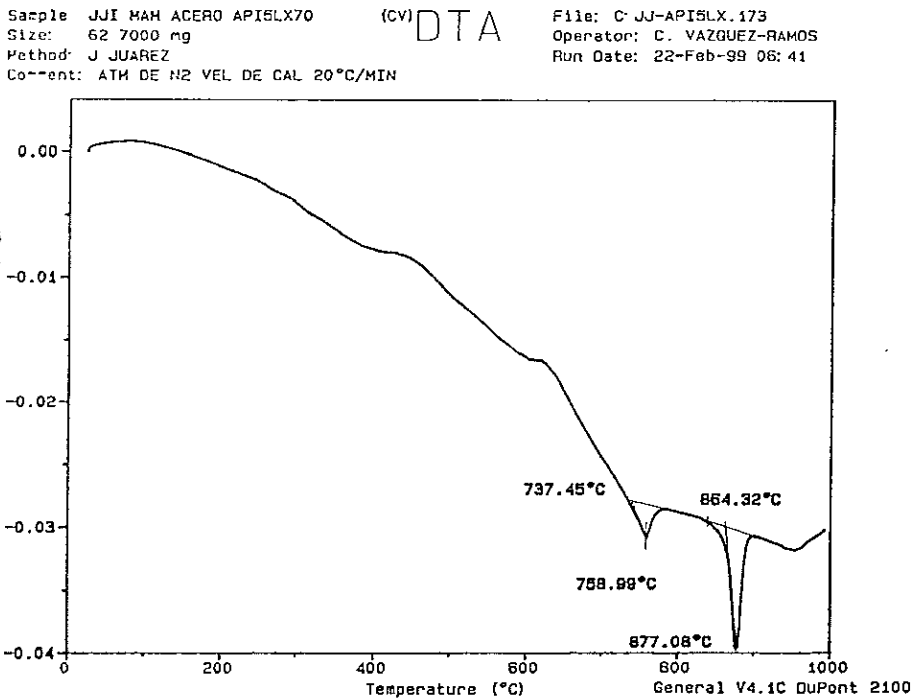


Fig. 4.1 Resultados del análisis térmico diferencial.

Por medio de la fórmula de Kunitake y Miyoshi⁴¹ para aceros HSLA también podemos determinar las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3 para uno de los aceros en estudio tenemos:

$$Ac_1 = K - 26.6 (C) + 17.6 (Si) - 11.1 (Mn) - 22.9 (Cu) - 23 (Ni) + 24.1 (Cr) + 22.5 (Mo) - 39.7 (V) - 5.7 (Ti) + 233 (Nb) - 169 (Al) - 895 (B). \quad (13)$$

$$Ac_1 = 751 - 26.6 (0.02) + 17.6 (0.16) - 11.1 (1.31) - 22.9 (0.28) - 23 (0.18) + 24.1 (0.264) + 22.5 (0.001) - 39.7 (0.008) - 5.7 (0.008) + 233 (0.93) - 169 (0.0027) - 895 (0.0) = 755.4^\circ C.$$

$$Ac_3 = K - 476 (C) + 56 (Si) - 19.7 (Mn) - 16.3 (Cu) - 26.6 (Ni) - 4.9 (Cr) + 38.1 (Mo) + 12.5 (V) - 136 (Ti) - 19 (Nb) + 198 (Al) + 3315 (B). \quad (14)$$

$$Ac_3 = 937 - 476 (0.02) + 56 (0.16) - 19.7 (1.31) - 16.3 (0.28) - 26.6 (0.18) - 4.9 (0.264) + 38.1 (0.001) + 12.5 (0.008) + 136 (0.008) - 19 (0.093) + 198 (0.0027) + 3315 (0.0) = 899.8^\circ C.$$

Donde K es en $^\circ C$ y los elementos en wt. %.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Características microestructurales del acero API 5L X-70 en planchón.

La figura 5.1 muestra una fotografía de la microestructura del planchón, en condición de colada en la región central del planchón. En la fotografía se puede observar la presencia de pequeños huecos con un área aproximada de 0.001 a 0.04 mm², distribuidos a lo largo de una longitud de 80 cm, con una separación longitudinal entre huecos de 2 a 4 mm libre de defectos, no se detecta la presencia de inclusiones. Los huecos por contracción observados, se formaron cuando los frentes de solidificación se encontraron durante las últimas etapas de solidificación, causando la contracción de dichos frentes.

Los microanálisis en la región segregada practicados con microscopía electrónica de barrido, presentaron pequeñas cantidades de elementos segregados. La relación de manganeso segregado fue de 1.055 % en peso, para el niobio fue de 1.030 % en peso y para el cromo de 1.30 % en peso, no se detectó la presencia de MnS.

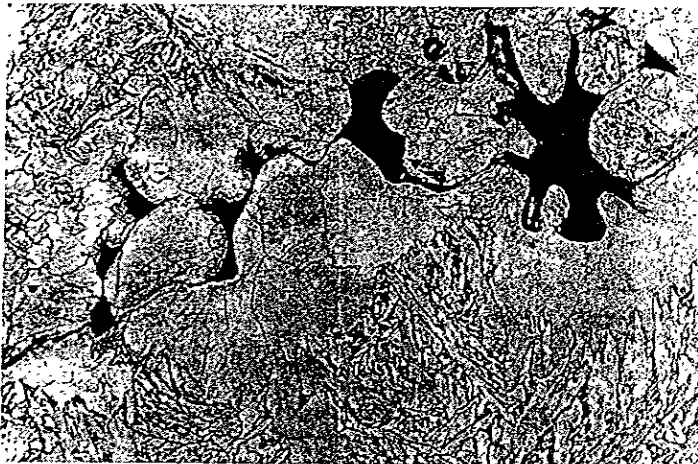


Fig.5.1 Microestructura del planchón en la región central; en la que se observa la zona de contracción central, mostrando los frentes de solidificación. MO. 500X.

La solidificación en los aceros bajos en carbono comienza con la nucleación y el crecimiento de grano de la ferrita- δ ⁵¹, esto se puede observar en la figura 5.2 donde se muestra la microestructura encontrada a 5 cm de la región central. En esta zona se observan granos de ferrita- δ , una estructura columnar, en los límites de grano se observaron precipitados^{52, 53} de Ti y Nb identificados por microanálisis e inclusiones de morfología esférica distribuidas aleatoriamente. Los microanálisis llevados a cabo en las inclusiones esféricas mostraron la presencia de $2\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 5.3). Estas inclusiones se observaron en la matriz ferrítica en muy bajas concentraciones (<1% en áreas de 1cm^2 aprox.) Las figuras 5.4 y 5.5 muestran precipitados dentro de los granos ferríticos en condición de colada, por medio del microanálisis se detectó que estos correspondían a nitruros de Ti y carburos de Nb (figuras 5.6 y 5.7 respectivamente).



Fig.5.2 Microestructura observada a 5 cm de la región central segregada. Se observan los granos columnares y en estos la presencia de $2\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. MO. 200X.

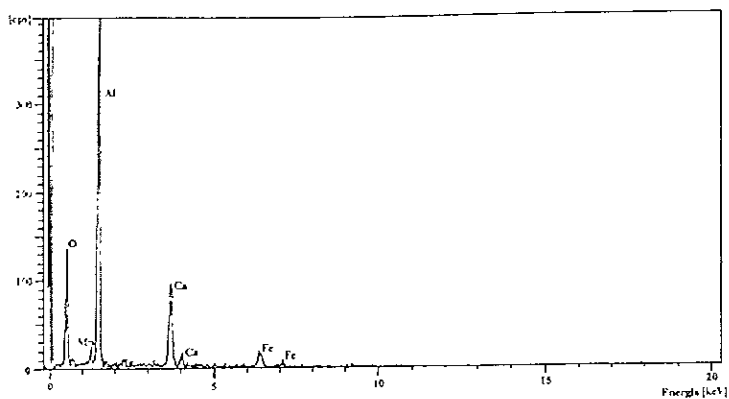


Fig. 5.3 Diagrama de cuentas por segundo contra keV, obtenido en inclusiones esféricas del tipo $2\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, en granos columnares.

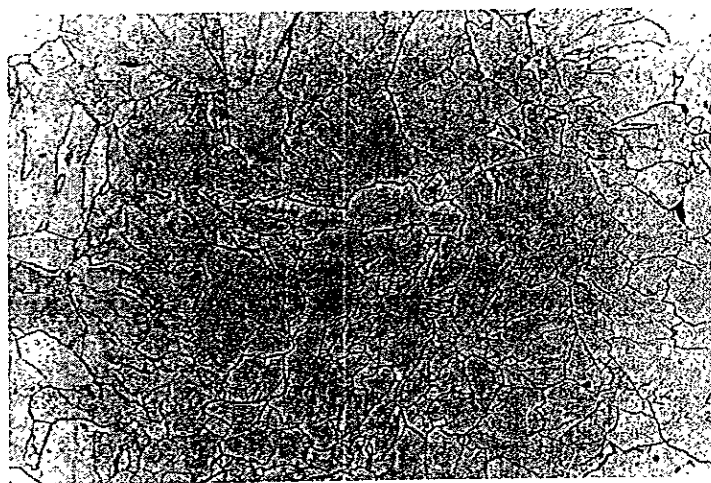


Fig. 5.4 Microfotografía que muestra la presencia de precipitados de morfología rombohedral o cuboidal y precipitados esféricos en matriz ferrítica. MO. 500X.

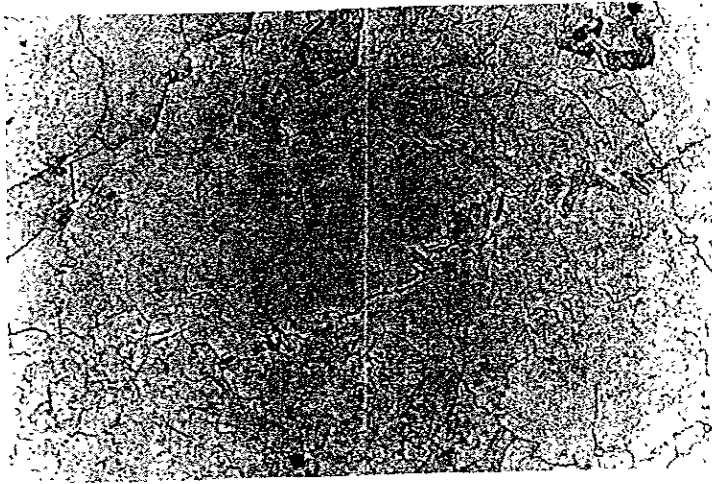


Fig. 5.5 Microfotografía que muestra la presencia de precipitados de morfología rombohedral o cuboidal, precipitados esféricos en matriz ferrítica e inclusiones esféricas. MO. 1250X.

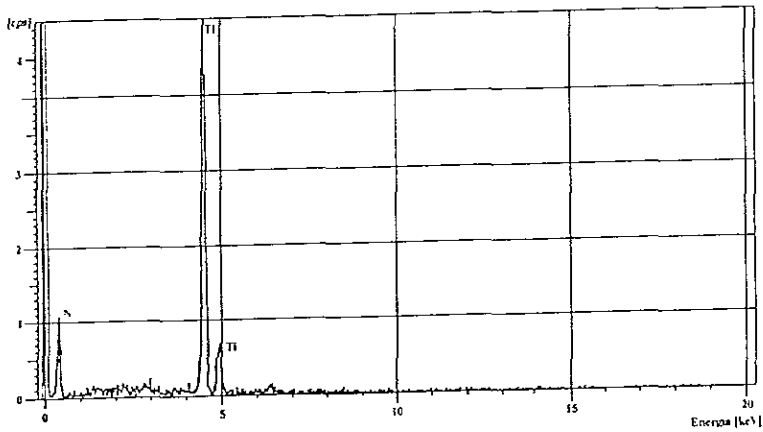


Fig. 5.6 Diagrama de cuentas por segundo contra keV obtenido en precipitados rombohedrales o cuboidales del tipo TiN en granos columnares.

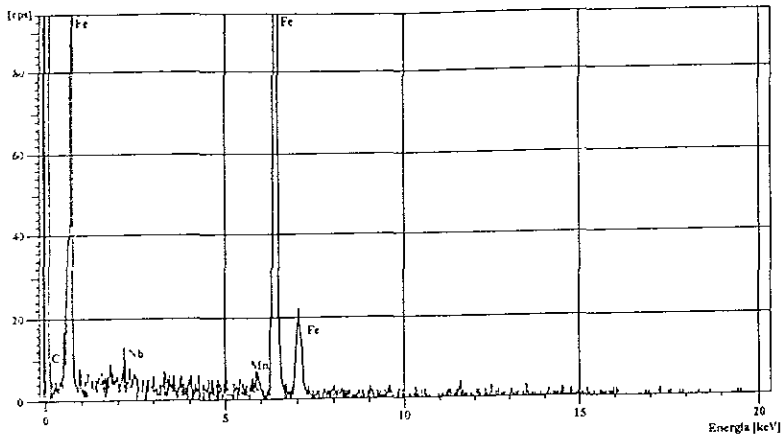


Fig. 5.7 Diagrama de cuentas por segundo contra keV obtenido en precipitados esféricos del tipo NbC en granos columnares.

Se llevaron a cabo microanálisis en la matriz ferrítica α -Fe de grano columnar, con anchos de alrededor de 600 μm , mostrando la presencia de manganeso, cromo, titanio y cobre en solución sólida, como se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Resultados del microanálisis en el MEB llevados a cabo en granos columnares (% en peso).

Elemento	Límite de grano	100 μm	200 μm	300 μm	400 μm	500 μm	Límite de grano
Mn	1.50	1.49	1.48	1.48	1.49	1.49	1.50
Cr	0.30	0.27	0.27	0.275	0.27	0.27	0.31
Ti	-----	0.009	0.085	0.086	0.085	0.009	-----
Nb	-----	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-----
Cu	-----	0.27	0.26	0.26	0.26	0.27	-----
Fe	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.

La microestructura observada desde una orilla del planchon hasta el centro fue de tipo columnar a equiaxiada, con una pequeña región central segregada donde también aprecian huecos de contracción. Los precipitados observados en la matriz ferrítica de morfología rombohedral, después de un microanálisis en el MEB fueron identificados como TiN ($T_i \approx 50$ at. % y $N \approx 50$ at. %); los precipitados de morfología esférica tanto en matriz como en límites de grano, fueron identificados por el mismo método como NbC.

5.2 Características microestructurales del acero API 5L X-70 en la placa.

Como se mencionó en el capítulo IV, 20 planchones fueron procesados termomecánicamente, bajo 3 prácticas de laminación diferentes (iii.1, iii.2 y iii.3).

La tabla 4.13 del capítulo IV, muestra la identificación colada/placa, el contenido de Mn, las temperaturas y tipos de enfriamiento utilizados después del proceso de laminación.

Después de dicho proceso se obtuvieron placas de 22.8 mm de espesor. De las placas resultantes se tomaron varias muestras con el propósito de llevar a cabo pruebas mecánicas. La tabla 5.2 muestra el promedio de 3 mediciones resultantes de las pruebas mecánicas practicadas a cada una de los 20 planchones de Imexsa en Bethlehem Steel, con los resultados obtenidos podemos saber el grado API de las placas.

Tabla 5.2 Promedio de las propiedades mecánicas obtenidas en las placas de acero experimental API 5L X-70 de Imexsa.

Colada-Placa	Wt. % Mn	Procedimiento de Laminación	Promedio de las propiedades mecánicas por planchón		Promedio de las Propiedades mecánicas en planchones con los altos cont. de Mn		Grado API (ksi)
			Y.S. (ksi)	T.S. (ksi)	Y.S. (ksi)	T.S. (ksi)	
9722417-253	1.33	Controlada	67.0	72.6			
9722416-252	1.31	Controlada	69.4	72.2	68.3	72.6	X-52
9712173-207	1.28	Controlada	68.5	73.0			
9722425-253	1.53	Controlada	70.0	76.3			
9712182-205	1.51	Controlada	67.2	73.2	68.1	74.2	X-52
9722418-109	1.49	Controlada	67.2	73.2			
9722417-203	1.33	Controlada	69.6	74.3			
9722416-202	1.31	Controlada	71.5	74.9	71.7	75.2	X-60
9722416-203	1.31	Controlada	74.0	76.6			
9722425-203	1.53	Controlada	75.4	80.2			
9712182-204	1.51	Controlada	72.0	76.4	72.6	77.6	X-60/65
9722418-107	1.49	Controlada	70.6	76.4			
9722417-205	1.33	Controlada +* E.A.	73.5	81.7			
9722417-255	1.33	Controlada +* E.A.	72.1	78.3			
9722416-205	1.31	Controlada +* E.A.	73.1	79.7	74.0	81.1	X-65
9722416-255	1.31	Controlada +* E.A.	77.6	84.9			
9722425-204	1.53	Controlada +* E.A.	75.3	85.3			
9712174-106	1.48	Controlada +* E.A.	74.2	83.3			
9712182-206	1.51	Controlada +* E.A.	76.3	84.2	74.6	85.1	X-70
9722418-104	1.49	Controlada +* E.A.	79.3	87.9			

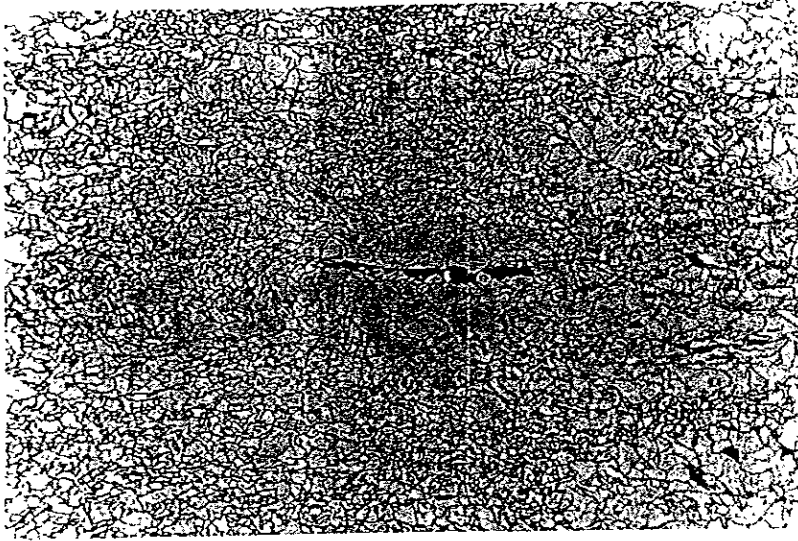
* Enfriamiento Acelerado.

Para hacer la caracterización microestructural se le dio mayor atención a las placas que cumplieron con la especificación API 5L X-70 en términos del límite de fluencia entre los rangos 70 a 87 ksi de 0.2% Y.S. y de resistencia a la tensión 82 ksi, T.S. Estas propiedades mecánicas se determinan en muestras cortadas perpendicularmente a la dirección de laminación.

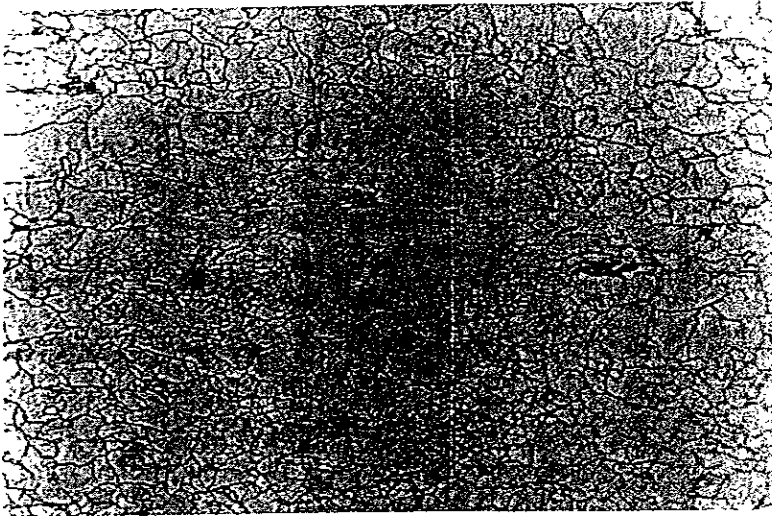
Después de la evaluación de las propiedades mecánicas de las placas se sacaron probetas para su evaluación microestructural; las probetas evaluadas corresponden a las coladas 9712173, 9712174, 9712182, 9722418, 9722417, 9722416 y 9722425. Se sabe que las placas 9712173-207, 9712182-204 y 9722418-107 fueron procesadas mediante el uso de laminación controlada (práctica de laminación iii.1 y iii.2) y las placas 9722417-255 y 9722416-255 fueron procesadas mediante el uso de una laminación controlada más un enfriamiento acelerado (práctica de laminación iii.3), en especial la colada 9722416-255 presentó propiedades mecánicas de 77.6 ksi de 0.2% de límite de fluencia y de 84.9 ksi de resistencia de tensión, alcanzando las propiedades mecánicas de un API 5L X-70. También se tomaron muestras de las placas 9712174-103 y 9722425-207 con 1.48 y 1.53 wt. % de Mn respectivamente, las cuales fueron procesadas mediante el uso de una laminación controlada más un enfriamiento acelerado dichas placas cumplieron con la especificación API 5L X-70.

5.2.1 Microestructura en placa con la práctica de laminación iii.1

Las figuras 5.8a y 5.8b muestran la microestructura observada en las placas de acuerdo con la práctica de laminación iii.1. La microestructura esta formada en su mayoría por granos de ferrita y la presencia de algunas zonas de perlita (figura 5.8a). Dentro de los granos de ferrita, es posible observar la presencia de subgranos asociados a la presencia de precipitados (figura 5.8b), no se detectó la presencia de inclusiones.



a)

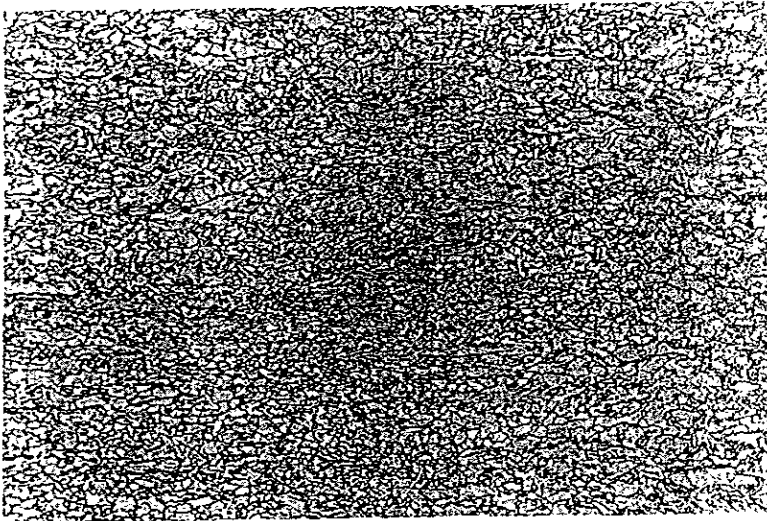


b)

Fig.5.8 Muestra la microestructura de la placa de acuerdo con la práctica de laminación iii.1. Se observa la presencia de granos de ferrita y algunos granos de perlita. MO. a) 500X. Se observa la presencia de subgranos b) 1250X.

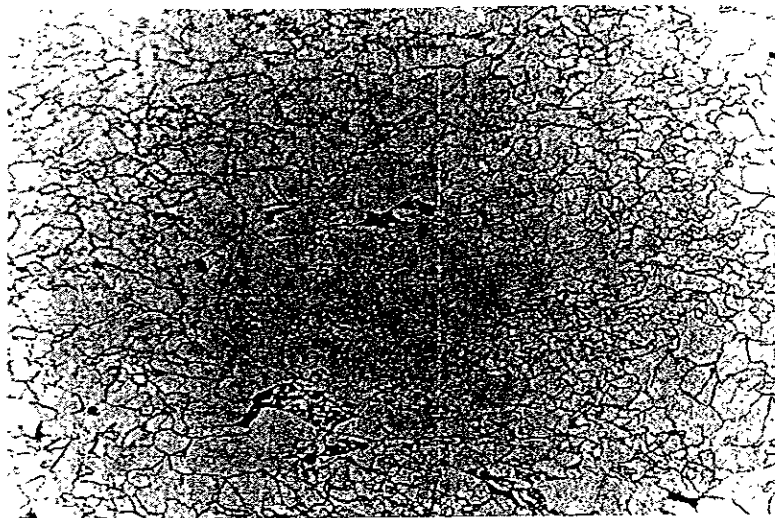
5.2.2 Microestructura en placa con la práctica de laminación iii.2

Las figuras 5.9a y 5.9b muestran la microestructura observada en las placas de acuerdo con la práctica de laminación iii.2. La microestructura esta formada por granos de ferrita y pequeñas áreas de perlita. Se observa la presencia de subgranos y precipitados en matriz ferrítica. La morfología de algunos precipitados es rombohedral o cuboidal ; los microanálisis llevados a cabo en estos precipitados detectaron la presencia de TiN , (figura 5.10a). También se observó un segundo tipo de precipitados de morfología esférica; los microanálisis llevados a cabo detectaron la presencia de NbC (figura 5.10b). Se observó la presencia de inclusiones esféricas, las cuales fueron identificadas como $2CaO.6Al_2O_3$.



a)

MO. 500X



b)

Fig. 5.9 Muestra la microestructura de la placa de acuerdo con la laminación iii.2 se observa la matriz ferrítica y pequeñas zonas perlíticas, detectándose la presencia de precipitados del tipo TiN y NbC e inclusiones del tipo $2CaO \cdot 6Al_2O_3$. MO. a) 500X.

b) 1250X.

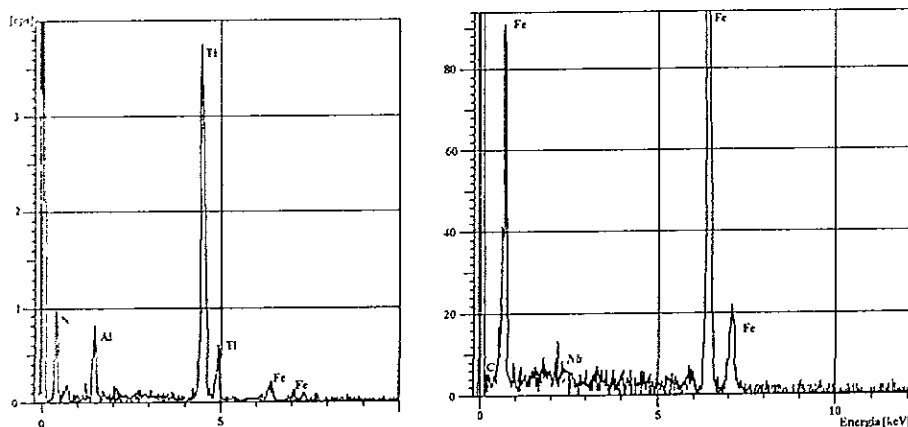
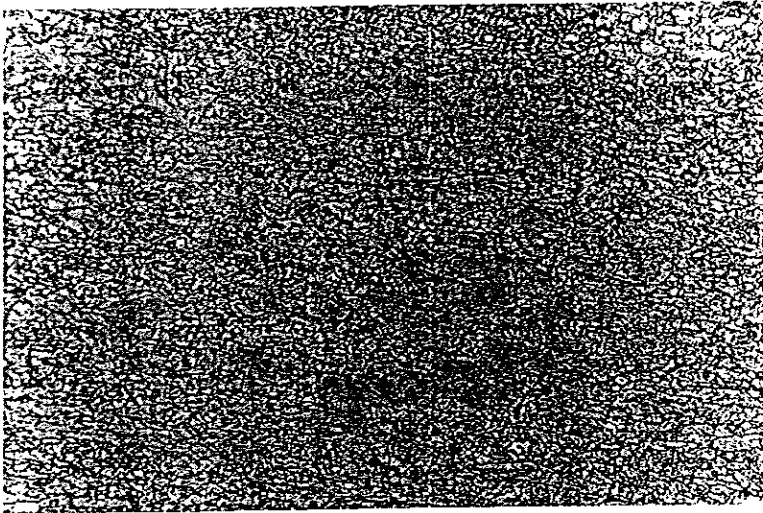


Fig. 5.10 a) Diagrama de cuentas por segundo contra keV para precipitados del tipo TiN.

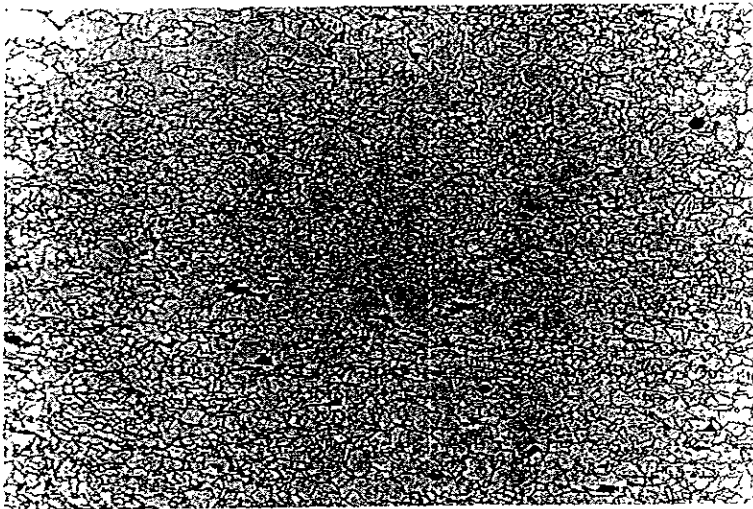
b) Diagrama de cuentas por segundo contra keV para precipitados del tipo NbC.

Las figuras 5.11a y 5.11b muestran la microestructura observada en las placas también de acuerdo a la práctica de laminación iii.2. Muestra características similares en la

morfología tanto en microestructura como en precipitados. La única diferencia entre las microfotografías anteriores y éstas es que los granos ferríticos son más elongados.



a)



b)

Fig. 5.11 Muestra la microestructura de la placa de acuerdo con la práctica de laminación iii.2, en donde se observan los granos ferríticos más elongados. MO. a) 500X. b)1250X.

5.2.3 Microestructura en placa con la práctica de laminación iii.3

Las figuras 5.12, 5.13, 5.14, y 5.15 presentan la microestructura observada en las placas de acuerdo con la práctica de laminación iii.3. Las microestructuras que se observan consisten en ferrita de morfología poligonal, no se detectó la presencia de perlita, sin embargo se detectó la presencia de bainita y/o ferrita acicular⁵⁴. Como se observó en las muestras anteriores, se detectó la presencia de subgranos y precipitados en matriz; los precipitados fueron del tipo NbC, con un menor contenido de precipitados del tipo TiN. Inclusiones esféricas del tipo $2CaO.6Al_2O_3$ fueron observadas. Se observa la presencia de una banda central de segregación (figura 5.14).

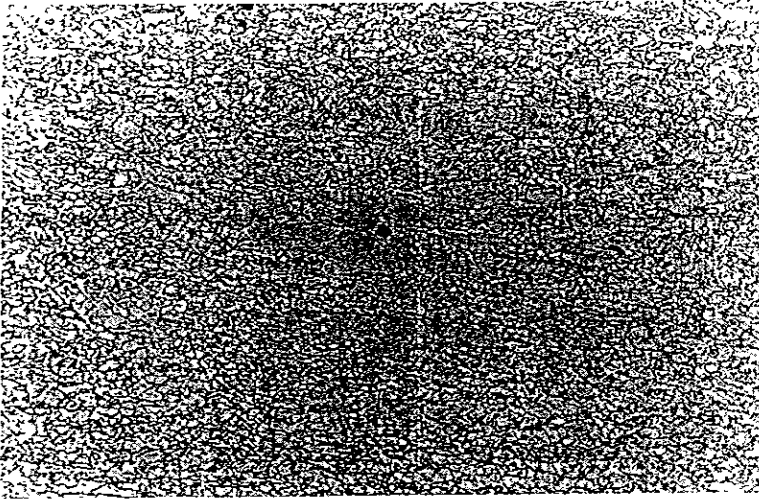


Fig. 5.12 Muestra la microestructura de acuerdo con la práctica de laminación iii.3, donde se observa ferrita poligonal, no se detectó la presencia de perlita. Se detectan precipitados del tipo TiN y NbC. Se detectan inclusiones del tipo $2CaO.6Al_2O_3$. MO. 500X.

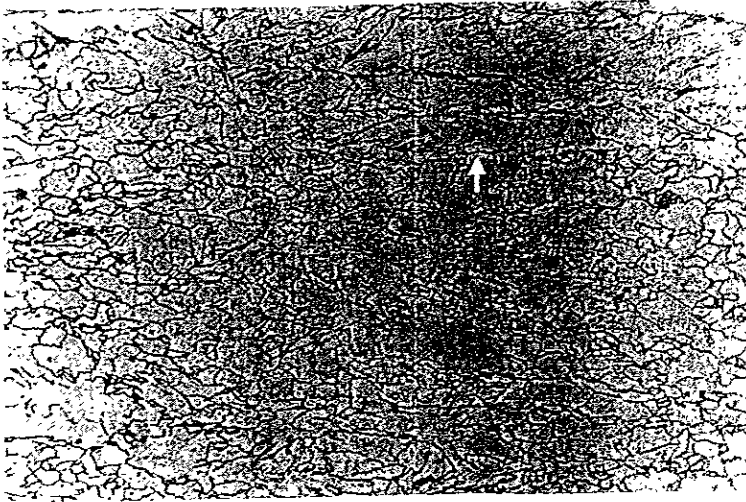


Fig. 5.13 Muestra la microestructura de acuerdo con la práctica de laminación iii.3, en donde se observa ferrita poligonal sin la presencia de perlita en cambio ahora se observan zonas bainíticas y/o ferrita acicular. Se detectan precipitados de TiN y NbC e inclusiones de $2CaO \cdot 6Al_2O_3$. MO. 1250X.

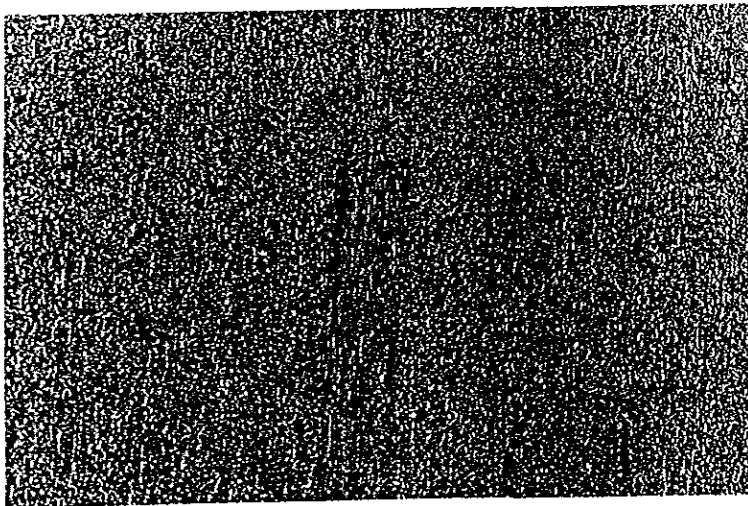


Fig. 5.14 Muestra la microestructura de acuerdo con la práctica de laminación iii.3, se observa una banda central de segregación. MO. 125X.

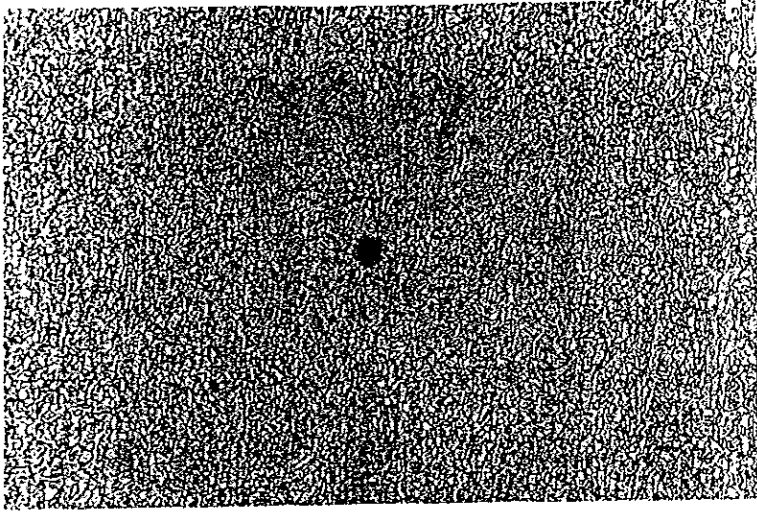


Fig.5.15 Se muestra la microestructura de la región central de la placa (en la banda central de segregación) con mayor número de aumentos y se detectan algunas inclusiones del tipo $2\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, MO. 500X.

Las observaciones anteriores fueron llevadas a cabo en el microscopio óptico. También se llevaron a cabo observaciones y microanálisis en el MEB, de ahí que pudimos ver los microanálisis anteriores realizados con el propósito de identificar, los precipitados e inclusiones principalmente.

5.3 Microscopia electrónica de barrido

La figura 5.16 muestra la morfología de las inclusiones observadas en las placas de acero API 5L X-70. Este tipo de inclusiones presentan un diámetro aproximado de $25\ \mu\text{m}$ siendo del tipo $2\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 5.17), la ferrita es la microestructura principal, sin embargo aquí también existen zonas perlíticas.

En la figura 5.18 se observa que la ferrita es la principal microestructura con tamaños de grano de $12 \pm 2\ \mu\text{m}$. La figura 5.19 muestra la presencia de subgranos en los granos de ferrita. Los precipitados se observaron tanto en matriz ferrítica como en límites

de subgranos (figura 5.20). se muestra la morfología de la perlita observada en algunas placas con las condiciones de laminación iii.1 y iii.2 (figura 5.21).

En todas las muestras observadas se presentó la presencia de precipitados asociados a la formación de subgranos que fueron identificados por microanálisis MEB como ricos en Nb. Los precipitados de TiN fueron observados en matriz ferrítica y fueron detectadas inclusiones del tipo $2 \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 5.22 muestra la microestructura observada en muestras de placa cuyas propiedades mecánicas fueron equivalentes al grado de acero API 5L X-70 con la práctica de laminación iii.3. Mediciones de microdureza Vickers llevadas a cabo en áreas de ferrita mostraron valores de 210 a 229 kg/mm^2 . Algunas regiones (alrededor del 7% de la microestructura) son zonas bainíticas y/o ferrita acicular, como la señalada por una flecha en la figura 5.22. Las mediciones de microdureza llevadas a cabo en esas regiones presentaron valores de entre 302 a 336 kg/mm^2 . Precipitados rombohedrales o cuboidales fueron identificados como TiN (figura 5.23) y precipitados esféricos como NbC (figura 5.24).

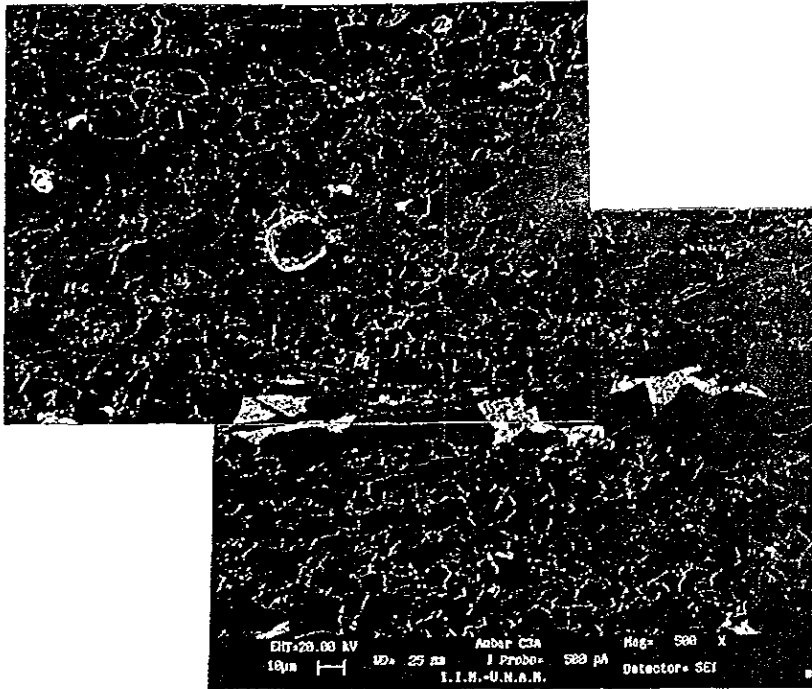


Fig. 5.16 Se muestra la microestructura de acuerdo con las prácticas de laminación iii.1 y iii.2, de una matriz ferrítica con una inclusión de morfología esférica. Se observan pequeñas zonas perlíticas. MEB. 500X.

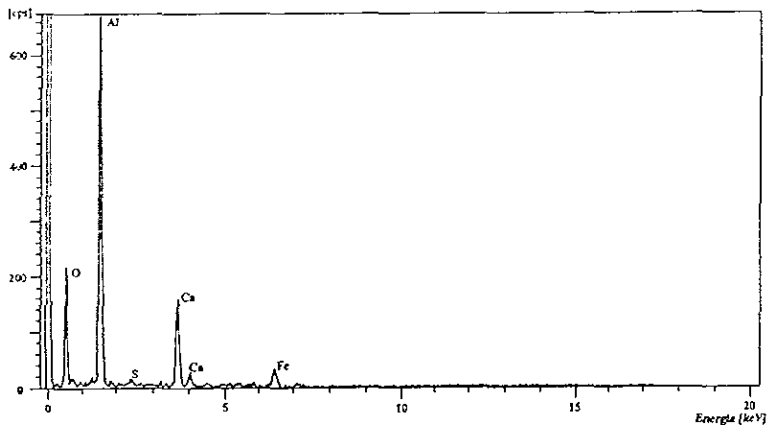


Fig.5.17 Diagrama de cuentas por segundo contra keV para la inclusión $2CaO.6Al_2O_3$.

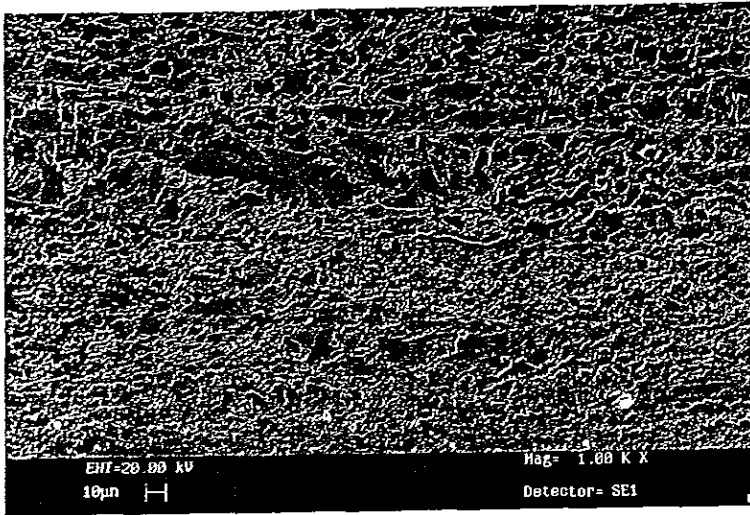


Fig. 5.18 Microfotografía de una estructura ferrítica con la práctica de laminación iii.3
MEB. 1.0kX.

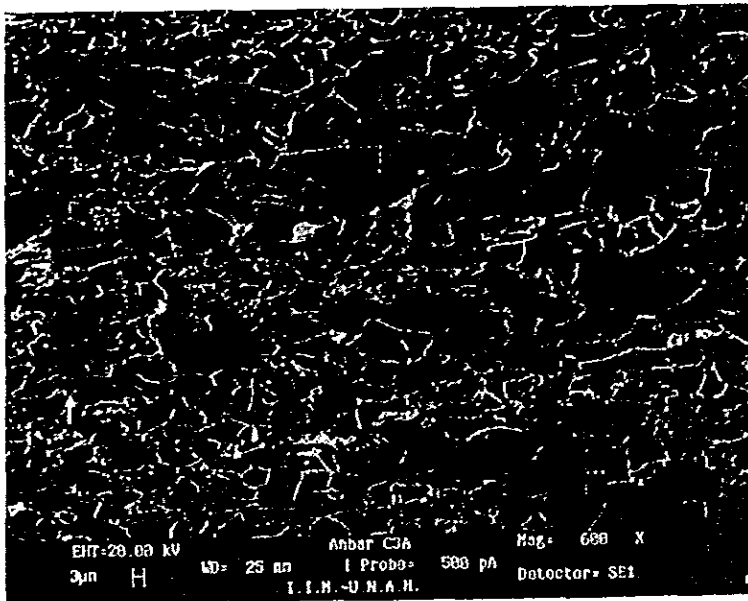


Fig. 5.19 Microfotografía de subgranos observados en los granos de ferrita. MEB. 600X.

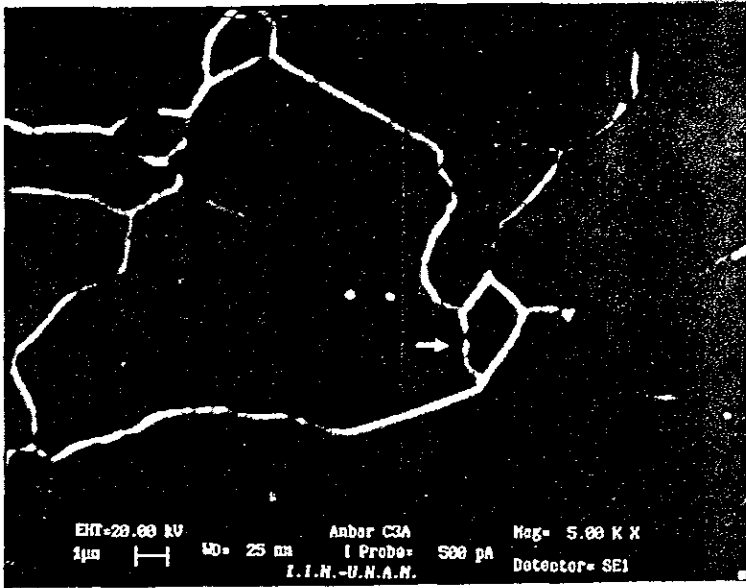


Fig. 5.20 Microfotografía de Precipitados observados en los granos de ferrita y en limites de grano. MEB. 5.0 kX.

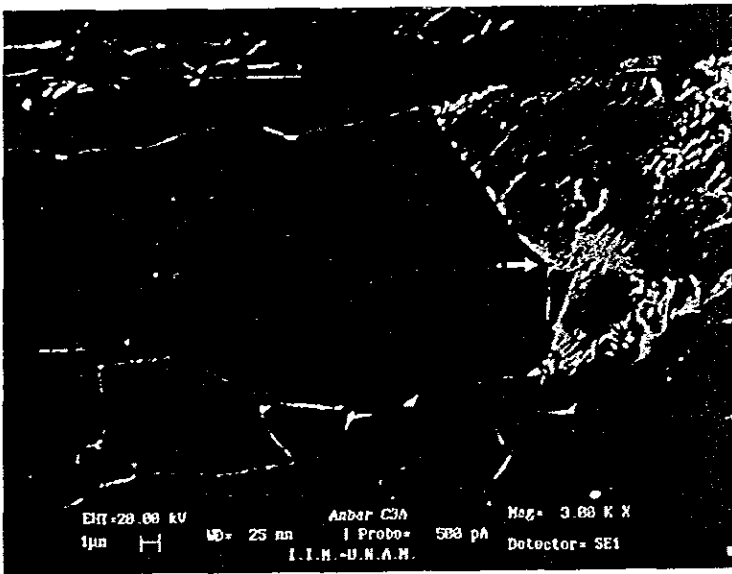


Fig. 5.21 Microfotografía de la perlita observada en algunas placas. MEB. 3.0 kX.

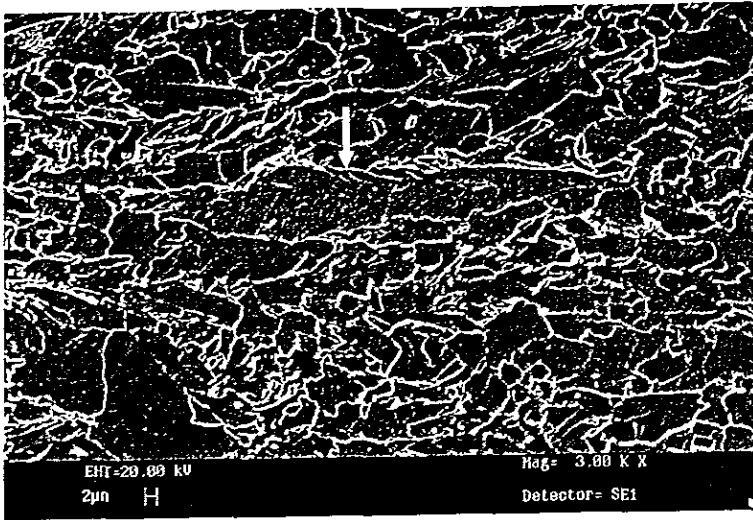


Fig. 5.22 Microfotografía de la práctica de laminación iii.3, donde se observa la microestructura observada en placas cuyas propiedades mecánicas fueron las equivalentes a las de un grado de acero API 5L X-70. MEB. 3.0 kX.

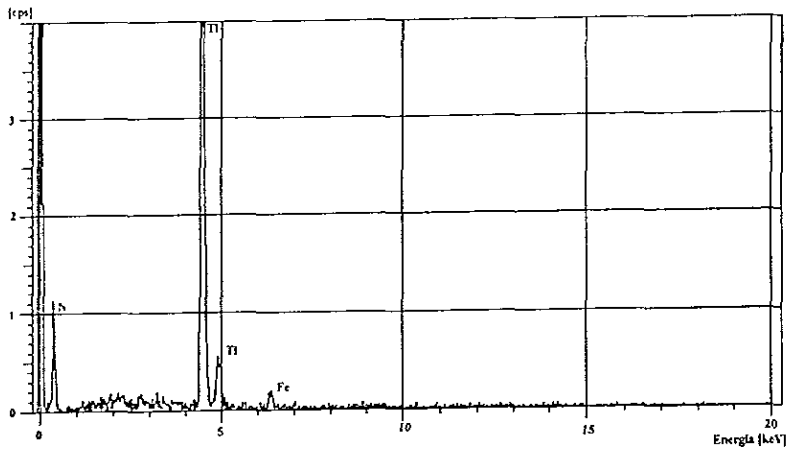


Fig. 5.23 Diagrama de cuentas por segundo contra keV para precipitados del tipo TiN.

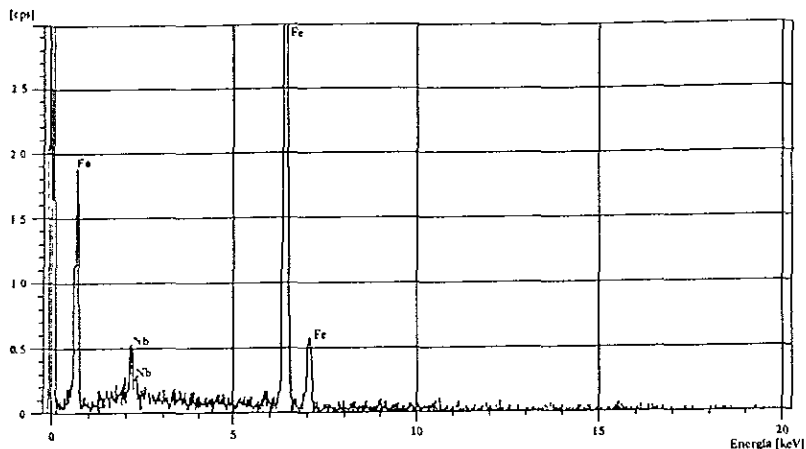


Fig. 5.24 Diagrama de cuentas por segundo contra keV para precipitados del tipo NbC.

5.4 Microscopia electrónica de transmisión.

Se llevaron a cabo observaciones de muestras de placa que cumplieron con las propiedades mecánicas de un acero grado API 5L X-70, en el microscopio electrónico de transmisión MET, con el propósito de identificar la morfología y la naturaleza de los precipitados con los patrones de difracción, por medio de los diámetros interatómicos. Sabemos que:

$$\lambda L = r d \quad (15)$$

donde:

$$\lambda = (150/120000)^{1/2}$$

L = dada por el microscopio en el patrón de difracción

r = radios encontrados en el patrón de difracción

d = diámetro interatómico.

La figura 5.25a muestra una fotomicrografía electrónica de transmisión del acero API 5L X-70, en ésta, se observa la presencia de precipitados rombohedrales o cuboideles, los cuales fueron identificados por medio de patrones de difracción (figura 5.25b) como precipitados de TiN. Se sabe por las constantes de solubilidad que los precipitados de TiN

comienzan a precipitar a los 1550 °C para los contenidos de Ti de nuestro grado de acero por lo que dicha precipitación ocurre cuando el acero está en estado líquido. Los precipitados de TiN tienen un tamaño de alrededor de 2 μm .



Fig. 5.25 a) Microfotografía que muestra los precipitados cuboidales y esféricos identificados como TiN y NbC respectivamente. MET. 60 kX.

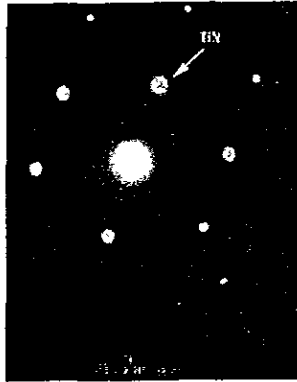


Fig. 5.25 b) Patrón de difracción del TiN.

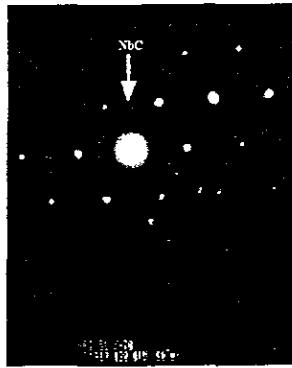


Fig. 5.25 c) Patrón de difracción del Nb₂C.

La presencia Nb(C,N) en matriz ferrítica se muestra en la figura 5.26a Dichos precipitados son de morfología esférica y sus tamaños están dentro de un rango de 50 a 200 nm, también se observan hileras paralelas de precipitados. La figura 5.26b muestra el patrón de difracción de dichos precipitados.

De acuerdo con los contenidos de Nb que presenta nuestro acero y a nuestras constantes de solubilidad (figura 3.3 del capítulo iii) el niobio comienza a precipitar alrededor de los 1075° C. La precipitación ocurre en los granos de austenita deformados y ocurre en los últimos pasos de laminación gruesa.

La figura 5.26c muestra el patrón de difracción de los precipitados que observamos en un arreglo de hileras paralelas, éstos fueron del tipo V_8C_7 o V_4C_2 . Los precipitados esféricos observados junto con los de morfología de varilla fueron del tipo $Cr_{23}C_6$ y Cr_3C_2 .



Fig. 5.26 a) Microfotografía que muestra precipitados en la matriz ferrítica se observan hileras paralelas de precipitados. MET. 40 kX.

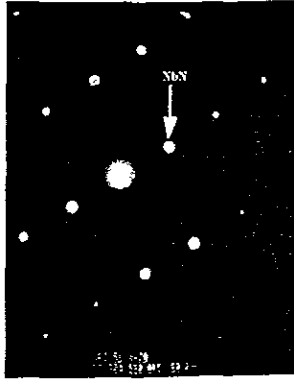


Fig. 5.26 b) Patrón de difracción correspondiente a precipitados de NbN

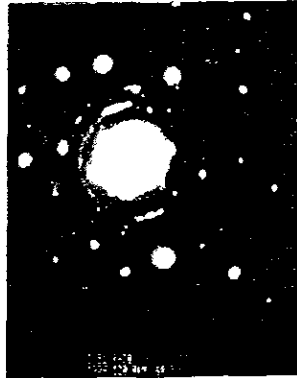


Fig. 5.26 c) Muestra el patrón de difracción de los precipitados V_8C_7 o $V_4C_{2.67}$ y $Cr_{23}C_6$ o Cr_3C_2

En la figura 5.27a se observa la presencia de precipitados de morfología cuboidal, esférica y de varilla. La figura 5.27b muestra el patrón de difracción tomado en precipitados con morfologías de varilla que corresponden a precipitados del tipo ϵ -Cu. En algunas zonas se observa una precipitación densa de partículas de tamaños ≈ 5 nm (figura 5.28). Se observa la matriz ferrítica α -Fe donde también se observa la presencia de partículas esféricas pequeñas (figura 5.29). En la figura 5.30 se pueden observar claramente los precipitados cuboidales.



Fig. 5.27 a) Microfotografía que muestra la presencia de precipitados de morfología cuboidal (A), esférica (B) y de varilla (C). MET. 40 kX.

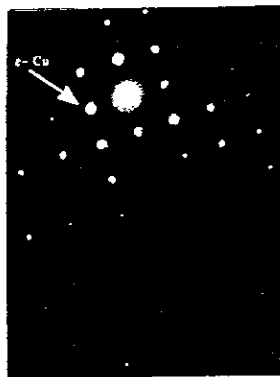


Fig. 5.27 b) Patrón de difracción del ϵ -Cu.



Fig. 5.28 Microfotografía que muestra una precipitación densa de partículas con tamaños \approx 5 nm. TEM. .50 kX.

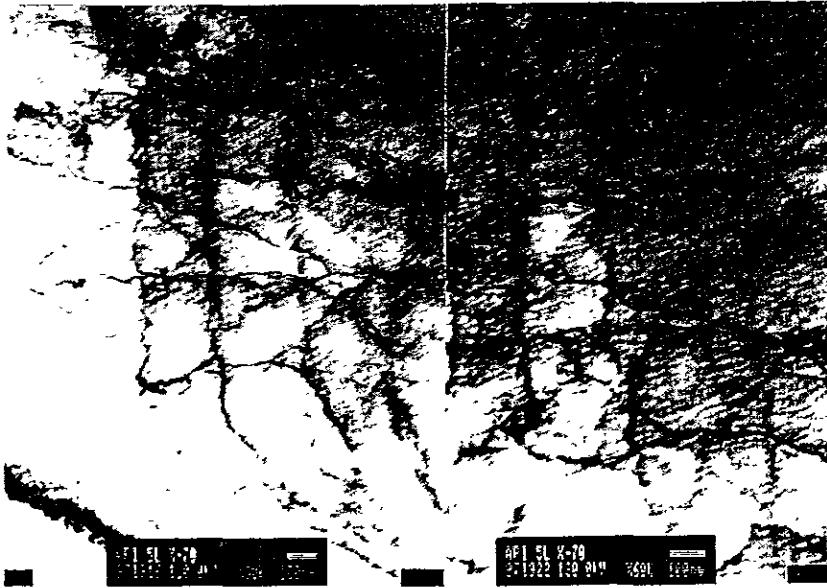


Fig. 5.29 Microfotografía que muestra la matriz ferrítica α -Fe observándose la presencia de partículas esféricas pequeñas. TEM. 60 kX.

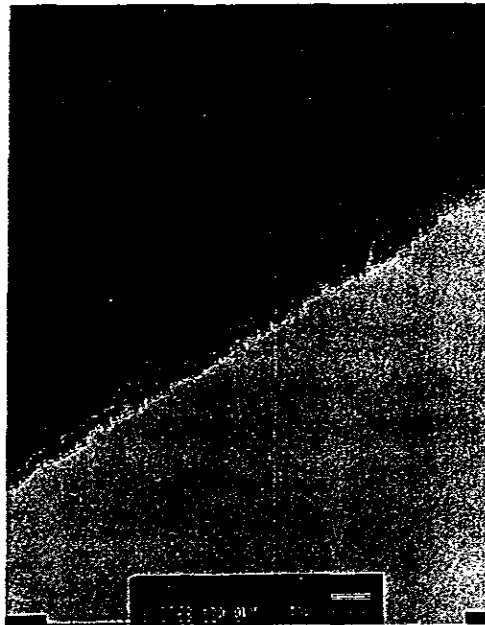


Fig. 5.30 Microfotografía donde se observan precipitados cuboidales. TEM. 30 kX.

Como resultado de la caracterización microestructural se observó que el nitrógeno se combina formando nitruros. Uno de los primeros nitruros en formarse es el TiN, éste se forma a altas temperaturas^{3 6} y reduce el efecto negativo del nitrógeno libre^{3 16}.

El niobio es otro elemento importante, debido a que si tomamos en cuenta las cantidades de Ti añadidas al acero, éstas aseguran que el niobio permanezca en solución sólida hasta que se alcanza una temperatura por abajo de 1075° C que es cuando en niobio comienza a precipitar^{3 8}. La precipitación del niobio como NbC o Nb(C,N) puede ser muy útil por que maximizará el refinamiento de grano el cual servirá para mejorar las propiedades mecánicas^{3 10}. Esta es una de las razones para llevar a cabo un procedimiento de laminación controlada. El niobio al final, es uno de los elementos más efectivos en retardar la recuperación y recristalización de la austenita deformada^{5 5}. También la presencia del niobio producirá una ferrita poligonal fina y junto con el EA amplía la fracción en volumen de bainita. La participación del vanadio es la de incrementar los niveles de resistencia del acero debido a su efecto endurecedor por precipitación^{5 6}.

Otro elemento importante para proveer y mejorar las propiedades de este grado de acero es el manganeso, por ejemplo, altos contenidos de Mn mejorarán los niveles de resistencia mecánica. El manganeso es añadido como elemento endurecedor en solución sólida.

El cobre es otro elemento que es añadido como endurecedor en solución sólida, también en forma de precipitados contribuye debido a su efecto endurecedor por precipitación, aparte de estos efectos, en algunas ocasiones es efectivo para prevenir la *formación de hidrógeno*^{3 16}.

Los efectos del proceso de laminación en los planchones de Imexsa se muestran en la figura 5.31. *El propósito de este tipo de laminación es controlar el tamaño de grano de la austenita en el planchon. Durante la laminación gruesa, se produjo un tamaño de grano austenítico fino alrededor de la temperatura de no recristalización de la austenita. El Proceso de laminación final se produjo un grano austenítico deformado, elongado, donde*

sus límites de grano servirán como sitios de nucleación de la ferrita y durante el enfriamiento acelerado se producirá una ferrita con tamaño de grano fino^{5.5}.

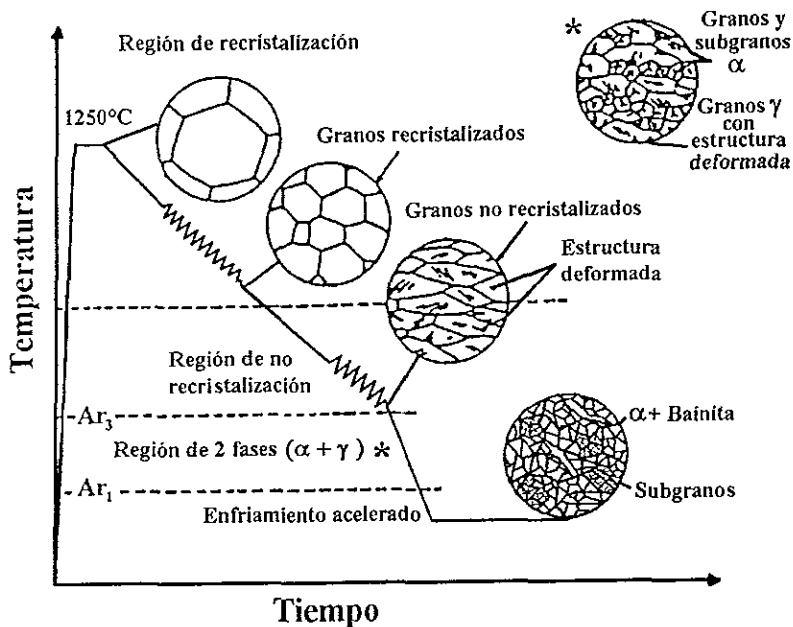


Fig. 5.31 Esquema del proceso de laminación de los planchones de acero API 5L X-70.

Por otro lado la figura 5.32 nos muestra la importancia de mantener bajos contenidos de carbono (0.02 - 0.037 % en peso) obtenido en los planchones de Imexsa, con esto se mejorará la tenacidad y soldabilidad de las placas de acero. El contenido de carbono junto con los elementos aleantes (Mn, Si, Ni, Cu, Cr) y microaleantes (Nb, Ti, Mo, V) nos deben dar un porcentaje de carbono equivalente⁵⁷ (CE) adecuado para tener una buena soldabilidad, el acero API 5L X-70 se encuentra dentro de la zona I, con un CE= 0.358.

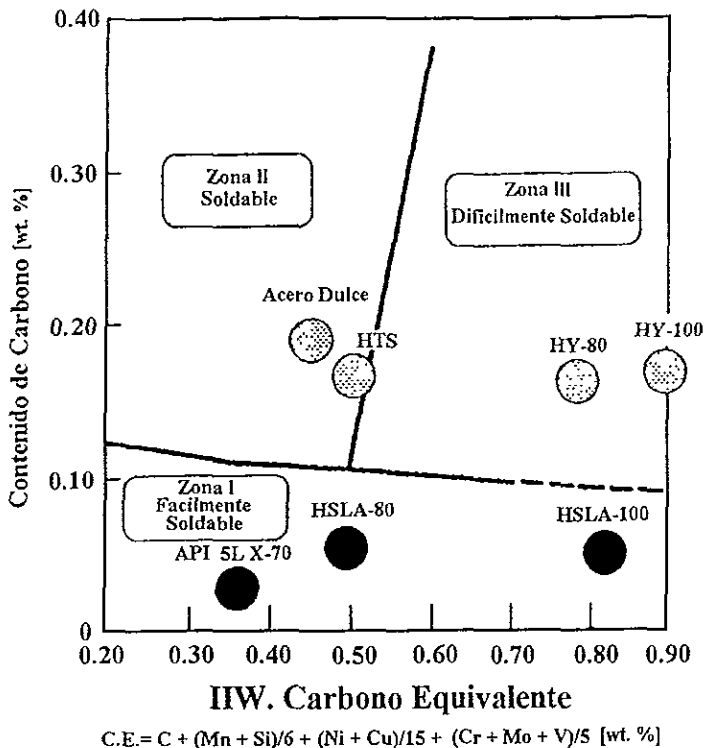


Fig. 5.32 Diagrama carbono contra carbono equivalente, muestra las zonas susceptibles por la soldadura⁵⁷.

Después del proceso de laminación se obtuvieron las placas laminadas de 2.28 cm de espesor, las que cumplieron con el grado API 5L X-70 corresponden a las coladas 9722416 con 1.31 % en peso de Mn, 9722425 con 1.53 % en peso de Mn, 9712174 con 1.48 % en peso de Mn, 9712182 con 1.51 % en peso de Mn y 9722418 con 1.49 % en peso de Mn, involucrando una laminación controlada con una temperatura inicial de laminación fina = 1020° C y temperatura final de laminación fina = 895° C, más un enfriamiento acelerado con una temperatura inicial de enfriamiento = 895° C y temperatura final de enfriamiento = 665° C (en 30 segundos), después se dejaron enfriar al aire a temperatura ambiente, los contenidos de manganeso van de 1.31 a 1.53 % en peso de Mn.

Así que con el propósito de alcanzar las propiedades mecánicas deseadas en un grado de acero API 5L X-70, para tubería con grandes diámetros (36" de diámetro exterior), deberá tomarse en cuenta la ruta de fabricación para obtener la composición química deseada en el acero y el proceso de laminación para obtener la microestructura adecuada.

La figura 5.33 muestra una representación esquemática del proceso de laminación controlada más el enfriamiento acelerado llevado a cabo en la línea de producción durante la fabricación del acero grado API 5L X-70. Observe que a la temperatura de recalentamiento del planchon 1250°C , el tamaño de grano austenítico tendrá un valor entre las 100 y 200 μm . Conforme la laminación gruesa de inicio y vaya avanzando con los subsecuentes pasos de deformación, el grano austenítico recrystalizará a temperaturas justo arriba de la temperatura A_{r3} , terminando con un tamaño de grano austenítico entre un rango de 30 a 40 μm . Antes del procedimiento final de laminación (laminación fina), existe un tiempo de espera, para iniciar la laminación fina a una temperatura adecuada, en el rango de no recrystalización de la austenita, con el propósito de alcanzar un grano elongado y bandas de deformación donde nucleee la ferrita.

Posterior al procedimiento de laminación controlada, el enfriamiento de las placas jugará un papel muy importante, ya que este procedimiento de enfriamiento producirá la microestructura deseada con las propiedades mecánicas asociadas a dicha estructura, así por ejemplo, del lado derecho de esta figura se muestra que un enfriamiento acelerado producirá una microestructura del tipo ferrítica+bainítica. Dependiendo de la media de enfriamiento, se obtendrá una microestructura característica en la placa, la cual tendrá propiedades mecánicas diferentes de las obtenidas en estructuras ferríticas o ferríticas+perlíticas obtenidas en los procesos tradicionales de laminación.

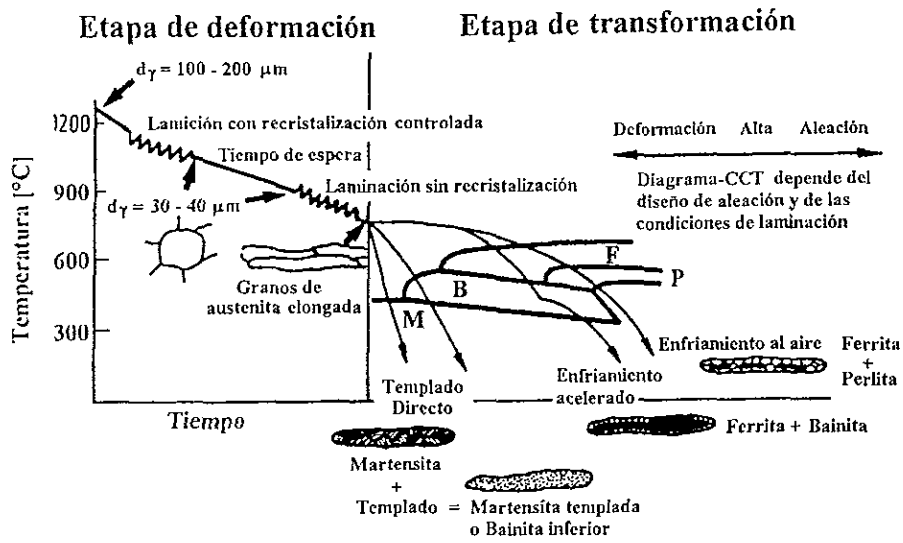


Fig.5.33 Representación esquemática del proceso de laminación controlada más enfriamiento acelerado seguido en la línea de producción^{3 10}.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- Se obtuvo un acero API 5L X-70. En la condición de colada cuenta con una estructura de granos ferríticos columnares y en la región central del planchón se encontraron huecos por contracción, que se formaron al encontrarse los frentes de solidificación. En la matriz de granos columnares se detectó la presencia de precipitados de Ti que corresponden a TiN, precipitados ricos en Nb que corresponden a NbC, provenientes de las adiciones de FeTi y FeNb respectivamente, también se detectaron inclusiones del tipo $2\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ provenientes del tratamiento con calcio.

Se obtuvieron diferentes estructuras bajo las diferentes prácticas de laminación:

- l) En las prácticas de laminación iii.1 y iii.2 (laminación controlada), se obtuvieron estructuras ferríticas con pequeñas zonas perlíticas, esta estructura no cumplió con la especificación de resistencia a la tensión de un acero API 5L X-70.
- ll) En la práctica de laminación iii.3 (laminación controlada + enfriamiento acelerado), se obtuvo una estructura ferrítica con pequeñas zonas bainíticas, y/o ferrita acicular, esta estructura cumplió con la especificación de resistencia a la tensión de un acero API 5L X-70.

En todas las placas se detectó la presencia de precipitados de TiN y NbC, también se detectaron inclusiones del tipo $2\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ que no causan problemas pues no exceden del tamaño permitido ($35\mu\text{m}$) para el acero API 5L X-70.

Las observaciones realizadas permitieron establecer que las adiciones de Ti cumplieron su objetivo, es decir, estabilizó al nitrógeno libre a temperatura de baño líquido y en menor grado suprimió la recrystalización de la austenita. Por otra parte el Nb en combinación con el carbono precipita durante el recalentado del planchón, el tamaño de

grano es refinado por un efecto de anclaje de los precipitados de Nb, éste al igual que el Ti y el V, que precipita durante el enfriamiento, causa un efecto endurecedor por precipitación. Es posible que un pequeñísimo porcentaje de Ti, Nb, y V aún permanezcan en solución sólida con la ferrita.

- Con respecto a las prácticas metalúrgicas de Imexsa, en la fabricación de un acero con una composición química adecuada para llevar a cabo una laminación controlada seguida por un enfriamiento acelerado y obtener placas con las propiedades API 5L X-70 resistente al ataque de gas amargo, se puede mencionar que la composición química que satisface dicho requisito puede ser del tipo (% en peso):

C	Mn	Si	S	P	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Ti	N
0.030	1.50	0.18	<0.004	<0.015	0.03	0.09	0.25	0.25	0.18	0.010	0.004

Con el propósito de obtener la composición química anterior se puede seguir la práctica metalúrgica adoptada y desarrollada en Imexsa.

- La microestructura y las propiedades del acero dependen de los elementos aleantes, microaleantes y del procesamiento termomecánico que se le da a dicho acero. Para cumplir las propiedades de un acero grado API 5L X-70 con la composición química anterior se requiere de un enfriamiento acelerado. Esto lo podemos ver en la tabla 5.2 donde se muestra la colada-placa con altos y bajos contenidos de Mn y con las diferentes prácticas de laminación (iii.1, iii.2 y iii.3).

Las placas con altos contenidos de Mn, mostraron que únicamente con el enfriamiento acelerado lograron cumplir con las propiedades mecánicas de la especificación de un acero API 5L X-70, es decir, las placas obtenidas de las coladas con altos contenidos de Mn con la práctica de laminación iii.3, cumplieron con las propiedades mecánicas de la especificación del acero API 5L X-70 y las placas obtenidas de las mismas coladas con las condiciones de laminación iii.1 y iii.2, que no se les practicó un enfriamiento acelerado no cumplieron con las propiedades mecánicas API 5L X-70, por lo que con el enfriamiento acelerado aseguramos que se cumplan dichas propiedades.

- El procedimiento termomecánico a seguir será el que involucra una laminación gruesa que comienza a una temperatura de 1250°C terminando alrededor de los 1020°C y una laminación fina en donde la temperatura inicial de laminación es de 1020°C (región γ), y temperatura final de laminación de 895°C (región $\alpha+\gamma$), seguido por un enfriamiento acelerado (alrededor de 6°C/s), hasta alcanzar una temperatura de 600°C (región α), después la placa se deja enfriar al aire. En la figura 5.33 podemos ver el efecto de terminar a 600°C el enfriamiento acelerado, para este grado de acero, con el propósito de alcanzar las propiedades del acero API 5L X-70.

- La tecnología de Imexsa junto con la laminación controlada seguida de un enfriamiento acelerado de Bethlehem Steel aseguran la obtención de tubos de acero grado API 5L X-70 resistente al ataque de gas amargo.

- Se piensa instalar un molino de laminación con enfriamiento acelerado para poder hacer en México este tipo de aceros, pero debido al alto costo de dicho equipo se ha venido retrasando la inversión, por lo que lo mas viable hasta ahora es hacerlo como se describió en este trabajo.

REFERENCIAS

- 1.1.- R. Mendoza, J. Camacho, G. Lugo, L. Herrera, J. Reyes, C. González and J. A. Juárez-Islas, "Structure of Low Carbon Al-Killed/Ti-added Steel", ISIJ International, Japón 1997, pp. 176-180.
- 1.2.- American National Standard For Welded and Seamless Steel Pipe, American Society of Mechanical Engineers, Nueva York, USA, 1985, (ANSI/ASME B36.10M).
- 1.3.- J. Malcom Gray, " Alloy Design Options and Compositional Trends for HSLA Line Pipe", in Microalloyed HSLA Steels 88", ASM International, Chicago, Illinois, USA, 1988.
- 1.4.- P. E. Repas, "Metallurgical Fundamentals for HSLA Steels, in Microalloyed HSLA Steels 88", ASM International, Chicago, Illinois, USA, 1988, pp.3-14.
- 1.5.- G. R. Speich, J. L. Cuddy, C. R. Gordon and A. J. DeArdo, "Phase Transformations in Ferrous Alloys", The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, USA, 1984, pp. 341-389.
- 1.6.- J. G. Willians, C. R. Killmore, J. F. Barret and A. K. Church, "Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels", Metallurgical Society of AIME, Warrendale, USA, 1988.
- 1.7.- R. S. Hostetter, H. Kranenberg and J. Bathelt, "4th International Steel Rolling Conference", Deauville, Francia, 1987, pp B2.1-B2.10.
- 2.1.- J. Malcom Gray, "Alloy Design Options and Compositional Trends for HSLA Line Pipe", Microalloying International Inc., Houston, USA, pp. 61-62.
- 2.2.- T. Ohara and K. Tsunoyama, "Report of Commitee on Low Carbon Steel", ISIJ, Japón, 1987.

2.3.- Hashimoto and Yakushiji, Tetsu - to - Hagané 74, Japón, 1988,1617.

2.4.- R. G. Blossy, R. M. Feller, D. Giedeman and R. J. Hennessey, Start Up and Operation of the Ladle Metallurgy Facility at LTV steel, Indiana Harbor Works”, Steelmaking Conference Proceedings, USA, Vol. 2, 1989, pp. 239-251.

2.5.- H. Kondo, K. Kameyama, H. Nishikawa, K. Hamagami and T. Fuji, “Comprehensive Refining Process by the Q-BOP-RH route for ULC steels”, Steelmaking Conference Proceedings, Vol. 72, USA, 1989, pp. 235-239.

2.6.- D. A. Kittenbrink, W. Krajivk and M. Szakowki, “The Start Up of the First R-OB-Degasser in North America”, Steelmaking Conference Proceedings, Vol. 71, USA, 1988, pp. 299-310.

2.7.- A New Era of Pneumatic Steelmaking, Iron and Steelmaker, 8, 1993.

2.8.- R. J. Fruehan, Ironmaking and Steelmaking, 1,1976.

2.9.- M. A. H. Van Es, Vander Heiden, R. Beiser and R. Boom, “Metallurgical and Operating Results of the RH-OB installation at Hoogovens Ijmuiden”, Fachberichte Huttenpraxis Metallwiewerarbeitung, Vol.24, No. 10, 1986.

3.1.- American Society for Metals, “Metals Handbook Desk Edition”, eds. H. E. Boyer, T. L. Gall, Metals Park Ohio, USA, 1985.

3.2.- C.Ouchi, T. Sanpei, T. Okita and I. Kozasu, “The Hot Deformation of Austenite” ed. J. B. Ballance , New York, USA, AIME, 1977, pp. 316-340.

3.3.- R. Yoda, I. Sukatini, T. Inuo and T. Saito, ISIJ, 34, Japón, 1994.

3.4.- H. Takechi and O. Akisue, ISIJ, 34, Japón, 1994.

3.5.- H. Kudielka and H. Rohod, Z Krist, 111, 1960, 447.

3.6.- K. Narita, Trans. Iron and steel Institute of Japan, 15, Japón, 1975,147.

3.7.- E. T. Turkdogan, Iron and Steelmaker, 16, 1989, 61.

3.8.- L. J. Cuddy, "The Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallization of Austenite During Hot Deformation", Thermomechanical processing of Microalloyed Austenite, ed., A. J. DeArdo et al, TMS of AIME, Warrendale, USA, 1982, pp. 129-140.

3.9.- G. R. Speich, L. J. Cuddy, G. R. Gordon and A. J. DeArdo, "Phase Transformations in Ferrous Alloys", eds., A. R. Merder et al, Warrendale; TMS-AIME, USA, 1984, pp. 341-389.

3.10.- K. Hulka, B. Bergmann and A. Streibelberger, "Development Trends in High Strength Structural Steels", Proceedings of the International conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, ed. A. J. DeArdo, The Iron and Steel Institute, Pittsburgh,USA, 1991, pp. 177-187.

3.11.- H. Sekine, T. Maruyama, H. Kageyama and Y. Kawashima, "Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite", eds. A. J. DeArdo et al, Warrendale TMS-AIME, USA, 1982, pp. 141-161.

3.12.- J. M. Gray and T. V. Bruno, "Trends in Technology and specification of Pipeline Steels", Presented at the AISE Meeting, Houston, Texas, March 30th 1982, USA, 1982.

3.13.- C. Ouchi, T. Okita, M. Okado and Y. Noma, "International Conference on Steel Rolling", The Iron and Steel Institute of Japan, Japón, 1980,1272-85.

- 3.14.- I. Kozasu, C. Ouchi, T. Sampei and T. Okita, "Microalloying 75", Union Carbide Corporation, Nueva York, USA, 1977, pp. 120-134.
- 3.15.- H. G. Hillenbrand, W. M. Hof and B. Hoh, "Modern pipe steel by accelerated cooling" 4th International Steel Rolling Conference, Francia, 1987, pp. 1-36.
- 3.16.- K. Hulka, J. M. Gray, and F. Heisterkamp, "Metallurgical Concept and Full Scale Testing of a High Toughness, H₂S Resistant 0.03 C - 0.10 Nb Steel" Niobium Technical Report NbTR 16/90, Sao Paulo Brasil, 1990.
- 3.17.- H. Engelman, et al., "First Use of Large Diameter Pipes of the Steel Grade X-80 in a High-Pressure Gas Pipeline" 3R international, No. 4 1986, pp. 182-193.
- 3.18.- A. Streibelberg and J. Bauer, "Experience in TMCP-Application for Production of Modern Line Pipe Steels", Pipeline Technology Conference Proceedings, R. Denys, Antwerpen, Belgica, 1990, pp. 4.43-4.51.
- 4.1.- T. Kunitake, E. Miyoshi, T. Okada, and T. Kato, Tetsu - to - Hagané 51, Japón, 1965, 2006.
- 5.1.- A. C. Knessi, C. I. García and A. J. DeArdo "Proceedings of the International Conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels", A. J. De Ardo Pittsburgh USA, 1991, pp 143-152.
- 5.2.- J. L. Verger-Guagry, G. Ocampo and J. D. Embury, "Metallurgy", 18, 1985, 381.
- 5.3.- R. Klemaier, H. Michelitsch, A. Knessi and F. Jeglitsch, "Practical Metallography", 26, 1989, 248.

5.4.- H. K. D. H. Bhadeshia, "Phase Transformation '87, Bainite in steels, The Institute of Metals Cambridge", G. W. Lorimer, Londres, 1988, pp309-314.

5.5.- I Tamura, C. Ouchi, T. Tanaka and H. Sekine, "Thermomechanical processing of High Stenght Low Alloy Steels", Butterworths & Co., Reino Unido, 1988.

5.6.- A. J. DeArdo, C.I. García and E. J. Palmiere, " Thermomechanical Processing of Steels, Basic Metals Processing Research Institute" Departament of Materials Science and Engineering University of Pittsburgh.

5.7.- B. A. Graville, Welding of HSLA (Microalloyed) Structural Steels", eds A. B. Rothwell, J. M. Gray, Metals Park OH, ASM, 1978, 85.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- I. Tamura, C. Ouchi, T. Tanaka and H. Sekine, "Thermomechanical processing of High Strength Low Alloy Steels", Butterworths & Co., Reino Unido, 1988.
- 2.- R. W. Chan, P. Haasen, E.J. Kramer, "Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment, Constitution and Properties of Steels", Vol. 7, Verlagsgesellschaftmbh (VCH), República Federal de Alemania, 1992.
- 3.- W R. Irving, "Continuous Casting of Steel" Institute of Materials, Londres Inglaterra, 1993.
- 4.- W. K. Dalton, "The Technology of Metallurgy", Macmillan Publishing Company, Nueva York, USA, 1993.
- 5.- G. E. Dieter, "Mechanical Metallurgy", McGraw-Hill, México, 1986.
- 6.- K. Hulka, B. Bergmann and A. Streibelberger, "Development Trends in High Strength Structural Steels", Proceedings of the International conference on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern High Strength Low Alloy Steels, ed. A. J. DeArdo, The Iron and Steel Institute, Pittsburgh, USA, 1991.
- 7.- A. J. DeArdo, C.I. García and E. J. Palmiere, "Thermomechanical Processing of Steels, Basic Metals Processing Research Institute" Department of Materials Science and Engineering University of Pittsburgh.
- 8.- K. Hulka, J. M. Gray, and F. Heisterkamp, "Metallurgical Concept and Full Scale Testing of a High Toughness, H₂S Resistant 0.03 C - 0.10 Nb Steel" Niobium Technical Report NbTR 16/90, Sao Paulo Brasil, 1990.

- 9.- P. E. Repas, "Metallurgical Fundamentals for HSLA Steels, in Microalloyed HSLA Steels 88", ASM International, Chicago, Illinois, USA, 1988.
- 10.- S. S. Hansen "Justification For The Use of HSLA Steels In Various Applications, in Microalloyed HSLA Steels 88", ASM International, Chicago, Illinois, USA, 1988.
- 11.- J. Malcom Gray, " Alloy Design Options and Compositional Trends for HSLA Line Pipe", in Microalloyed HSLA Steels 88", ASM International, Chicago, Illinois, USA, 1988.
- 12.- B.D. Cullity, "Elements of X Ray Diffraction" , USA, 1998.
- 13.- S. Weissman, Chairman, Rutgers, "Metals and Alloys Data Book", International Centre for Difraccion Data, Joint Committee on Powder Difraccion Standards, USA, 1978.
- 14.- C. Gonzalez-Rivera and J. A. Juárez-Islas, "Mechanical and Corrosion Properties of Interstitial Free Steel", Journal of Materials Science and Engineering, (En Prensa).
- 15.- R. Mendoza, M. Alanis, J. Huante, C. Gonzalez-Rivera and J. A. Juárez-Islas, "Evaluation of Mechanical Properties and Corrosion behavior of Ultraclean Steels", Journal of Materials Processing Technology, Reino Unido, (En Prensa).
- 16.- J. A. Juárez-Islas, "On the Nature of Slab Cracking after the contiuous casting of an API 5L X-70 Grade -Steel for Pipeline Sour Gas Application", The Institute of Materials, Londres Inglaterra, (En prensa).
- 17.- R. Mendoza, J. Huante, V. Camacho, O. Alvarez-Fregoso, and J. A. Juárez-Islas, "Development of an API 5L X-70 Grade Steel for Sour Gas Resistance Pipeline Application", Journal of Materials And Engineering and Performance, (En Prensa).