CARACTERIZACIÓN Y ANALISIS DE LA EVOLUCIÓN DEL MICROCONSTITUYENTE MA EN ACEROS MICROALEADOS PARA TUBO API X80 TRATADO TÉRMICAMENTE

González R. M.¹; Goldenstein H².; Landgraf J. F. G.²; Gorni A. A.³

¹ Dpto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo S.P., Cidade Universitária, Brasil, *mario.gonzalez@usp.br

² Dpto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo S.P., Cidade Universitária Brasil. ³ Usiminas-Cubatão. Brasil.

Área Temática: Materiales

RESUMEN

El entendimiento de las complejas microestructuras en los aceros microaleados es de gran interés para el mejoramiento de las propiedades mecánicas. En el caso de los aceros microaleados para tubos API X80 empleados en la construcción de los oleoductos y gasoductos, es necesario evaluar los diferentes agregados eutectóides y micro constituyentes como martensita/austenita (MA) para mejorar su desempeño mecánico. De este modo aumentar el transporte de los combustibles sobre menores costos y mayor confiabilidad. Este trabajo esta enfocado a la identificación del microconstituyente MA y a la cuantificación de la austenita en un acero microaleado sometido a diferentes tratamientos térmicos con el objetivo de estudiar su evolución durante la descomposición de la austenita. Para su evaluación fueron usadas diferentes técnicas como saturación magnética, microscopia electrónica de barrido, microscopia óptica y dilatometria.

PALABRAS CLAVE: API X80; Microaleado; MA; PIPELINE; Saturación Magnética.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas de los aceros microaleados para tubos API 5L X80 usados en el transporte de gas natural y petróleo, están particularmente asociados a la presencia del micro constituyente martensita-austenita (MA) [1]. El MA eleva el límite de fluencia en microestructuras formadas por ferrita-bainita [2] y en altas cantidades reducen la razón elástica y el efecto Bauschinger [3], originado posiblemente de la transformación de la austenita en martensita. Otros autores encontraron que altas cantidades de MA reducen la tenacidad [4, 5]. Importante es el hecho de que el microconstituyente MA participa con mayor relevancia en las zonas afectadas térmicamente cuando es sometida a diferentes tasas de enfriamiento durante la soldadura. Para llegar a la caracterización de su microestructura y al cálculo de la fracción volumétrica del MA, se requiere implementar diferentes técnicas experimentales. Es de particular interés el desarrollo de técnicas no destructivas que viabilicen la identificación del micro constituyente MA. Para este objetivo fue usado un método de detección magnética, con lo que se logro determinar la fracción volumétrica de la austenita en el MA en muestras tratadas térmicamente. Su medición fue realizada con base en los valores de polarización de saturación magnética (Js). Las muestras fueron austenitizadas y enfriadas por medio de un dilatometro a diferentes tasas de resfriamiento que oscilan entre 0,5°C/s y 40°C/s. La micro estructura del MA fue caracterizada por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia óptica (MO). Los resultados indican un interesante potencial para el uso de medidas magnéticas en la inspección no destructiva de tubos y chapas, enfocadas à identificación de variaciones micro estructurales generadas durante la fabricación del tubo y del ducto.

MATERIAIS Y METODOS

El material estudiado es un acero microaleado para tubos API 5L X80 Nb-V-Ti con bajo contenido de carbón, producido en forma de chapa gruesa con proceso de laminación controlado. El acero fue recibido en forma

de chapa con composición química 0,0679 %C, 1,83% Mn, 0,104% Nb+Ti+V, 0,193 %Si, 0,189 %Cr, 0,245 %Mo, 0,0243 %Al y 0,0030 %P. El análisis del micro constituyente MA en el acero microaleado fue hecho por microscopia óptica usándose un microscopio OLYMPUS BX60M, cámara Altra 20 y software de imagen GETIT. La microscopia electrónica fue realizada con un microscopio Philips LX30. Algunas muestras fueron atacadas con reactivo Nital 3% y otras con reactivo Klemm 1. EL reactivo Klemm1 colorea las microestructuras, pero deja de color blanco la M [6]. Algunos autores [7] utilizan el reactivo Klemm1 para revelar el micro constituyente MA. El reactivo Klemm1 esta compuesto por 1 g de metabisulfito de potasio disuelto en 50 ml de solución acuosa saturada de tiosulfato de sodio [7].

Diferentes cuerpos de prueba del acero microaleado como recibido fueron sometidos a diferentes ciclos térmicos con enfriamiento continuo por medio de un dilatometro. Se espera que la cantidad y morfología del micro constituyente MA muden como resultado de la transformación. El dilatómetro usado fue un Adamel Lhomargy DT 1000. El enfriamiento controlado es hecho con un chorro de gas controlado de He resfriado en nitrógeno líquido. Los dados del ciclo térmico son procesados por medio de un computador en interfase con el dilatometro apoyado en un software DT1000. Los cuerpos de prueba fueron maquinados en forma de cilindro de longitud 12 mm con diámetro de 2,2 mm. Para cada tratamiento se usó un cuerpo de prueba nuevo con dos repeticiones para cada medida. Cada muestra fue llevada a una temperatura de austenización de 900°C a una velocidad de 20°C/s. El acero fue austenitizado a esta temperatura durante 120s y enfriado continuamente a diferentes velocidades, 40°C/s, 30°C/s, 20°C/s, 15°C/s, 10°C/s, 5°C/s, 3°C/s, 1°C/s, 0,5C°/s y 0,1°C/s.

La cuantificación de la austenita fue medida por saturación magnética (Js) en las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos. Cada muestra fue sometida a diferentes campos magnéticos (H) de intensidad variable (-15 kA/m e 15kA/m) (Fig. 1) por medio de un histeresígrafo con piezas polares [8], hasta ser saturada magnéticamente. Fueron hechas dos repeticiones de medidas para cada muestra. El valor de la saturación magnética en cada muestra indica el grado de participación de la austenita no trasformada en el acero micoaleado; de esta forma se podrá acompañar cuantitativamente la evolución de la austenita retenida para cada velocidad de enfriamiento. En este trabajo se usó un histeresígrafo IS-300 con electroimán e integradores digitales alimentado por un amplificador de trans-conductancia Valha Scientific 2555. Cada muestra fue posicionada y ajustada entre dos piezas polares del electroimán.



Fig. 1. Curva de histéresis obtenida para cada muestra de acero en estudio tratado térmicamente. Cada muestra fue sometida a diferentes amplitudes de intensidad de campo magnético (H) hasta ser saturada magnéticamente (J).

El objetivo fue medir la Js en cada muestra para definir la relación entre las fases ferromagnéticas y la austenita retenida no magnética. Esto permite construir la curva de saturación y la curva de fracción volumétrica de austenita retenida en función de la taza de enfriamiento. La fracción volumétrica de la austenita fue calculada a través de la Eq. (1) donde la máxima saturación magnética del acero microaleado (Jsat.Max.) fue 2,06T obtenida cuando el material es tratando a 400°C durante 1h [8], lo que indica que toda la austenita ha transformado.

$$\%\gamma = 100 \left(1 - J_{sat} / J_{sat.Max}\right) \tag{1}$$

RESULTADOS

Caracterización comparativa del MA como recibido

Para observar a evolución de la descomposición de la austenita retenida en la medida en que la velocidad de enfriamiento disminuir en el acero microaleado, fue necesario atacar las muestras con diferentes reactivos como Nital 3% y Klemm1. EL objetivo del Klemm1 es identificar el microconstituyente MA por MO que no es coloreado por el reactivo permaneciendo de color blanco. Para las observaciones por SEM fue necesario atacar con Nital 3 %.

La microestructura revelada por medio del reactivo Klemm1 en el acero sin tratamiento térmico esta formada por granos de diferentes colores donde el color blanco (Fig. 2) indica presencia de M (que no fue colorida por el reactivo) y esta localizada principalmente en los contornos de grano de la ferrita [7]. Los granos de color blanco corresponden también al micro constituyente MA [8]. En la figura 2(a) se observo que el MA esta localizado preferencialmente en los contornos de grano. También fueron identificadas algunas concentraciones de MA entre colonias de agregados eutetóides en la dirección de la laminación (Fig. 2b).



Fig. 2. Micrográfica del acero microaleado como recibido presentando MA de color blanco. El MA es indicado por medio de flechas. (a) MA distribuido en la matriz localizado preferencialmente en el contorno de grano y (b) MA en colonias de agregados eutetóides. Reactivo Klemm1. 1000X.

Las micrográficas obtenidas por SEM identificaron algunos granos finos de MA de color blanco que no fueron atacados por el reactivo Nital 3% formando picos en la superficie del material (señalados con setas en la figura 3) en acuerdo con la literatura [1]. EL MA localiza-se en los contornos de grano preferencialmente en las interfases de tres granos de forma triangular o alargada. Otros autores también identificaron pequeñas cantidades de MA [9] en aleaciones NbCrMo con 0,07% en peso de C y NbCrMo y ligas con 0,04% en peso de C.



Fig. 3. Microconstituyente MA de color blanco poco atacado por el reactivo Nital 3 % señalado por las flechas. (a) e (b) Microconstituyente MA localizado normalmente en los contornos de tres o más granos. Acero microaleado como recibido.

Fue feita una selección de área atacada con reactivo Klemm1 donde fue escogido un grano del microconstituyente MA de color blanco señalizado con una seta (Fig. 4a). La misma área seleccionada fue atacada con reactivo Nital 3 % y observada por MO y SEM. Se observo por MO que el mismo grano de MA ahora atacado con Nital, es menos atacado que la matriz, como es presentado en la figura 4b sen foco, hecho premeditadamente para resaltar su alto relieve. La misma área analizada por SEM (Fig. 4c) presenta el grano de MA ahora de color gris claro compacto en alto relieve contenido en una matriz más atacada.



Fig. 4. Análisis microestructural del Microconstituyente MA por MO y SEM en el acero como recibido. El MA es indicado por medio de flechas. (a) MA observado por M; reactivo Klemm1, (b) MA observado por MO; reactivo Nital 3%; (c)MA observad por SEM; reactivo Nital 3%.

Cuantificación de la Austenita Retenida por la técnica de Saturación Magnética.

A través de la aplicación de campos magnéticos de alta intensidad sobre las muestras es posible definir la relación entre las fases ferromagnéticas y austenita retenida que es no magnética. La saturación máxima en el acero es de 2,06 T cuando es revenido por una hora a 400°C [6]. La Saturación también fue realizada en el material sin tratamiento térmico y por medio de la Eq. (1) se detecto una cantidad de austenita retenida de 3,4 % [6]. Para las muestras tratadas térmicamente el efecto de las condiciones de enfriamiento en el microconstituyente MA y por consecuencia en la saturación magnética fueron medidas a través de la curva de histéresis en función del campo magnético. De esta forma fue posible trazar la curva de saturación en función de la tasa de enfriamiento (Fig. 5) donde la saturación (con desvío de +/- 0,002 entre as medidas con al misma muestra) diminuyó con el aumento de la tasa de enfriamiento. Calculando la cantidad de austenita retenida por medio de la Eq. (1) observamos que la cantidad de austenita aumenta proporcionalmente con la tasa de enfriamiento (Fig. 6).



Fig. 5. Efecto de la tasa de enfriamiento en la saturación magnética.

Las imágenes obtenidas por SEM con electrones secundarios a 6500X de aumento permitieron describir con mayor detalle la evolución del microconstituyente MA para las diferentes tasas de enfriamiento (Fig. 7). Para velocidades de enfriamiento entre 0,1°C/s y 0,5°C/s se observo una microestructura con matriz de ferrita poligonal con presencia de austenita retenida y/o MA en los contornos de grano (Fig. 7a), que se caracteriza por el color blanco en el SEM. Tasas de enfriamiento de 1°C/s formaron ferrita poligonal (Fig. 7b) y pequeños granos de micro constituyente MA. Para las tasas de enfriamiento de 3°C/s, 5°C/s y 7°C/s la microestructura es formada por una matriz de ferrita poligonal. La austenita retenida o MA de color blanco se localiza en los contornos de grano en forma de placas y pequeños granos (Fig.7c). Con el aumento de la tasa de enfriamiento para 7 incrementó la cantidad granos de color blanco de austenita y/o MA en los contornos de los granos de la ferrita poligonal y ferrita

poco poligonal con ligero refino de grano. Por primera vez el MA para esta velocidad de 7°C/s presenta forma de pequeñas placas dentro del grano de ferrita.



Fig. 6. Efecto de la tasa de enfriamiento en la cantidad de austenita retenida.

Análisis Microestrutural por SEM del MA en las muestras sometidas a diferentes Tasas de Enfriamiento.

Para tasas de enfriamiento de 10°C/s la austenita retenida y/o MA se encuentra en los contornos de grano y como finas placas en forma de aguja dentro de los granos de la matriz ferrítica (Fig. 7d y 8a). La matriz es formada por ferrita granular y en menor participación ferrita poco poligonal. Se encontró que para una velocidad de 15°C/s mayor cantidad de granos de MA o austenita retenida están distribuidos aleatoriamente en la matriz, constituida por ferrita granular. EL microconstituyente MA predomina en los contornos de grano, de la misma forma que para 10°C/s (Fig. 7e). La figura 8(b) muestra una pequeña placa de austenita retenida de 440 nm de ancho dentro de un grano de ferrita, posiblemente de austenita retenida conteniendo martensita (MA), que no transformo a esta velocidad. Ya para una tasa de 30°C/s y 40°C/s la cantidad de granos de MA y/o austenita retenida de diferente forma se encontraron localizados preferencialmente en los contornos de grano de la matriz ferrítica granular y dentro de los granos de la ferrita en forma de agujas finas (Fig. 7f y 8c). Para la máxima tasa de enfriamiento de 40°C/s, la matriz es formada por ferrita granular y poca participación de ferrita acicular.

Análisis Microestrutural por MO del MA en las muestras sometidas a diferentes Tasas de Enfriamiento.

Otro mecanismo para el análisis del MA es por MO haciendo uso del reactivo Klemm1 que revela el MA como zonas blancas no coloridas [7]. La figura 9 con aumentos de 500X y 1000X presenta la evolución del MA en la medida en que aumenta la velocidad de enfriamiento. Para las tasas de enfriamiento de 0,5°C/s y 1°C/s (Fig. 9a y 9b), la microestructura revela pocos granos de MA identificada como pequeños puntos blancos en los contornos de grano de la matriz ferrítica. Estas características del MA se conservan até una tasa de 5°C/s acompañada de un refino del grano de la matriz. La disminución del tiempo de enfriamiento con una velocidad de 7°C/s incremento considerablemente el número de granos de MA (Fig. 9c) debido a que los elementos de liga tienen menos tiempo para difundir quedando en la austenita. Se observó también en esta figura, algunas placas de color blanco de austenita retenida y/o MA en la matriz. Para tasas de enfriamiento de 10°C/s, 15°C/s y 20°C/s, se observaron granos blancos de MA más refinados y en forma de placa dispersos en la matriz (Fig. 9d). El MA esta localizado dentro de los granos de ferrita y en los contornos de grano de la matriz. En la medida en que aumenta la tasa de enfriamiento para 30°C/s los granos de MA se vuelven finos y de menor tamaño siendo difícil su observación por MO, (Fig. 9e). Ya para mayores velocidades de enfriamiento de 40°C/s, la austenita y/o MA no fue claramente observado en los limites de la MO por el mayor refino y su forma de aguja (Fig. 9f).

DISCUSIÓN

La microestructura de este tipo de acero microaleado en la literatura esta caracterizada [9, 10] como un acero formado por ferrita-bainita con microconstituyente MA. EL MA fue revelado por medio del reactivo Klemm1 que no colorea estas fases permaneciendo de color blanco (Fig. 2) en acuerdo con la literatura [7, 8]. El micro constituyente MA fue localizado preferencialmente en los contornos de grano y distribuido homogéneamente en la matriz ferrítica como resultado de la transformación austenítica, como es discutido por Pointner P. y Joeller. A. [6,

7]. La selección de área atacada con reactivo Klemm1 y Nital 3% y observada por MO y SEM presenta la siguiente discusión: se observo por MO que el grano de MA de color blanco atacado con Klemm1 (Fig. 4a), fue poco atacado con Nital en relación a la matriz, quedando en alto relevo (Fig. 4b). La misma área fue analizada por SEM (Fig. 4c) donde se observo con mayor detalle que el grano de MA de color gris claro esta poco atacado. Estas observaciones pueden concluir que el tipo de microestructura es MA por estar poco atacado, por presentar color blanco con el reactivo Klemm1 y por estar en pequeñas cantidades distribuidas en la matriz, de acuerdo con [7, 8].



Fig. 7. Caracterización microestrutural del MA durante la descomposición austenítica para diferentes velocidades de enfriamiento por SEM. El MA es indicado por medio de flechas.

A partir de esta discusión se pudo observar la evolución del micro constituyente MA durante el aumento de la tasa de enfriamiento (Fig. 8 e 9). Durante el aumento de la tasa de enfriamiento de $0,5^{\circ}$ C/s para 5°C/s, la austenita retenida y/o MA se va tornando más refinado en los contornos de los granos de la matriz ferrítica y en mayor cantidad. Para tasas entre 7°C/s y 30°C/s el MA presenta forma de pequeñas y finas placas de color blanco de difícil observación por MO debido a su rápida transformación. Para 40°C/s en los limites de la MO fue difícil observar el microconstituyente MA por el mayor refino del grano en forma finas agujas. El aumento del contenido del MA con el incremento de la tasa de enfriamiento es debido al menor tiempo que tiene el C para difundir de la austenita y a elementos como el Mo, Nb y V que atrasan la difusión del C [1].



(a) 10°C/s. Austenita retenida y MA.



Act, Spott Hagin, Det WD, 40%



MA. placa. Fig. 8. Caracterización del MA (flechas de color naranja) con mayores aumentos para diferentes tasas de enfriamiento. Austenita retenida en forma de placa (señaladas con flechas de color amarillo). SEM.



(a) 0,5 °C/s.

(b) 1.0 °C/s

(c) 7.0 °C/s





Fig. 9. Evolución del microconstituyente MA con reactivo Klemm1 para diferentes velocidades de enfriamiento. El MA es representado por los granos de color blanco en el acero microaleado y son señalados por las flechas. 1000X.

Teniendo definido la caracterización del microconstituyente MA y con ayuda del SEM, fue analizada la microestructura con mayores aumentos observando el mismo comportamiento morfológico del microconstituyente. El MA aumenta con el incremento de la tasa de enfriamiento quedando refinado y disperso en la matriz en forma de finos granos, placas y agujas.

Las muestras tratadas térmicamente a diferentes tasas de enfriamiento cuando sometidas a diversas amplitudes de intensidad de campo magnético (J), presentaron disminución en la Jsat. en la medida que aumentaba a velocidad enfriamiento. La Jsat.Max. de 2,06 T generada por la transformación de la austenita retenida fue obtenida en el acero cuando fue sometido a un tratamiento térmico de revenido por 1h a 400°C [6]. Con la relación de la Jsat de las muestras sometidas a enfriamientos controlados y de la Jsat.Max. del acero [6], se logro detectar e inferir el cambio en las cantidades de austenita retenida. El aumento en la cantidad de austenita retenida en la medida en que se incrementa la tasa de enfriamiento es debido al menor tiempo disponible para difundir el C de la austenita además de atrasar su difusión elementos de liga como el Mo, Nb y V. Los ensayos no destructivos por saturación magnética tienen una alta precisión en sus medidas y pueden ser de gran interés para evaluar la microestructura de la chapa y del tubo soldado bien como determinar su participación en las propiedades mecánicas [3, 4, 5].

CONCLUSIONES

Fue posible identificar la variación en las cantidades de austenita retenida del microconstituyente MA en función de la tasa de enfriamiento usando la técnica de Saturación Magnética. Aumentos en la tasa de enfriamiento registraron reducción en la saturación magnética lo que indicó una elevación de la fracción volumétrica de austenita retenida.

Los ensayos no destructivos por saturación magnética tienen una alta precisión en sus medidas y pueden ser de gran interés para evaluar la microestructura del acero.

La cantidad de microconstituyente MA y sus características morfológicas dependen de la velocidad de enfriamiento durante el ciclo térmico. Para tasas menores que 7°C/s el micro constituyente MA (granos de color blanco luminoso en el SEM) se localiza en los contornos de granos de la ferrita. Para tasas de enfriamiento mayores que 5°C/s algunos granos de austenita y MA tienden a adoptar forma de aguja dentro de los granos de ferrita y como pequeños granos en los contornos de grano. La austenita retenida frecuentemente presenta morfología similar a las maclas de recocido de los antiguos granos austeníticos.

Se puede afirmar que la cantidad de microconstituyente MA y sus características morfológicas dependen de la velocidad de enfriamiento durante el ciclo térmico.

La comparación hecha del microconstituyente MA en una misma área por MO y SEM con diferentes reactivos logro tener mayor coherencia en la identificación y descripción del MA.

REFERENCIAS

- BOTT I. De S. High Grade Steel Development. Materials Science Forum, Switzerland. V. 426 432. p.p. 1463 –1468. 2003.
- BUSH, M.Y., KELLY, P.M. Strengthening Mechanisms in Bainitic Steels. Acta Metallurgica, 19:12, p. 1363-1371, December 1971.
- 3. MAOYUAN, M., WEI, S., HUIZHI, X. Bauschinger Effect and Yield Ratio of the M.A. Structure. In: 3rd International Conference on HSLA Steels, Beijing: The Chinese Society for Metals, vol. 1, p. 286-294, 1995.
- BATISTA, G.Z., SOUZA, L.F.G., BOTT, I.S., RIOS, P.R. Effect of MA Constituent on Mechanical Properties of aNb-Cr/Nb-Cr-Mo API X-80 Steel. In: *International Conference on Thermomechanical Processing: Mechanics, Microstructure and Control*, Sheffield: The University of Sheffield, p. 240-244, 2002.
- CHUNMING, W., XINGFANG, W., JIE, L., NING'AN, X. Transmission Electron Microscopy of Martensite/Austenite Islands in Pipeline Steel X70. *Materials Science and Engineering A*, 438-440, p. 267-271, 2006.
- POINTNER P. y JOELLER. A. Auftrreten einer "Quasizwischenstufe" in Mn Si legierten Staehlen. (Aparecimento de Pseudo – bainita em aços ligados ao Mn – Si. Radix – Rundschau, Heft 4, p.p. 828-842. 1976.
- SANT'ANNA P. C. Influência de tratamentos térmicos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Teses de Doutorado. 2006.
- RAMON V. MARTIN; FERNANDO JG LANDGRAF; GOLDENSTEIN HELIO; MARIO G. RAMIREZ; ANA C.P. RODRIGUES; ANTONIO A. GORNI. Caracterização Magnética do Aço X80 para Gasoduto. Rio Pipeline 2007. Rio de Janeiro, Brasil.

- 9. BATISTA G. Z.; GUIMARÂES L.; I. DE SOUZA; RIOS P. R. Estudo da correlação Microestructura Propriedades Mecânicas de Acero da classe API X80. 58° Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro. 2003. p. 2.
- 10. CIZEK, P.; WYNNE B.; HODGSON P.; MUDDLE, B. Effect of simulated thermomechanical processing on the transformation characteristics and microstructure of an X80 pipeline steel, The 1st International Conference on Super-High Strength Steels, Associazione Italiana di Metallurgia, Italy. 2005.

NOMENCLATURA

- MA Microconstituyente Martensita/Austenita
- SEM Microscopia Electrónica de barrido

MO Microscopia ÓpticaJsat.Max. Máxima Saturación Magnética del Material