

MICROSTRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF API 5L X-52 PIPELINE STEEL SAMPLES

Zambrano-Rengel G.E.^{*a,b}, Acosta D.R.^b

^a Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química; 01000 México D.F.

^b Universidad Nacional Autónoma de México. IFUNAM, Departamento de Materia Condensada, A.P. 20-364; 01000 México D.F.

*Corresponding author, E-mail: grizambra@gmail.com, griza@yahoo.com
Phone: +52 55 56225117, Fax Phone: +52 55 56225011

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Diciembre 2009.
Publicado: Enero 2010.

ABSTRACT

The microstructure of API 5L X-52 commercial steel pipeline samples was studied and characterized using Optical Microscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD). The Particle Induced X-ray Emission technique (PIXE) and Spark Atomic Emission Spectroscopy (AES) were used to determine the elementary analysis of the metal. The comparison between XRD and SEM results showed the ferrous as main phase in the ferritic pearlitic microstructure of API 5L X-52 steel samples. Molybdenum carbides precipitates were identified at nanometric level since the point of view crystallographic.

Keywords: API Steel, Microstructure, SEM, TEM, HRTEM

MICROESTRUCTURA Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE TUBERÍA DE ACERO API 5L X-52

RESUMEN

La microestructura de muestras de acero comercial API L X-52 utilizado para la construcción de tuberías de transporte de hidrocarburos fue estudiada y caracterizada a través de las técnicas de Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X (XRD). Las técnicas de Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE) y Espectroscopía de Emisión Atómica por chispa fueron empleadas para determinar la composición química del metal de estudio. Una comparación de XRD y SEM muestran que la fase ferrítica es predominante en la microestructura ferrítica perlítica del acero API 5L X-52. Precipitados de carburo de molibdeno fueron identificados cristalográficamente a nivel nanométrico en la microestructura.

Palabras clave: Aceros API, Microestructura, SEM, TEM, HRTEM

INTRODUCCIÓN

La microestructura de los aceros de tuberías es un aspecto importante que se requiere para la comprensión de la resistencia a la corrosión. El material estudiado fue el acero comercial API 5L X-52 utilizado para la construcción de tuberías de producción y transporte de hidrocarburos. Este tipo de acero es laminado en caliente y tiene una estructura cristalina austenítica y luego es sometido a un enfriamiento relativamente rápido [1]. Durante el proceso de enfriamiento, la austenita (γ) se transforma parcialmente en ferrita proeutectoide (α), mientras que la austenita remanente origina una fase de perlita microestructural formada a su vez por ferrita proeutectoide y cementita [2,3].

La microestructura de API 5L X-52 fue estudiada y caracterizada mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) [4], Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD). Las técnicas de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y Espectroscopía de Emisión Atómica por Chispa (AES) se utilizaron para determinar el análisis químico elemental del metal. El estudio muestra que la fase ferrítica es predominante en la microestructura ferrítica-perlítica del acero. Precipitados de carburo de molibdeno fueron

identificados cristalográficamente a nivel nanométrico en la microestructura a través de la técnica de HRTEM.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron maquinadas láminas de acero API 5L X52 de 2 cm² a partir de trozos de tubería original utilizada para el transporte de hidrocarburos.

Las técnicas de AES y PIXE fueron aplicadas para determinar la composición química del metal de estudio. Posteriormente fueron empleadas las técnicas OM, SEM, XRD, TEM y HRTEM con la finalidad de realizar la caracterización microestructural y cristalográfica del las muestras del acero de estudio.

Se realizó un protocolo de preparación de muestras metalográficas siguiendo las recomendaciones de las Normas ASTM E3-01, “Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens” [5] y ASTM E3-95, “Preparation of Metallographic Specimens” [6] antes de la aplicación de SEM y OM.

Se aplicaron técnicas mecánicas de desbaste y pulido metalográfico a muestras del acero de estudio hasta que se obtuvo una lámina metálica del espesor aproximado de 0.10 μm. Posteriormente las láminas metálicas fueron sometidas a un proceso de pulido y ataque electrolítico automático conocido como “jet polishing method” como parte del proceso de obtención de muestras adecuadas para la observación en microscopios de transmisión. Posteriormente las muestras fueron lavadas con etanol anhidro por triplicado antes de ser secadas y cortadas. Finalmente, se realizó la observación en el microscopio electrónico de transmisión convencional y de alta resolución.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El API 5L-X52 comúnmente usado para la construcción de tuberías de transporte empleadas en la industria petrolera es un acero microaleado de alta resistencia ante elevadas temperaturas y corrosión, con excelente soldabilidad y ductilidad [7].

El espectro PIXE fue obtenido por el bombardeo de la muestra con 3 MeV de protones (Figura 1) con la finalidad de identificar elementos o las trazas de los

mismos que se encuentran presentes en la matriz del hierro de las muestras del acero. El resultado fue un espectro con una serie de picos que corresponden a la K_α de los elementos que se encuentran presentes en la muestra: Si, Mo, P, V, Cr, Ni y Fe. Cada elemento posee una energía característica por lo cual cada pico aparece en una región específica del mismo. Se calcularon los rayos X producidos por las líneas de emisión de los elementos presentes en la muestra mediante el número de integración de cuentas bajo los picos, estimando el fondo y calculando el ancho de cada uno de los picos. Se leyó el número de fotones o de rayos X emitidos por los elementos y se obtuvo el espectro [8]. El método PIXE es muy sensible pero limitado para los elementos que poseen bajo número atómico debido a que la baja fluorescencia de los rayos X emitidos es fuertemente atenuada por el borde de absorción K de los elementos con mayor número atómico [9]. Se procedió entonces a aplicar AES como método alternativo para la medición de todos los elementos presentes en la muestra.

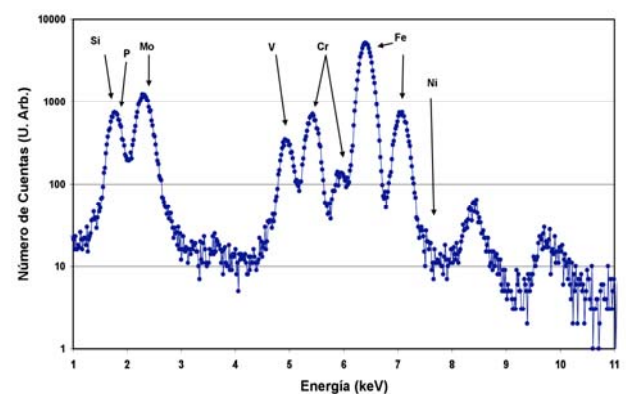


Fig. 1. Espectro de PIXE obtenido para el acero API 5L X-52

La tabla 1 muestra el análisis químico del acero API 5LX-52 determinada por AES. El contenido de carbono es de 0.08% wt.

Tabla 1. Composición química del acero API 5L X-52 obtenida por espectroscopia de emisión atómica por chispa, AES (% wt.)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.080	0.248	1.097	0.002	0.004	0.017	0.031	0.020
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0.038	0.040	0.051	0.005	0.041	0.004	0.019	98.300

Caracterización Microestructural

La figura 2 (a) y (b) muestran micrografías obtenidas con OM a una amplificación de 200X y 1000X respectivamente en donde se observa la microestructura original de las muestras de acero estudiadas. Están presentes una fase sólida y una morfología bifásica: una zona bandeada de granos de ferrita proeutectoide (fase α) en color claro y bandas de perlita en color oscuro [2]. La perlita se origina microestructuralmente debido a la baja solubilidad del C en la fase α y al lento enfriamiento del acero original, proceso en el cual parte de esta austenita (γ) se transforma en ferrita proeutectoide (fase α) y el remanente se transforma en capas alternadas lamelares de ferrita perlítica y cementita (Fe_3C) [1].

Las figuras 3 (a) y (b) muestran la imagen de la microestructura de la superficie del acero API 5L X-52 obtenidas con SEM a una amplificación de 200X y 1000X respectivamente. La superficie del acero está delimitada por los granos de cristales perfectamente definidos de ferrita proeutectoide y la mezcla de perlita. Esta última fase se presenta en estructuras bandeadas, así como en colonias aisladas y colonias interconectadas entre sí, alargadas en dirección del laminado del acero.

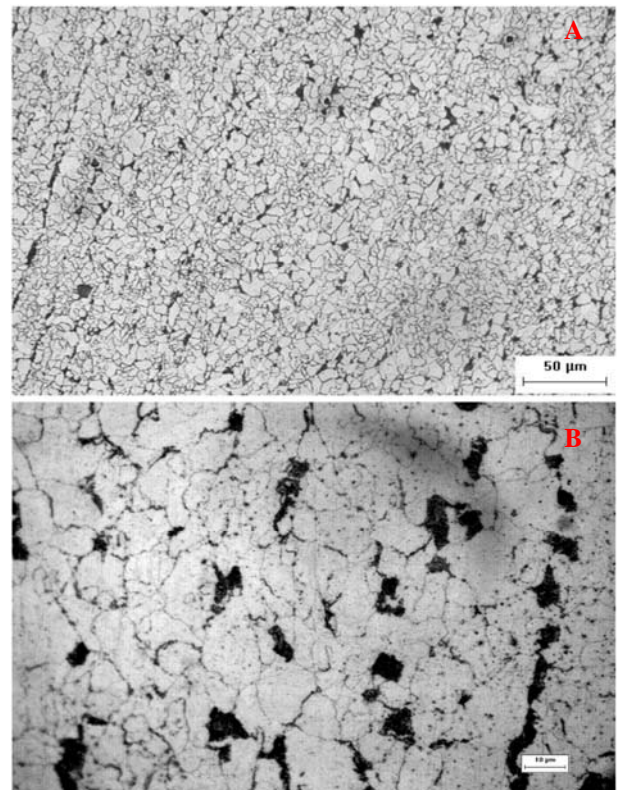


Fig. 2 (a) y (b). Micrografías ópticas de la microestructura del acero API 5LX-52 a una amplificación de 200X y 1000X

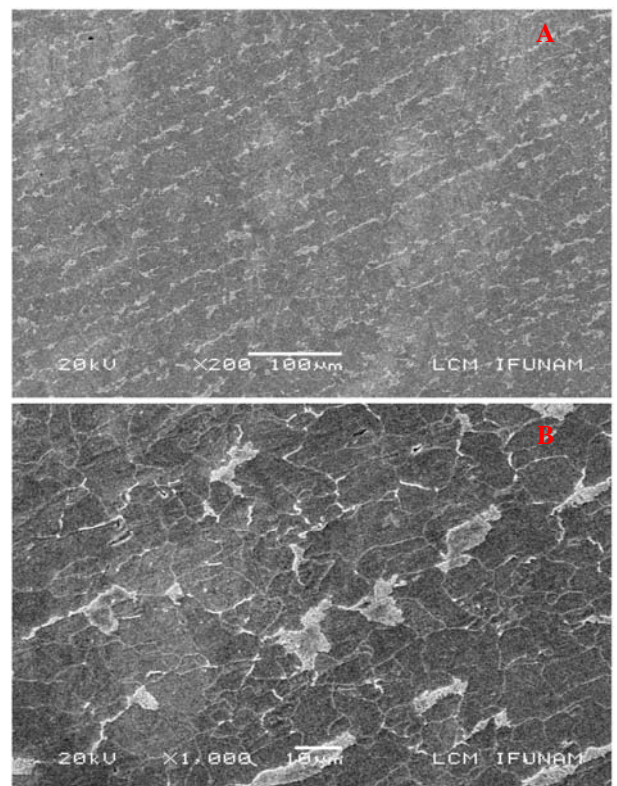


Fig. 3. (a) y (b). Micrografías de barrido de la microestructura ferrítica/perlítica del acero API 5LX-52 a una amplificación de 200X y 1000X

La figura 4 muestra a una magnificación de 4500X de la forma del grano de ferrita proeutectoide irregular. El límite de grano es casi en su totalidad curvo. Se observan dos granos perlíticos interconectados y con diámetro aproximado de 10 μm , con diferente orientación y también con diferencias en los mecanismos de nucleación de las finas capas alternadas de ferrita y cementita [1,10-11]. El grano perlítico de la derecha presenta un mecanismo de nucleación tradicional mientras que el grano perlítico de la izquierda presenta un mecanismo de nucleación múltiple.

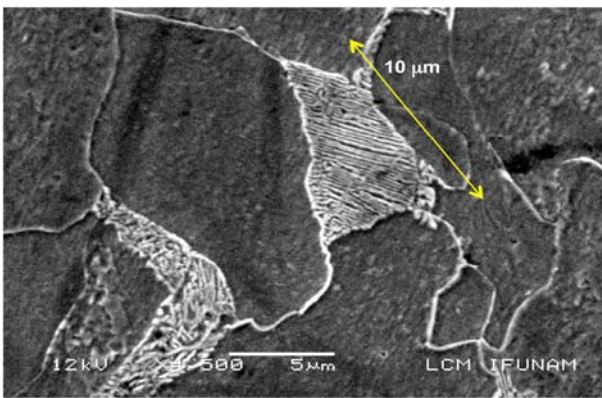


Fig. 4. Micrografía de barrido del acero API 5LX-52 a una amplificación de 4500X.

Se realizó un estudio de granulometría con la finalidad de obtener una distribución del tamaño del grano perlítico y el porcentaje de la fase en el material metálico basado totalmente en mediciones geométricas e independientes de cualquier otra consideración concerniente al acero microaleado. La figura 5 muestra el perfil del tamaño del grano perlítico. El diámetro del tamaño de grano perlítico varía de 1.7 μm a 35 μm . En algunos casos el diámetro consiste en el promedio de dos granos cuando están interconectados. El porcentaje de la fase ferrítica es de 76 % mientras que el porcentaje de la fase perlítica es de 24 % aproximadamente según el análisis geométrico de la imagen.

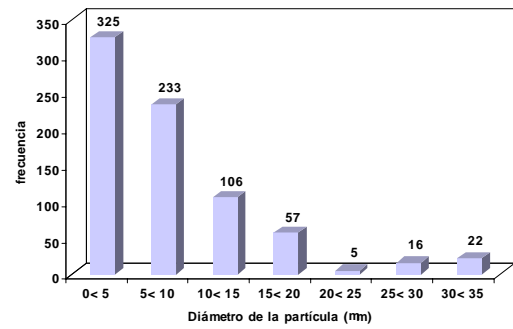


Fig. 5. Distribución del tamaño de grano de la fase perlítica

Caracterización Cristalográfica

La figura 6 muestra el espectro XRD de la muestra del acero de estudio. Los picos representan los planos cristalinos (110), (200), (211) y (220) que corresponden a los valores de los índices de Miller de la fase α del hierro sin hacer diferencia entre las dos fases presentes en el acero, probablemente a la diferencia en fracción volumétrica de la fase. La estructura cristalina del mismo es BCC y con un valor de parámetro de red igual a 2.8684 Å.

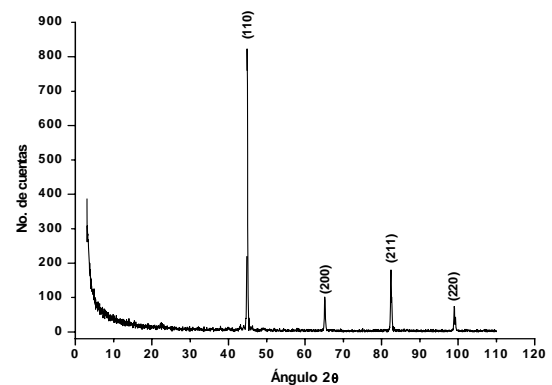


Fig. 6. Difractograma de difracción de rayos X, XRD, correspondiente a la fase α del hierro del acero API 5LX-52

La figura 7 muestra el patrón de difracción de área selecta (SAED) del acero API 5L X52 obtenido a través TEM, característico de un monocristal [12] a pesar de que el acero es una aleación microaleada. La muestra de acero produjo un patrón de difracción y

luego se obtuvo la versión digital del mismo, similar al obtenido por TEM pero generado en la mitad de la imagen SAED. La imagen obtenida fue trabajada con ayuda del programa “*Process Diffraction Program Labar-2000*”, ejecutado bajo el sistema operativo Windows [13]. El mismo consistió en el trazado de anillos concéntricos digitales con respecto al punto central y cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del acero, identificándose la posición de los mismos y la orientación de estos en el espacio. El resultado obtenido corresponde igualmente a la fase α del hierro cuya indexación corresponde a los planos (110), (200), (211) y (220), de celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y parámetro de red igual a 2.8684 Å. A partir del anterior patrón de difracción, se generó una imagen de campo claro a través del haz transmitido principal de electrones en uno de los puntos del patrón (Figura 8). Puede observarse la presencia de estructuras ó posibles precipitados que surgen como producto de la fabricación del acero [14] de diferentes dimensiones.

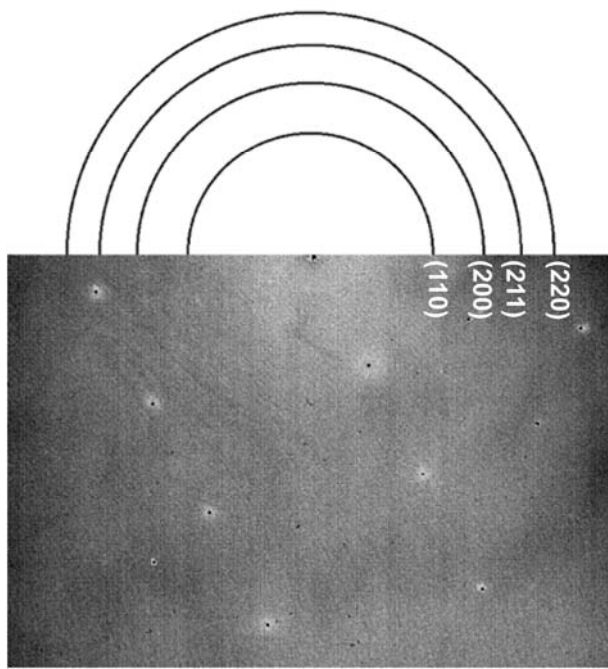


Fig. 7. Patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) del acero API 5LX-52

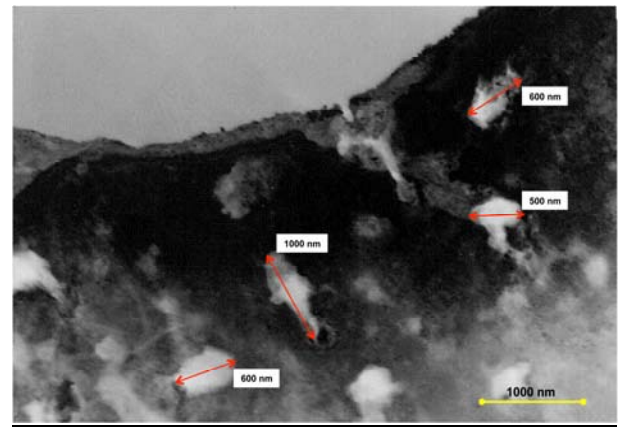


Fig. 8. Imagen de campo claro del acero API 5L X-52 con probables precipitados presentes en el mismo, a una ampliación de 16000 X

El análisis de la imagen SAED no confirma de ninguna manera la identidad de estas partículas, ni describe el fenómeno de precipitación de las mismas. El proceso y el comportamiento de precipitación, especialmente de un carburo en un acero microaleado es complicado, e incluso es probable la formación de compuestos mixtos de diferentes elementos, según la termodinámica y forma en que fue obtenido el acero original.

En la tabla 2 de los Anexos se observa un resumen de los datos cristalográficos obtenidos a través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, correspondientes a la fase α del hierro.

La figura 9-a muestra una imagen de alta resolución del acero API 5L X-52 en donde se ve una proyección de la estructura cristalina del material. La imagen fue trabajada con ayuda del programa *Digital Micrograph™ Gatan Software*, a través del cual se seleccionó una zona de estudio en la muestra [4,15]. Se obtuvo la transformada de Fourier (FTT) y posteriormente las distancias entre los planos interatómicos en la zona elegida, realizándose la indexación correspondiente. Cabe indicar que en la FTT (Figura 9b) se observan dos reflexiones que corresponden a Moarés indicados como “A” y “B”. La única reflexión determinada de la red cristalina es de $d_{hkl}=2.022$ Å, probablemente perteneciente a la fase α del acero y cuya indexación correspondería entonces al plano (1 1 0) de los datos cristalográficos. Es importante destacar que con sólo una distancia

interplanar no es posible identificar la fase cristalina. En la figura 9c se muestra la transformada inversa de Fourier (IFT) de la zona indicada en la figura 9a.

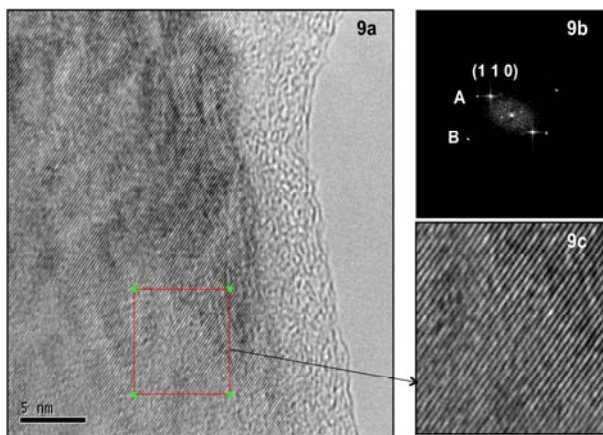


Fig. 9. Imagen de HRTEM del acero API 5LX-52 (9a), correspondiente a la fase α -Fe, 600000 X. Transformada de Fourier (FFT) (9b) y su inversa (IFT) (9c)

Un acero microaleado como el API 5L X-52 contiene varios elementos aleantes los cuales pueden formar varios tipos de precipitados, siendo el molibdeno, el titanio, el vanadio y el niobio los elementos con mas afinidad para formarlos [14]. Los aceros para construcción de tuberías como el metal de estudio pueden contener carburos y/o precipitados complejos de titanio y molibdeno, y por último de vanadio y niobio en la fase ferrítica. La presencia de estos elementos aleantes hace que el proceso de precipitación sea muy complejo.

La figura 10 muestra una imagen de HRTEM de otra zona de la muestra de estudio en donde se identificaron tres pequeños precipitados redondeados de aproximadamente 5 nm de diámetro, localizados en la matriz ferrítica. Se determinó el FTT (10b) para cada uno de ellos y su IFT (10c). Las distancias interatómicas corresponden a la probable presencia de tres pequeños precipitados de carburo de molibdeno, Mo_2C , con celda unitaria ortorrómbica y parámetros de red: $a=6.022 \text{ \AA}$, $b=4.725 \text{ \AA}$ y $c=5.195 \text{ \AA}$ según el PDF No. 77-0720. La indexación corresponde a los planos (201), (121) y (202). La presencia de estas partículas se debe probablemente a la baja velocidad de enfriamiento del acero original [14].

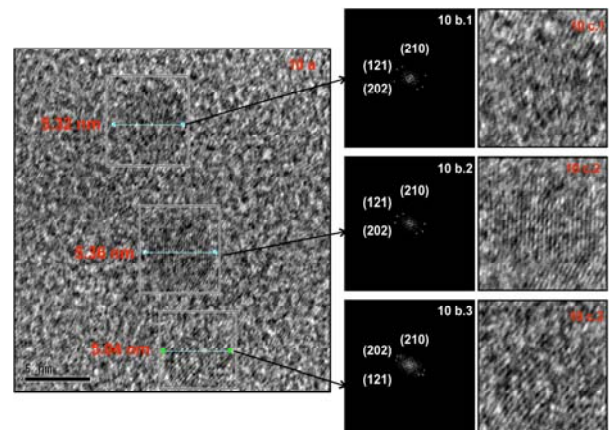


Fig. 10. Imagen de HRTEM (10a) correspondiente a los precipitados de Mo_2C , 600000 X. Transformada de Fourier (FFT) (10b) y su inversa (IFT) (10c)

La Figura 11 muestra una imagen de alta resolución de otra zona de la muestra en donde se identifican un precipitado más grande, poliédrico de aproximadamente 18 nm de diámetro y localizado igualmente en la matriz ferrítica. A través del FTT de la zona marcada, se determinó que las distancias interatómicas corresponden igualmente a la probable presencia de un precipitado de carburo de molibdeno (Mo_2C) [16] con celda unitaria ortorrómbica y parámetros de red: $a=6.022 \text{ \AA}$, $b=4.725 \text{ \AA}$ y $c=5.195 \text{ \AA}$ según el PDF No. 77-0720. La indexación corresponde a los planos (112), (220), (121) y (020) respectivamente.

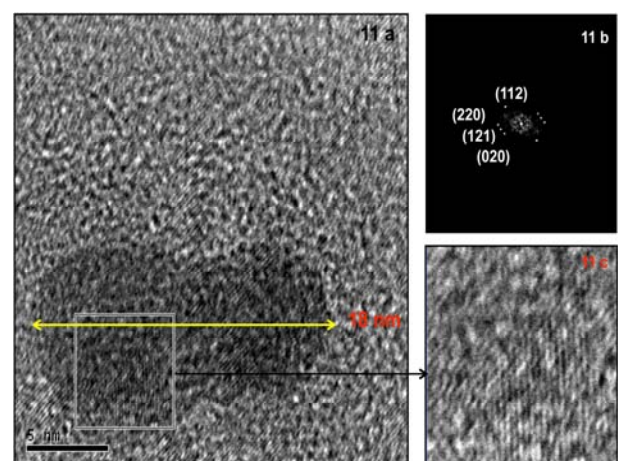


Fig. 11. Imagen de HRTEM (a) correspondiente a un precipitado de Mo_2C , 600000 X. Transformada de Fourier (FFT) (b) y su inversa (IFT) (c)

En la tabla 3 de los Anexos se observa un resumen de los datos cristalográficos obtenidos a través HRTEM, correspondientes a la fase α -Fe y de los precipitados identificados por la técnica.

CONCLUSIONES

Los estudios de caracterización realizados por OM y SEM muestran la presencia de una microestructura ferrítica-perlítica característica en el acero API 5L X-52 en la cual la fase ferrítica predomina en un 76%.

La técnica de TEM aplicada a las muestras de acero microaleado dan como resultado un patrón de difracción de área selecta (SAED) característico correspondiente a la fase α del hierro.

Estudios de HRTEM en el acero API 5L X-52 revelan la presencia de precipitados de carburo de molibdeno, Mo_2C , formados en la fase ferrítica del mismo, los cuales no fueron detectados por XRD y TEM debido a su pequeña fracción volumétrica.

AGRADECIMIENTOS

Griselda Elena Zambrano Rengel agradece el apoyo otorgado por la UNAM y a la DGEP-DGAPA por el financiamiento de sus estudios doctorales. Igualmente quiere agradecer al IFUNAM en cuyas instalaciones se llevó a cabo el proyecto. Agradecimientos muy especiales para la Dra. Mónica Galicia García del Instituto Mexicano del Petróleo por su colaboración en el proyecto, al Dr. Javier Miranda Martín del Campo por su importante colaboración en las pruebas de PIXE, al Dr. Jesús Arenas Alatorre por su gran ayuda en las pruebas de TEM y HRTEM, igualmente al M.Sc Roberto Hernández Reyes por su invaluable colaboración en las pruebas de SEM y al M.Sc Manuel Aguilar Franco por su ayuda para las pruebas de XRD. A todos muchas gracias.

REFERENCIAS

[1] J.Q Wang, A. Atrens, D. R Cousins, N. Kinaev. (1999) "Microstructure of X52 and X65 Pipeline Steels". *J. Mater. Sci.* 34: 1721–1728.

- [2] J. Sojka, M. Jérôme, M. Sozanska, P. Vánová, L. Rytirová, P. Jonsta. (2008) "Role of Microstructure and Testing Conditions in Sulphide Stress Cracking of X52 and X60 API Steels". *Mater. Sci. Eng. A*:237–243.
- [3] J.Q Wang, A. Atrens, D. R Cousins. (1999) "Boundary Characterization of X65 Pipeline Steel Using Analytical Electron Microscopy". *J. Mater. Sci.* 34:1711-1719.
- [4] D.R.G. Mitchell, B. Schaffer. (2005) "Scripting-Customized Microscopy Tools for Digital Micrograph™". *Ultramicroscopy.* 103:319–332.
- [5] ASTM E3-01. "Standard Guide for Preparation Metallographic Specimens". Annual Book of Standards Volume: 03.01, ASTM International.
- [6] ASTM E3-95. "Preparation of Metallographic Specimens". Annual Book of Standards. ASTM International.
- [7] W.B Lee, S.G Hong, C.G Park, S.H Park. (2002) "Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-Rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo". *Metall. Mater. Trans. A.* 33:1689-1698.
- [8] I.V. Popescu, A. Ene, C. Stih, A. Bancuta, G. Dima, T. Badica, V. Ghisa. (2007) "Analytical Applications of Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE)". Sixth International Conference of the Balkan Physical. American Institute of Physics.
- [9] A. Ene, I.V. Popescu, T. Badica. (2007) "Multi-elemental Analysis Of Steel By Combined Nuclear Techniques". Sixth International Conference of the Balkan Physica. American Institute of Physics.
- [10] J.Q Wang, A. Atrens, D. R Cousins, C. Nockolds, S. Bulcock. (1999) "Boundary Characterization of

X65 Pipeline Steel Using Analytical Electron Microscopy”. *J. Mater. Sci.* 34:1711-1719.

- [11] M. Militzer, R. Pando, E.B Halbolt. (1996) “Ferrite Nucleation and Growth During Continuous Cooling”. *Metall. Mater. Trans. A.* 27:1547-1556.
- [12] D.B Williams, C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science: 4 Volume Set.* Plenum Publisher Corporation, New York, 1996.
- [13] J.L. Lábár. (2000) “Process Diffraction: A Computer Program to Process Electron Diffraction Patterns from Polycrystalline or Amorphous Samples”. *EUREM 12.* 3:379-380.
- [14] I. Olivares; M. Alanis, R. Mendoza, B. Campillo, J.A Juarez-Islas. (2008). “Development of Microalloyed Steel for Pipeline Applications”. *Ironmaking Steelmaking.* 35: 452-457.
- [15] Y.M Kim, J.M Jeong, J.G Kim, Y.J Kim, Y.S Lim. (2006) “Image Processing of Atomic Resolution Transmission Electron Microscope Images”. *J. Korean Phys. Soc.* 48:2: 250–255.
- [16] S.K. Mishra (Pathak), S. Das, S. Ranganathan (2002) “Precipitation in High Strength Low Alloy (HSLA) Steel: a TEM Study”. *Mat. Sci. Eng. A:* 323:285–292.

ANEXOS

Tabla 2. Datos cristalográficos obtenidos a través de TEM correspondientes a la fase α del hierro

SAED	$d_{hkl}(\text{Å})$	(hkl)	θ	celda	Parámetro de red (Å)	PDF
figura 7	2.022	(1 1 0)	22.393	BCC	2.8684	06-0696
	1.430	(2 0 0)	32.593			
	1.167	(2 1 1)	41.305			
	1.011	(2 2 0)	49.634			

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos a través de TEM correspondientes a la fase α del hierro

SAED	$d(\text{Å})$	(hkl)	θ	celda	Parámetro de red (Å)	PDF
α -Fe figura 9	2.030	(1 1 0)	22.30	BCC	2.866	06-0696
Mo ₂ C 1 figura 10	2.490	(2 1 0)	18.02	ortorrómbica	a=6.022 b=4.725 c=5.195	77-0720
	2.051	(1 2 1)	22.06			
	1.976	(2 0 2)	22.94			
Mo ₂ C 2 figura 10	2.551	(2 1 0)	17.58			
	2.022	(1 2 1)	22.39			
	1.966	(2 0 2)	23.07			
Mo ₂ C 3 figura 10	2.518	(2 1 0)	17.81			
	2.057	(1 2 1)	21.99			
	1.961	(2 0 2)	23.13			
Mo ₂ C figura 11	2.123	(1 1 2)	21.27			
	1.903	(2 2 0)	23.88			
	2.033	(1 2 1)	22.27			
	2.367	(0 2 0)	19.00			