

**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE TIN EN LA MICROESTRUCTURA DEL  
ACERO API 5L X65 UNIDO MEDIANTE EL PROCESO DE SOLDADURA POR  
ARCO SUMERGIDO (SAW)**

**POR**

**NORMA VIRIDIANA GARCÍA CUSTODIO**

**TESIS**

**MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON ESPECIALIDAD EN  
SISTEMAS DE MANUFACTURA AVANZADA**

**SALTILLO, COAHUILA.**

**Octubre 2013**

*Efecto de Nanopartículas de TiN en la microestructura del Acero API 5L X65,  
Unido Mediante el Proceso de Soldadura Por arco Sumergido (SAW)*

*Por*

*Norma Viridiana García Custodio*

*Tesis*

***Presentada al Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología***

***Sede***

***Corporación Mexicana de Investigación en Materiales***

*Como requisito parcial para obtener el Grado Académico de*

*Maestría en Ciencia y Tecnología*

***Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada***

***Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología COMIMSA/CONACYT***

*Saltillo, Coahuila a Octubre 2013*

**Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A de C.V**

**Gerencia de Desarrollo Humano**

**División de Estudios de Posgrado**

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis **“EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE TiN EN LA MICROESTRUCTURA DEL ACERO API 5L X65 UNIDO MEDIANTE EL PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO (SAW)”**, realizada por el alumno **NORMA VIRIDIANA GARCÍA CUSTODIO** matrícula **1106MA1071** sea aceptada para su defensa como **Maestra en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada**.

El Comité Tutorial

---

**Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés**

Tutor Académico

---

**Ing. Eduardo Frías Treviño**

Tutor en Planta

---

**Dr. Héctor Manuel Hernández García**

Asesor

---

**Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés**

Vo. Bo

Coordinación General de Estudios de Posgrado

COMIMSA

**Corporación Mexicana de Investigación en Materiales**

**Gerencia de Desarrollo Humano**

**División de Estudios de Posgrado**

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno, **NORMA VIRIDIANA GARCÍA CUSTODIO** una vez leída y revisada la tesis titulada “**EFFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE TiN EN LA MICROESTRUCTURA DEL ACERO API 5L X65 UNIDO MEDIANTE EL PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO (SAW)**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de **Maestra en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los (días) del mes de (mes) del año 2013.

---

**Dr. Jorge Delgado Guirao**

Presidente

---

**Dra. Rita Muñoz Arroyo**

Secretario

---

**Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés**

Vocal

# **AGRADECIMIENTOS**

# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....   | 1  |
| RESUMEN .....   | 2  |
| ABSTRACT .....  | 3  |
| CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....   | 4  |
| 1.1. ANTECEDENTES .....   | 4  |
| 1.2. JUSTIFICACIÓN .....  | 5  |
| 1.3. HIPÓTESIS .....  | 6  |
| 1.4. OBJETIVOS .....  | 6  |
| 1.4.1. OBJETIVO GENERAL.....  | 6  |
| 1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 6  |
| 1.5. IMPACTOS ESPERADOS .....   | 7  |
| 1.5.1. AMBIENTAL .....  | 7  |
| CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO .....   | 8  |
| 2.1. ACEROS PARA TUBERÍA.....   | 8  |
| 2.1.1. PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO SAW (SUBMERGED ARC WELDING)..... | 9  |
| 2.1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO .....  | 10 |
| 2.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA TUBERÍA.....                                  | 11 |
| 2.3. TEORÍA DE NUCELACIÓN .....   | 13 |
| 2.3.1. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EN LA ESTRUCTURA DEL GRANO.....    | 15 |
| 2.3.2. MECANISMOS DE NUCLEACIÓN EN EL METAL DE SOLDADURA.....                   | 17 |

|   |    |
|---|----|
| 2.3.3. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EN LA NULCEACIÓN HETEROGÉNEA..... | 22 |
| 2.3.4. CONTROL EN LA ESTRUCTURA DEL GRANO .....                                 | 25 |
| 2.4. NANOPARTÍCULAS.....  | 27 |
| 2.4.1. INTRODUCCIÓN.....  | 27 |
| 2.4.2. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS .....                      | 28 |
| 2.4.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO .....  | 28 |
| 2.5. MATERIALES NANOCRISTALINOS .....   | 30 |
| 2.5.1. ESTRUCTURA.....  | 30 |
| 2.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS               | 31 |
| 2.5.3. ESTABILIDAD TÉRMICA.....   | 32 |
| 2.6. RELACION HALL-PETCH.....   | 34 |
| CAPÍTULO III ESTADO DEL ARTE .....  | 36 |
| 3.1. INLUENCIA DEL TITANIO EN LA MICROESTRUCTURA DEL METAL DE SOLDADURA .....   | 36 |
| 3.2. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN SOLDADURA LÁSER .....                      | 38 |
| CAPÍTULO IV EXPERIMENTACIÓN.....  | 40 |
| 4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....  | 40 |
| 4.2. MATERIALES Y EQUIPO .....  | 42 |
| 4.3. PARÁMETROS DE SOLDADURA POR SAW.....                                       | 42 |
| 4.4. IMPREGNACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE .....                    | 43 |
| 4.5. PREPARACIÓN Y SOLDADURA DE LAS PROBETAS DE ACERO POR SAW .....             | 44 |
| 4.6. CARACTERIZACIÓN DE CORDÓN DE SOLDADURA .....                               | 44 |
| CAPÍTULO V ANÁLISIS DE RESULTADOS .....   | 46 |
| 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO Y FUNDENTE .....                                 | 46 |
| 5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TIN .....                         | 48 |
| 5.3. UNIÓN DE LAS PLACAS DE ACERO POR EL PROCESO SAW .....                      | 49 |

|   |    |
|---|----|
| 5.4. IMPREGNACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE .....                  | 50 |
| 5.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES DE LAS PLACAS SIN Y CON NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE ..... | 53 |
| CONCLUSIONES.....   | 61 |
| BIBLIOGRAFÍA .....  | 62 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Agrietamiento inter y transgranular [1] .....   | 9  |
| Figura 2. Esquema del proceso de soldadura por arco sumergido [3] .....   | 11 |
| Figura 3. Diagrama de producción de tubería por el proceso de soldadura SAW   | 12 |
| Figura 4. Nucleación de un cristal a partir de un líquido con sustrato plano [10]..   | 13 |
| Figura 5. Proceso de iniciación de crecimiento, crecimiento epitaxial [10].....   | 15 |
| Figura 6. Crecimiento perpendicular a la frontera de grano del charco de soldadura.....   | 16 |
| Figura 7. Crecimiento de granos columnares curvos [10] .....  | 16 |
| Figura 8. Crecimiento de granos columnares.....   | 16 |
| Figura 9. Crecimiento de granos axiales [10] .....  | 17 |
| Figura 10. Soldadura de aluminio 2219 templada durante la soldadura. a) Estructura posición 1. b) Microestructura posición 2 [10] ..... | 18 |
| Figura 11. Diagrama eutéctico de aleaciones de aluminio [10] .....  | 19 |
| Figura 12. Mecanismos de nucleación .....   | 20 |
| Figura 13. Cuarto mecanismo de nucleación [10]. .....   | 20 |
| Figura 14. Nucleación heterogénea y crecimiento de nuevos granos en el metal de soldadura [10].....                                     | 21 |
| Figura 15. Nucleación superficial [10] .....  | 22 |
| Figura 16. Efectos de los parámetros de soldadura [10] .....  | 23 |
| Figura 17. Efecto de los parámetros de soldadura en el crecimiento de grano [10] .....  | 24 |
| Figura 18. Efecto de la inoculación en la estructura del grano de la zona de fusión .....   | 26 |
| Figura 19. Efecto del tamaño de grano en las propiedades mecánicas [10] .....   | 26 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 20. Imágenes de MET de a) nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), b) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) c) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros [6]..... | 27 |
| Figura 21. Micrografía de muestra de Cu [8].....  | 28 |
| Figura 22. Comportamiento mecánico de un nanomaterial [8].....  | 29 |
| Figura 23. Representación esquemática de un modelo de metal nanocristalino equiaxial [22].....  | 31 |
| Figura 24. Resumen de las propiedades mecánicas de materiales nanocristalinos [24].....   | 33 |
| Figura 25. Efecto del Ti en el metal de soldadura de un acero API 5L X70 soldado con el proceso de arco sumergido. ....   | 37 |
| Figura 26. Nanoprecipitados en aceros avanzados analizados por TEM.....   | 38 |
| Figura 27. Aplicación de nanopartículas de plata (Ag) en soldadura por láser [11] .....   | 39 |
| Figura 28. Resultados de corrosión en metal base y placa soldada [11] .....   | 39 |
| Figura 29. Impregnación y dispersión de nanopartículas de TiN en fundente industrial 995N .....   | 43 |
| Figura 30. Secado de fundente impregnado con nanopartículas .....   | 43 |
| Figura 31. División de regiones de acero placa soldada de acero API 5L X65 ....   | 44 |
| Figura 32. Placas de acero API 5L X65 .....   | 47 |
| Figura 33. Fundente industrial 995N .....   | 48 |
| Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de transmisión y EDX de las nanopartículas de TiN. ....  | 49 |
| Figura 35. Acero API 5L X65 soldado con diferentes cantidades de nanopartículas de TiN.....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 36. (a), (b) y (c). Imágenes del fundente sin y con nanopartículas de TiN. a) sin nanopartículas. b) 3% de nanopartículas de TiN y c) 6% de nanopartículas de TiN.....   | 51 |
| Figura 37. Imagen de electrones retrodispersados y EDX del fundente, a) Fluorita b) SiMn y c) Compuesto de estequiometría compleja .....  | 52 |
| Figura 38. Imagen de electrones retrodispersados y EDAX del fundente. a) Partícula sin impregnación de nanopartículas de TiN .....  | 53 |
| Figura 39. Imagen de electrones retrodispersados y EDAX del fundente. b) partícula impregnada de nanopartículas de TiN.....   | 53 |
| Figura 40. Análisis del cordón de soldadura a bajos aumentos, a) Sin nanopartículas de TiN, b) Cordón con 3% de nanopartículas de TiN y c) Cordón con 6% de nanopartículas de TiN .....   | 54 |
| Figura 41. (a), (b) y (c). Imágenes por estereoscopio del cordón de soldadura a ampliaciones 40X en placas de acero soldadas a tope por el proceso de arco sumergido. a) Sólo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN ..... | 55 |
| Figura 42. (a), (b) y (c) Micrografías a altos aumentos. a) Solo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN .....  | 56 |
| Figura 43. (a), (b) y (c). Micrografías a altos aumentos. a) Solo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN .....   | 57 |
| Figura 44. a) Imagen de electrones retrodispersados de modificación de grano por nanopartículas de TiN adicionadas en el fundente, b) y c) Naturaleza química de la zona analizada por EDX. ....  | 58 |
| Figura 45. Composición química elemental por la técnica de mapeo por EDX....  | 59 |
| Figura 46. Efecto de las nanopartículas de TiN en la microdureza del metal de soldadura.....  | 60 |

Figura 47. Identificación de zonas para el análisis de microdureza..... 60

# Resumen

En este trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio del efecto de las nanopartículas de TiN, en la modificación microestructural de aceros API5LX65 unidos mediante del proceso de soldadura por arco sumergido SAW (Submerged Arc Welding por sus siglas en inglés). Este estudio se dividió en tres etapas: 1) adquisición y caracterización de materiales, 2) Impregnación de nanopartículas de TiN en fundente y 3) Obtención de probetas unidas mediante por el proceso SAW.

En la etapa 1, se adquirieron nanopartículas de 20 nm de TiN. Inspecciones realizadas a altos aumentos por MET (Microscopio electrónico de Trasmisión), muestran aglomeraciones de nanopartículas de morfología irregular. En el caso del fundente analizado por MEB y EDX, muestra una naturaleza química con picos intensos de Ca y Si, correspondientes a los compuestos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaF}_2$ .

En la etapa 2, las nanopartículas se impregnaron en el fundente por ultrasonido. Inspecciones sobre las superficies del fundente por MEB muestra micro-cavidades, en las cuales las nanopartículas de TiN se depositaron, así como en las micro-porosidades. Este medio transporte permite que las nanopartículas se depositen en el charco de líquido de la soldadura.

En la etapa 3, se soldaron probetas de acero API5LX65 sin y con fundente impregnado de nanopartículas de TiN a concentraciones de 1.5%, 3% y 6%. La unión se realizó a tope mediante el proceso de arco sumergido y, los parámetros de soldadura utilizados en este trabajo son: 400 A, 30 V y una velocidad de avance de 15 a 18 pulg/min. Los resultados muestran que la utilización de las nanopartículas genera una ligera modificación microestructural en la zona central del cordón de soldadura, para concentraciones de 3 y 6%, así como, un ligero aumento en la micro-dureza.

# ABSTRACT

In this research work was performed the study the effect of nanoparticles of TiN on modifying microstructure API5LX65 steel by the process of submerged arc welding (SAW for its acronym in English). This study was divided in three steps: 1) acquisition and characterization of materials, 2) impregnation of nanoparticles of TiN and 3) the welded specimens were obtained by the SAW process.

In the step 1, the TiN nanoparticles were acquired of 20 nm. Inspections performed at high magnification show agglomerated TiN of irregular morphology. In the case of flux analyzed by SEM and EDAX it shows a chemical nature with high contents of Ca and Si that match to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaF}_2$ .

In the step 2, the flux was impregnated with nanoparticles by ultrasound. Inspections on the surface of flux by SEM show micro-cracking which the TiN nanoparticles are deposited as well as inside micro-porous. This transport can carry the nanoparticles to the liquid pool of welding.

In the step 3, samples of API5LX65 steel were welded without and with impregnated flux of TiN nanoparticles using concentrations of 1.5%, 3% and 6%. The joining was carried out using the submerged arc welding process and, the welding parameters used in this work were: 400 A, 30 V and a forward speed from 15 to 18 inch/min. The results show that the use of nanoparticles generates a slight modification in the central zone microstructure of the weld bead, with concentrations of 3 and 6%, as well as a slight increase in the micro-hardness.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ANTECEDENTES

En México se mantiene en operación más de cincuenta mil kilómetros de ductos terrestres y alrededor de dos mil kilómetros en zonas submarinas, los cuales transportan petróleo y sus refinados, y es de vital importancia la seguridad e integridad en los ductos utilizados en el sistema de transporte de sus productos.

Entre los diferentes medios de transporte para entregar productos derivados del petróleo a grandes distancias, la tubería ofrece la mejor alternativa. Existen problemas relacionadas con el abastecimiento de los derivados del petróleo, desde su extracción en los yacimientos petrolíferos hasta la recuperación de los materiales de desecho.

El acero que se utiliza para la fabricación de estas estructuras es utilizado en proyectos de gran escala en muchas áreas de la industria tales como la petrolera, la ferroviaria y la construcción, entre otras. La aplicación del acero en tantas áreas de la industria se debe a que el acero API 5L X65 posee una microestructura dominante de ferrita-perlita además tiene una buena elasticidad, plasticidad y alta resistencia mecánica. En tales aplicaciones algún deterioro en la tubería causa graves accidentes provocando pérdidas, económicas, económicas e incluso humanas.

La soldadura es en realidad un proceso metalúrgico, en donde existe un cambio microestructural, por eso entender cómo los metales se comportan durante su producción y fundición es fundamental para perfeccionar el proceso y tener control sobre la solidificación después de la aplicación de soldadura adicionando

nanopartículas. El proceso de soldadura por arco sumergido (*SAW: Submerged Arc Welding*, por sus siglas en inglés), es utilizado para la unión de tubos de acero API 5L X65, debido a su alta calidad en la soldadura, las elevadas velocidades de deposición y la adaptabilidad a la operación automática.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se presenta un estudio exploratorio de los efectos de las nanopartículas de TiN sobre las microestructuras de aceros API 5L X65 soldados por el proceso de arco sumergido.

## **1.2. JUSTIFICACIÓN**

Actualmente, se ha incrementado la demanda de aceros de alta resistencia mecánica y resistencia al gas amargo para la fabricación de ductos, la construcción de tubería soldada requiere de la disminución en la cantidad de carbono, así como la adición de elementos micro-aleantes como refinadores de grano. La incorporación de agentes refinadores de grano a escala nanométrica incrementa el área superficial, lo cual provee propiedades capaces de aumentar las velocidades de nucleación creando un grano fino y mejorar las propiedades mecánicas de las uniones soldadas, así como también la resistencia a la corrosión.

La corrosión es el principal factor que deteriora la tubería, teniendo un gran impacto microestructural; debido a su efecto en el inicio y propagación de grietas principalmente en el cordón de soldadura, en la cual se lleva a cabo la disolución del material, disminuyendo la funcionalidad de la tubería en esa zona.

La mejora de las propiedades mecánicas, no solo depende de la composición química y dimensión de la tubería de conducción, sino también del proceso de manufactura, el cual involucra el proceso de soldadura y las variables, los cuales en conjunto se encargan de la calidad final del cordón de soldadura.



### **1.3. HIPÓTESIS**

La incorporación de nanopartículas en el fundente durante el proceso de soldadura por arco sumergido, actúan como nucleantes, lo cual nos permite obtener un cordón de soldadura de grano equiaxial por nucleación heterogénea.

### **1.4. OBJETIVOS**

#### **1.4.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar el efecto de las nanopartículas de TiN a diferentes concentraciones sobre la microestructura en tuberías de acero API 5Lx65 unidos por el proceso de soldadura de arco sumergido (SAW)

#### **1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Revisar y analizar de forma continua el estado del arte
- ✓ Caracterizar la superficie del fundente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para incorporar las nanopartículas de TiN. Así como la microestructura del acero API 5LX65 por microscopía óptica (MO).
- ✓ Caracterizar las nanopartículas de TiN por microscopía electrónica de transmisión (MET).
- ✓ Establecer y preparar diferentes concentraciones de nanopartículas para incorporar en el fundente
- ✓ Unir el acero mediante el proceso SAW
- ✓ Caracterizar y analizar la microestructura del cordón de soldadura mediante MEB, MO y microdureza.

## **1.5. IMPACTOS ESPERADOS**

### **1.5.1. AMBIENTAL**

Disminución de calor y menor gasto de energía al emplear la tecnología propuesta.

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. ACEROS PARA TUBERÍA

Los aceros de alta resistencia y baja aleación han sido utilizados comúnmente en tuberías para el transporte de hidrocarburos, el acero API 5L X70 es uno de los más usados para dicha aplicación. Las excelentes propiedades mecánicas están relacionadas directamente con el tamaño de grano y la precipitación de carburos y nitruros [1]. Por otra parte unos de los principales fenómenos que afectan directamente a este acero, es el fenómeno de corrosión asociado al H<sub>2</sub>S que está fuertemente relacionado a la aplicación de estos aceros [1].

Las fallas en uniones soldadas son frecuentemente causadas por procesos de soldadura inadecuados, o bien, por un estado de esfuerzos residuales elevado. En consecuencia, generarse fisuras de soldadura relacionadas con el diseño del acero. Para evitar las mismas es necesario tener en cuenta la metalurgia física del proceso ya que como resultado del calor aportado en el proceso de soldadura la unión soldada (incluido el metal base) sufre distintos ciclos térmicos [2].

La susceptibilidad a la corrosión es estudiada mediante técnicas electroquímicas, como ruido electroquímico y polarización, los resultados de someter probetas en ambiente amargo, se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** el agrietamiento transversal e intergranular del material [1].

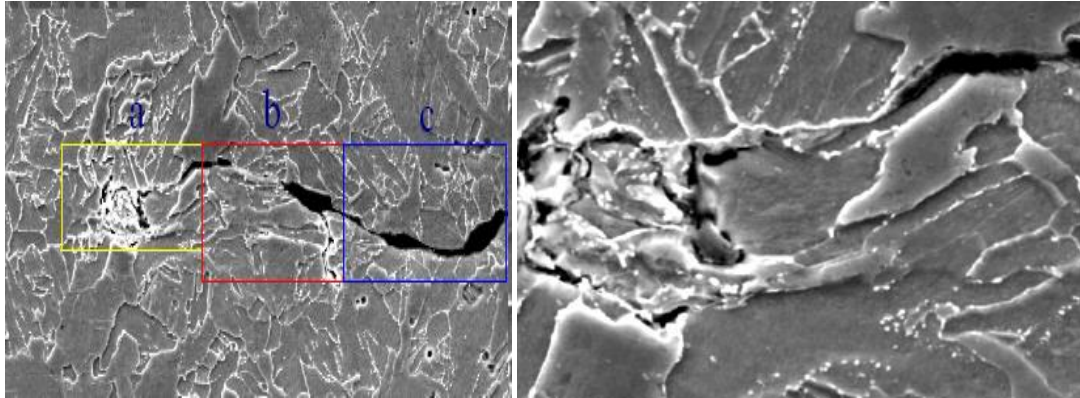


Figura 1. Agrietamiento inter y transgranular [1]

La resistencia del material para propagar grietas está directamente relacionada con defectos que se encuentren en la microestructura que ayuden a llevar a cabo la solución del material debido a la interacción con el ambiente amargo.

### 2.1.1. PROCESO DE SOLDADURA POR ARCO SUMERGIDO SAW (Submerged Arc Welding)

La soldadura por arco sumergido (Submerged Arc Welding SAW) produce coalescencia de metales calentándolos con un arco entre un electrodo de metal desnudo y la pieza de trabajo. El arco y el metal derretido están “sumergidos” en un manto de fundente granular fusible sobre la pieza de trabajo. No se aplica presión, y el metal de aporte se obtiene del electrodo. En la soldadura de arco sumergido, el arco está cubierto por fundente, el cual desempeña un papel preponderante porque:

- ✓ La estabilidad del arco depende del fundente
- ✓ Las propiedades mecánicas y físicas del depósito de soldadura final es controlada con el fundente y,
- ✓ La calidad de la soldadura es afectada por la forma cómo se maneja el fundente.

La soldadura de arco sumergido es un proceso de producción versátil capaz de soldar con corrientes hasta de 2000 amperes de corriente alterna (CA) o corriente continua (CC), empleando uno o varios alambres. Es posible usar fuentes de potencia tanto de CA como de CC en la misma soldadura simultáneamente [3].

### **2.1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO**

En la soldadura por arco sumergido, el extremo de un electrodo continuo de alambre desnudo se inserta en un montículo de fundente que cubre el área o la unión que se va a soldar. A continuación, un mecanismo alimentador de alambre comienza a introducir el electrodo en la unión a una velocidad controlada, y el alimentador se desplaza automáticamente a lo largo de la soldadura. En todo momento, se alimenta fundente adicional adelante del electrodo y su alrededor, y se distribuye continuamente sobre la unión. El calor producido por el arco eléctrico derrite progresivamente parte del fundente, el extremo del alambre y los bordes adyacentes del metal base, creando un charco de metal fundido debajo de una capa de escoria líquida. El fundente flota sobre el metal derretido y protege por completo de la atmósfera la zona de soldadura.

El manto de fundente que flota sobre el charco de soldadura evita que los gases atmosféricos contaminen el metal de soldadura y disuelve las impurezas del metal base y del electrodo, que entonces flotan sobre el charco. Además, el fundente adiciona ciertos elementos de aleación al metal de soldadura, así como también se pueden ser extraídos de él.

Al avanzar la zona de soldadura a lo largo de la unión, el metal de soldadura primero y luego el fundente líquido se enfrían y solidifican, formando una franja de soldadura con una capa protectora de escoria encima (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

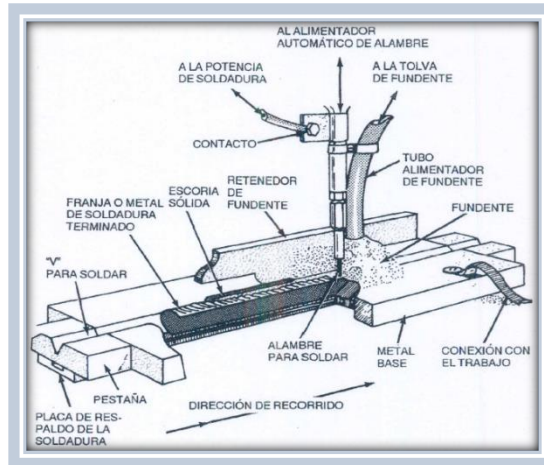


Figura 2. Esquema del proceso de soldadura por arco sumergido [3]

Entre los factores que determinan si conviene o no usar soldadura por arco sumergido están:

- ✓ La composición química y las propiedades mecánicas que debe tener el depósito final.
- ✓ El espesor del metal base que se va a soldar
- ✓ La accesibilidad de la unión
- ✓ La posición en que se va a soldar
- ✓ La frecuencia o la cantidad de soldadura que se van a efectuar [3].

## 2.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA TUBERÍA

En términos generales el proceso se divide en tres etapas: formado, soldadura y acabado. Durante el proceso de formado las placas de acero son dobladas en prensas para obtener una forma cilíndrica, después la tubería es punteada mediante el proceso de soldadura de resistencia eléctrica, o mediante el proceso MIG o MAG.

El proceso de soldadura por resistencia eléctrica solamente es usado para mantener la geometría de la tubería, ya que posteriormente se suelda por el

proceso de arco sumergido. Aunque el proceso por resistencia eléctrica posee un bajo calor de entrada, no es ideal para grandes espesores.

La tubería se suelda inicialmente por su diámetro interior y después por su diámetro exterior, asegurando una buena unión y penetración con arco sumergido (SAW).

En el diagrama de procesos; en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se aprecia el ingreso de la placa de API 5L X65, al proceso de laminado en el cual se da la forma cilíndrica de tubería. Después se suelda mediante el proceso de resistencia eléctrica, para mantener la forma. Posteriormente se hacen dos cordones de soldadura con arco sumergido, el primero en la cara interior de la tubería y el segundo en la exterior. En este proceso el calor inducido distorsiona el tubo, a esta distorsión se le conoce como “efecto banana” por la forma que adquiere. Para eliminar este efecto, se realiza una expansión mecánica en frío; posterior a la etapa de soldadura con el objetivo de recuperar la forma lineal y reducir los esfuerzos residuales. Esta expansión se hace con un mandril el cual puede expandir las tuberías de 0.33% a 1.5% de su diámetro nominal.

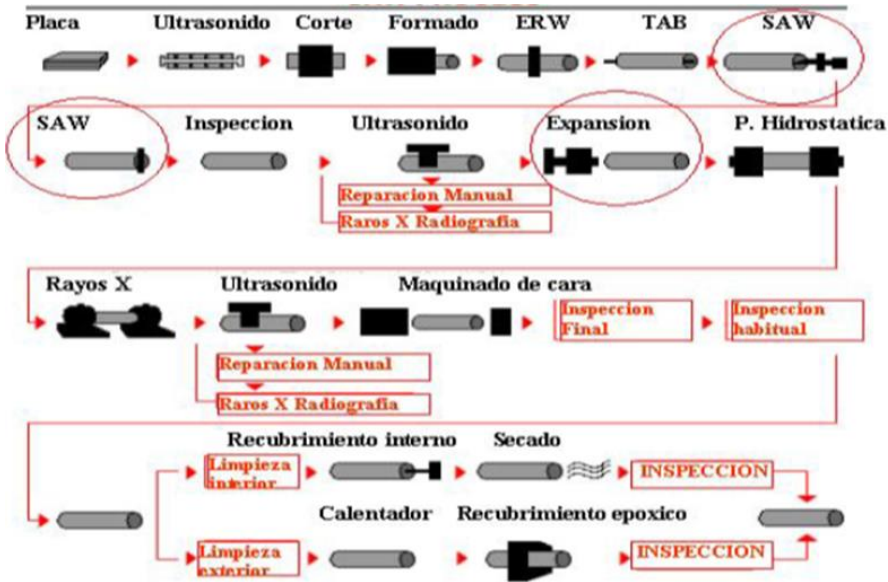


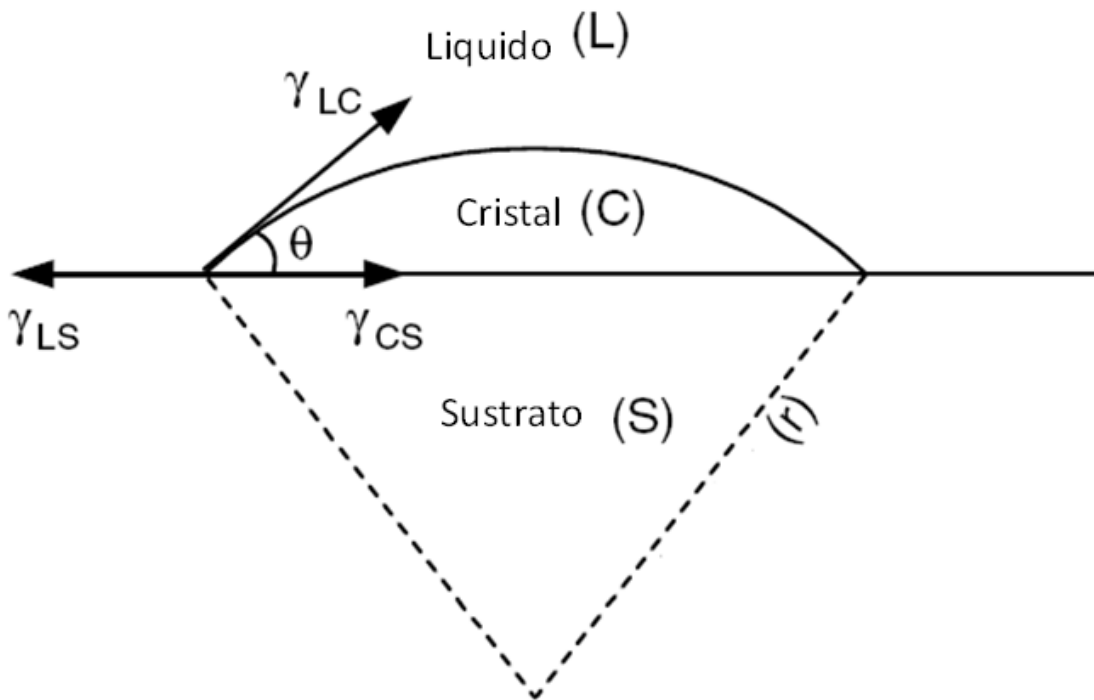
Figura 3. Diagrama de producción de tubería por el proceso de soldadura SAW

### 2.3. TEORÍA DE NUCELACIÓN

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la nucleación de un cristal a partir de un líquido con sustrato plano, el cual está en contacto con el líquido. Los parámetros  $\gamma_{LC}$ ,  $\gamma_{LS}$  y  $\gamma_{CS}$  son las energías de superficie de la interface líquido-cristal, líquido sustrato y la interface cristal-sustrato, respectivamente. De acuerdo con Turnbull la barrera de energía  $\Delta G$  para la nucleación del cristal en el sustrato es:

$$\Delta G = \frac{4\pi\gamma_{LC}^3 T_m^2}{3(\Delta H_m \Delta T)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \dots \dots \dots (1)$$

Donde  $T_m$  es la temperatura de equilibrio,  $\Delta H_m$  el calor latente de la fusión,  $\Delta T$  subenfriamiento por debajo de  $T_m$  y  $\theta$  el ángulo de contacto. Si el líquido moja al sustrato completamente, el ángulo es cero y  $\Delta G$ . Esto significa que el cristal nuclea en el sustrato sin tener que superar ninguna barrera de energía necesaria para la nucleación. La barrera de energía es significativa si no hay sustrato disponible o si el líquido no moja el sustrato totalmente.





**Figura 4. Nucleación de un cristal a partir de un líquido con sustrato plano [10]**

En la soldadura por fusión los granos existentes del metal base en la línea de fusión actúan como el sustrato para la nucleación. Debido a que el metal líquido del charco de soldadura está en íntimo contacto con estos granos y los moja completamente ( $\theta = 0$ ), nuclean los cristales del metal líquido en los granos de sustrato sin dificultades. En la soldadura sin metal de aporte (soldadura autógena), la nucleación ocurre por el arreglo de los átomos del metal líquido en los granos del sustrato sin alterar su orientación cristalográfica existente. Tal como el proceso de iniciación de crecimiento mostrado esquemáticamente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se denomina crecimiento epitaxial o nucleación epitaxial. Las flechas en cada grano indican su dirección, para materiales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo los brazos de las dendritas columnares crecen en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Como se observa en el crecimiento de grano sin cambio en su dirección.

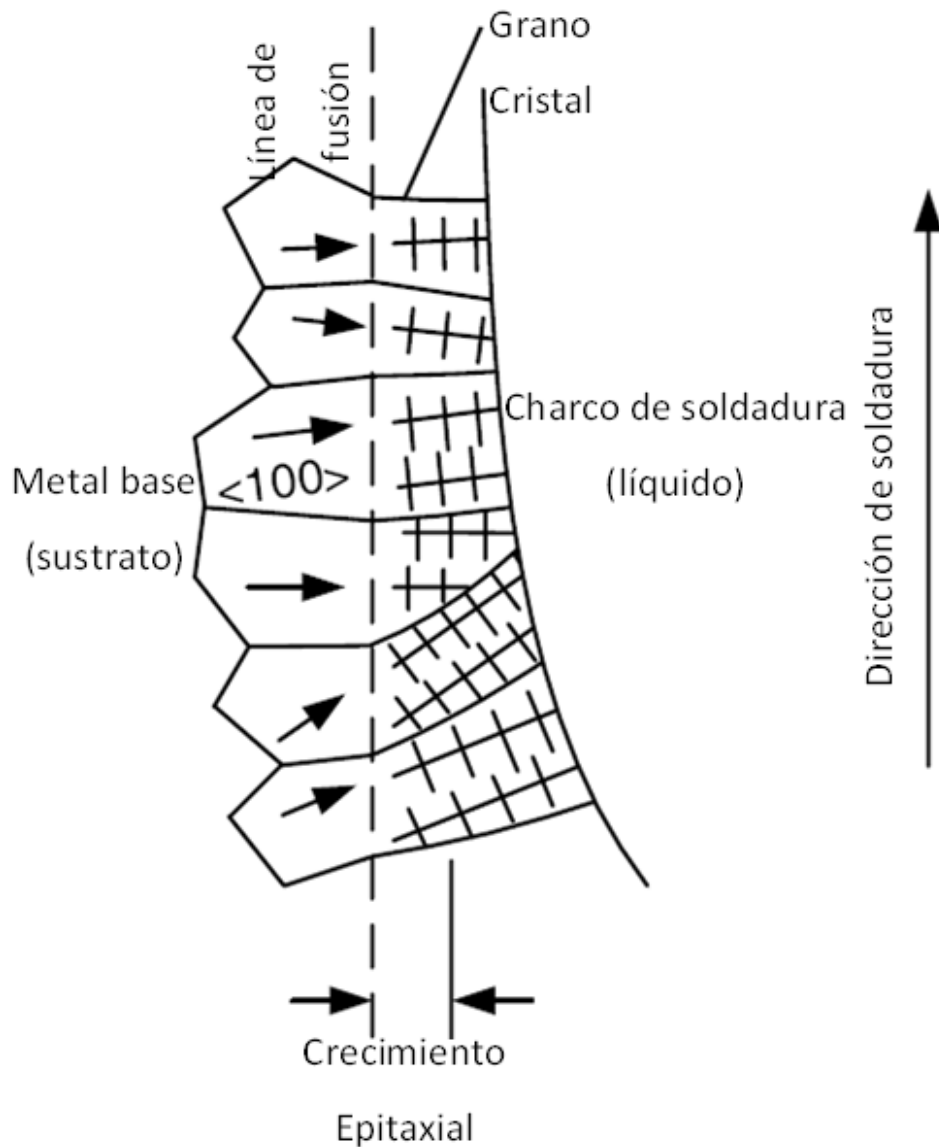


Figura 5. Proceso de iniciación de crecimiento, crecimiento epitaxial [10]

### 2.3.1. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EN LA ESTRUCTURA DEL GRANO

Cuando la velocidad de la soldadura es alta la forma del charco de soldadura es de forma de lágrima y de forma elíptica cuando las velocidades son bajas. Debido

a que el límite del charco de soldadura en forma de lágrima es prácticamente recto, los granos columnares son también esencialmente rectos, y así crecer en forma perpendicular a la frontera del charco de soldadura (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**)

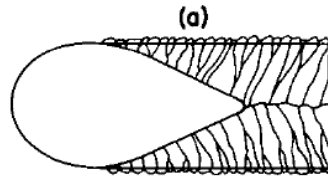


Figura 6. Crecimiento perpendicular a la frontera de grano del charco de soldadura

Por otro lado, ya que el arrastre del límite del charco de soldadura es curvada, los granos columnares son también curvos a fin de crecer perpendicular a la frontera del charco de soldadura (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**).

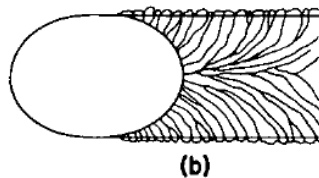


Figura 7. Crecimiento de granos columnares curvos [10]

Los granos axiales existen en la zona de fusión. Los granos axiales inician en el límite de fusión en el punto de partida de la soldadura y continúan a lo largo del cordón de soldadura bloqueando el crecimiento de los granos columnares hacia el interior de las líneas de fusión. Al igual que otros granos columnares, los granos axiales también tienden a crecer perpendicularmente al límite del charco de soldadura. Con un charco de soldadura en forma de lágrima, solo una pequeña sección de la frontera del charco es perpendicular a la dirección axial, y la región de los granos axiales es bastante reducida, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

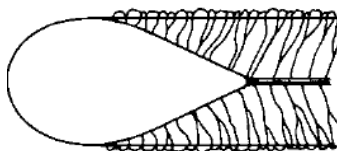


Figura 8. Crecimiento de granos columnares

Con un charco en forma elíptica, sin embargo una sección significativamente grande puede ser perpendicular a la dirección axial, y la región de los granos axiales es significativamente más amplia como se muestra a continuación (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

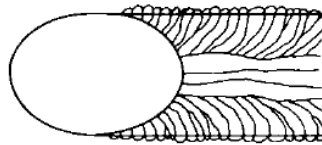


Figura 9. Crecimiento de granos axiales [10]

### 2.3.2. MECANISMOS DE NUCLEACIÓN EN EL METAL DE SOLDADURA

En una soldadura de aluminio 2219 templada con agua fría, la región S+L alrededor del charco de soldadura consiste en dos partes: la parte del material parcialmente fundida asociada con la porción principal del charco de soldadura y la zona mushy asociada con la parte final. El área 1 cubre una pequeña parte del material parcialmente fundido. Área 2 cubre una pequeña parte de la zona mushy así como el material parcialmente fundido.

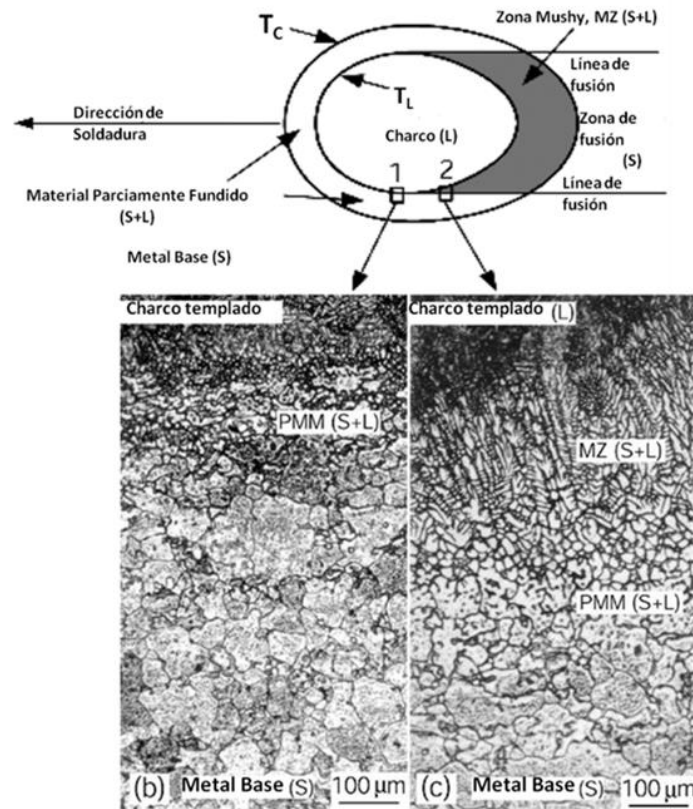


Figura 10. Soldadura de aluminio 2219 templada durante la soldadura. b) Estructura posición 1. c) Microestructura posición 2 [10]

Basado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la microestructura alrededor del límite del charco de soldadura de una aleación es mostrada esquemáticamente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, con ciclos térmicos a lo largo de la línea central y la línea de fusión y el diagrama de fase. El diagrama de fase de tipo eutéctico es común en aleaciones de aluminio.

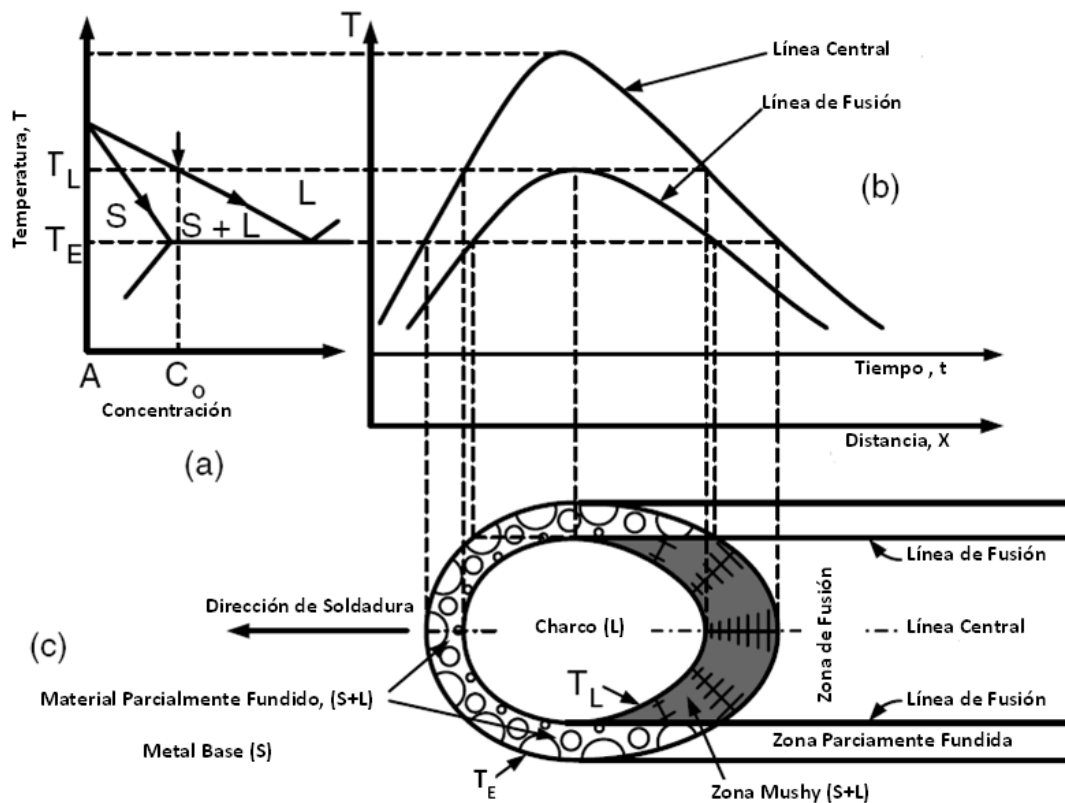


Figura 11. Diagrama eutéctico de aleaciones de aluminio [10]

Se observa la zona mushy detrás de la parte final del límite del charco consiste en dendritas sólidas (S) y líquido inter-dendrítico (L). El material parcialmente fundido alrededor de la parte principal del límite del charco de soldadura, por otro lado, consiste en granos sólidos (S) que están parcialmente fundido y líquido inter-granular (L). En resumen hay una región de mezcla de sólido-líquido que rodea el charco de soldadura de una aleación.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra los tres posibles mecanismos de nucleación de nuevos granos durante la soldadura: fragmentación dendrítica, desprendimiento de grano y nucleación heterogénea.

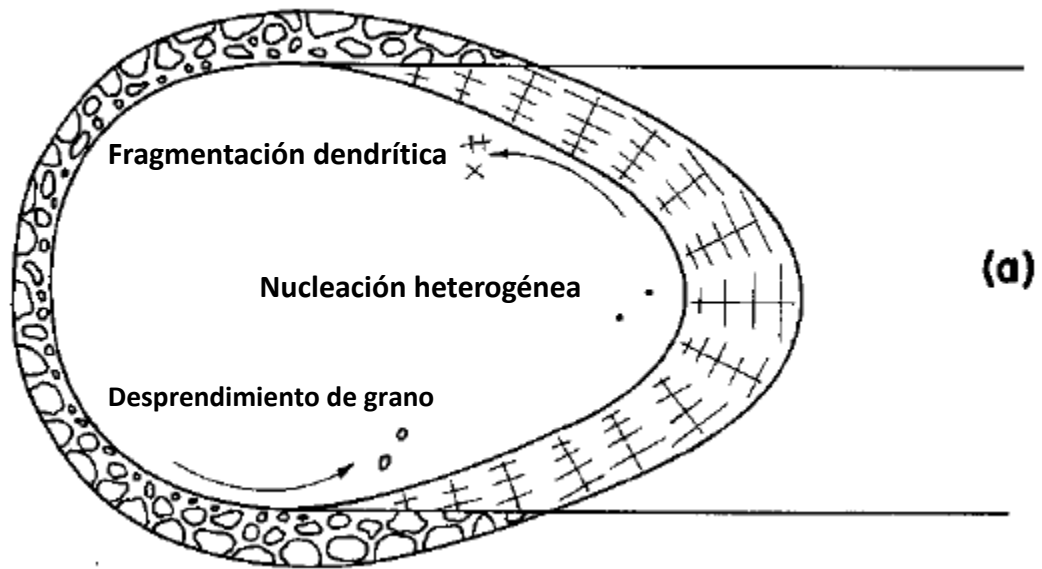


Figura 12. Mecanismos de nucleación

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el cuarto mecanismo de nucleación superficial [10].

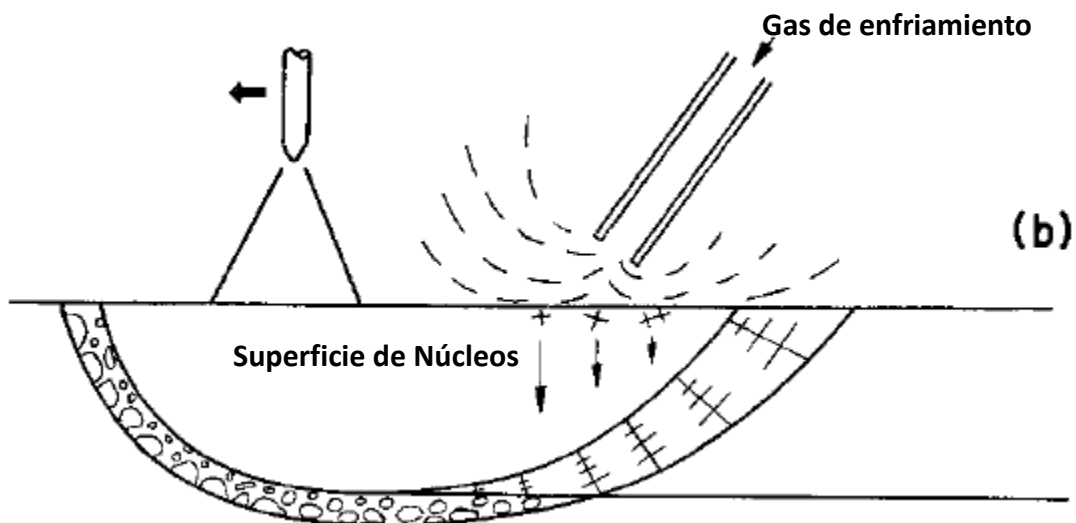


Figura 13. Cuarto mecanismo de nucleación [10].

### 2.3.2.1. FRAGMENTACIÓN DENDRÍTICA

La convección del charco de soldadura en un principio causa fragmentación de extremidades de dendrita en la zona mushy. Esta fragmentación de dendritas es llevada dentro del charco de soldadura y actúan como núcleos para formar nuevos granos en caso de que éstas sobrevivan a la temperatura del charco de soldadura. Es interesante notar que este mecanismo ha sido referido con frecuencia como el mecanismo de refinamiento de grano de los metales de soldadura sin pruebas [10].

### 2.3.2.2. NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

Partículas foráneas presentes en el charco de soldadura en la que los átomos en el metal líquido están arreglados en forma cristalina y actuar como núcleos heterogéneos. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la nucleación heterogénea y el crecimiento de nuevos granos en el metal de soldadura.

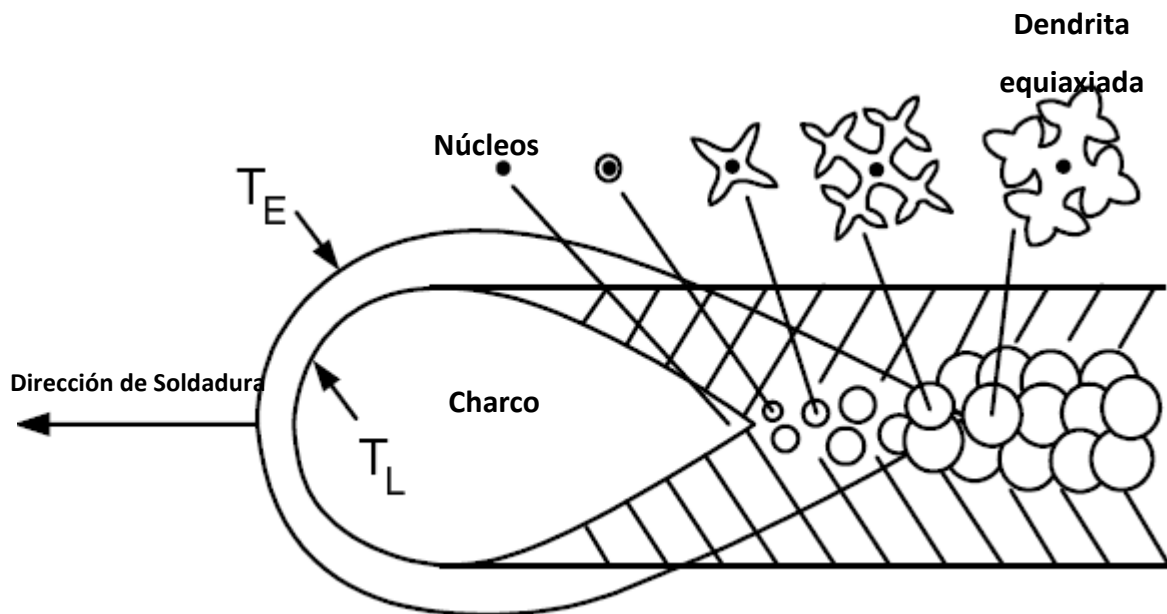




Figura 14. Nucleación heterogénea y crecimiento de nuevos granos en el metal de soldadura [10]

### 2.3.2.3. NUCLEACIÓN SUPERFICIAL

La superficie del charco de soldadura es enfriada térmicamente para inducir la nucleación superficial por la exposición a una corriente del gas de enfriamiento o por la reducción o del retiro instantánea de la entrada de calor. Cuando esto ocurre, los núcleos sólidos se forman en la superficie del charco de soldadura como se muestra a continuación. Estos núcleos sólidos se convierten en nuevos granos que caen en cascada hacia debajo de la superficie del baño de fusión debido a que tienen mayor densidad que el metal líquido que los rodea (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

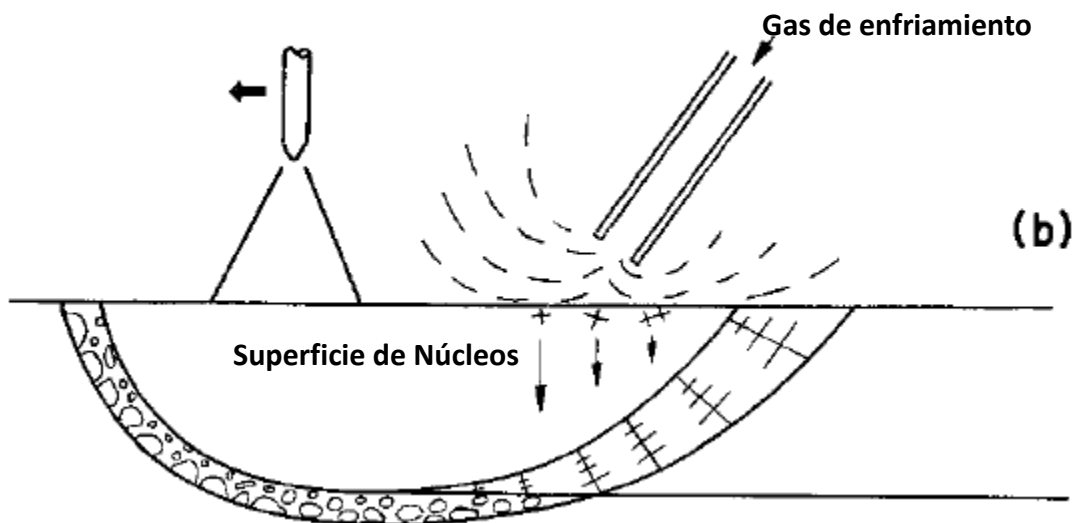


Figura 15. Nucleación superficial [10]

### 2.3.3. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA EN LA NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra que cuando la velocidad de soldadura y el calor de entrada aumentan, el gradiente de temperatura ( $G$ ) en el final del charco de soldadura es reducido. Además si la

velocidad de soldadura aumenta, la velocidad de solidificación del metal de soldadura (R) también aumenta.

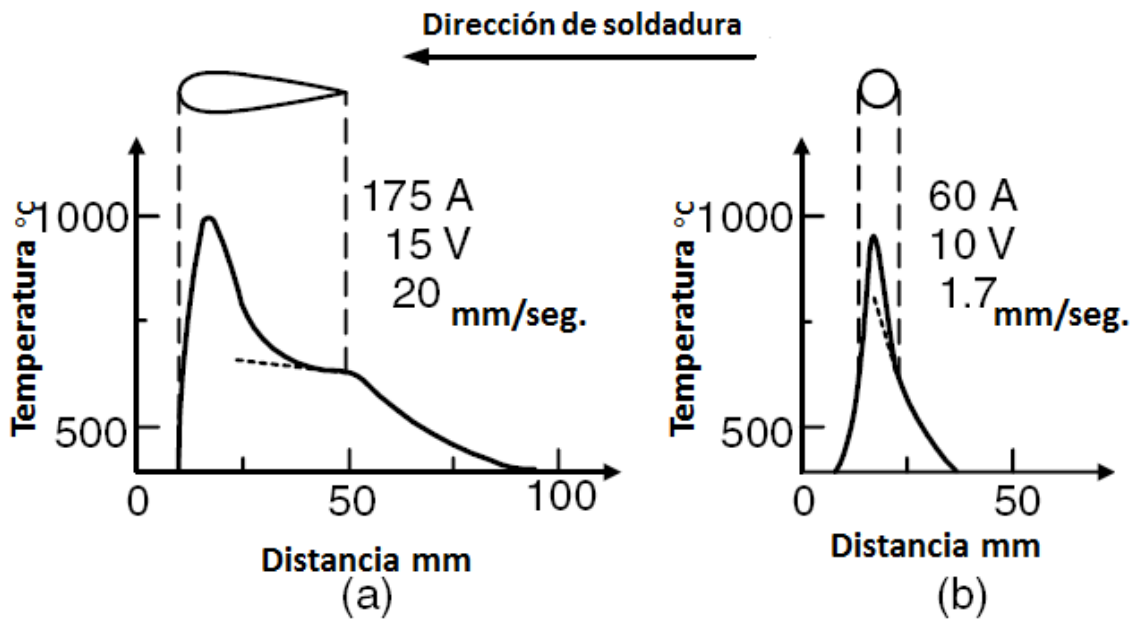


Figura 16. Efectos de los parámetros de soldadura [10]

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestra que la relación de  $G/R$  debe disminuir y el sobre-enfriamiento constitucional en frente de la interfase sólido-líquido, debe aumentar.

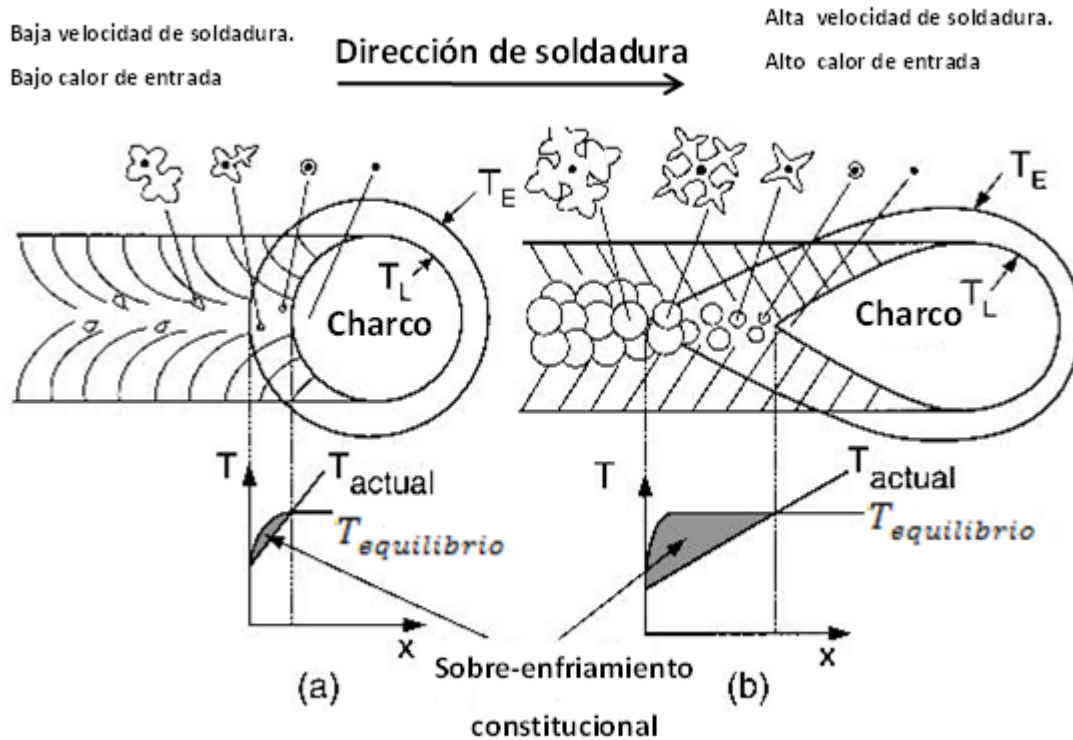


Figura 17. Efecto de los parámetros de soldadura en el crecimiento de grano [10]

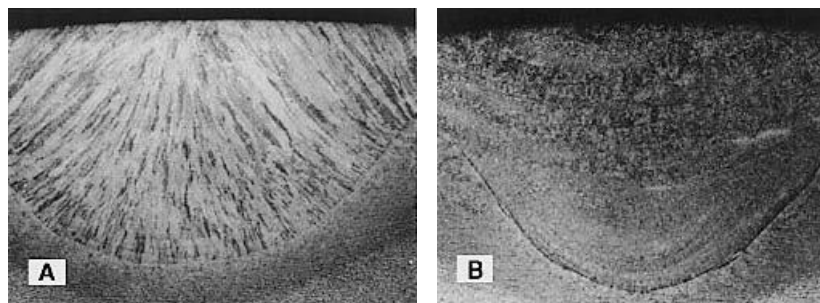
Kato y sus colegas (1973) propusieron que la transición a una estructura de grano equiaxial se debe a la existencia de una zona de sobre-enfriamiento suficientemente largo en el charco de soldadura. Sin embargo Ganaha y sus colaboradores (1980) indicó que la transición no se debe solo al sobre-enfriamiento constitucional. De hecho, se observó que una cantidad significativa de granos equiaxiales se formaban solamente en aleaciones que contienen alrededor de 0.01% en peso de Ti o 0.10 de Zr. Además, los centros de los granos equiaxiales dendríticos están formados por segundas fases ricas en titanio o zirconio. Por lo tanto, fue propuesto que la formación de los granos equiaxiales en la zona de fusión creados por la nucleación heterogénea es ayudada por el sobre-enfriamiento constitucional [10].

## 2.3.4. CONTROL EN LA ESTRUCTURA DEL GRANO

La estructura de los granos en el metal de soldadura afectan significativamente las propiedades mecánicas. La formación de los granos equiaxiales finos en la zona de fusión tiene dos ventajas principales. La primera es que los granos finos ayudan a reducir la susceptibilidad al agrietamiento del cordón durante la soldadura. La segunda, los granos finos mejoran o aumentan las propiedades mecánicas de la soldadura, tales como la ductilidad y la resistencia a la fractura en el caso de los aceros inoxidable. Es por este motivo que se han hecho muchos esfuerzos para intentar refinar el grano en la zona de fusión de la soldadura. Esto incluye la aplicación de técnicas de refinamiento de grano que fueron desarrolladas originalmente para la fundición [10].

### 2.3.4.1. INOCULACIÓN

Ésta técnica ha sido utilizada extensivamente en fundición de metales. El cual involucra la adición de agentes inoculantes o inoculantes en el metal líquido para ser solidificado. Como resultado de la inoculación, la nucleación heterogénea es promovida y el sólido solidifica con granos equiaxiales muy finos. Garland (1975) introdujo polvo inoculante de carburo de titanio y mezclas de ferrotitanio-titanio en el charco de soldadura de arco sumergido, lo cual dio como resultado granos muy finos. Similarmente Heintze (1986) refinaron granos durante la soldadura de arco sumergido de aceros al C-Mn y acero inoxidable con titanio. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa el efecto de la inoculación en la estructura del grano de la zona de fusión de la soldadura del acero C-Mn [10].



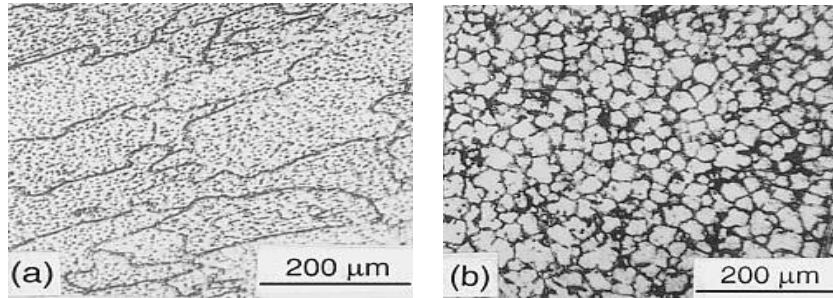


Figura 18. Efecto de la inoculación en la estructura del grano de la zona de fusión

Es interesante notar que las aleaciones Cr-Ni refinado con nitruro de aluminio muestran un significativo incremento en la ductilidad lo cual podemos observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** [10].

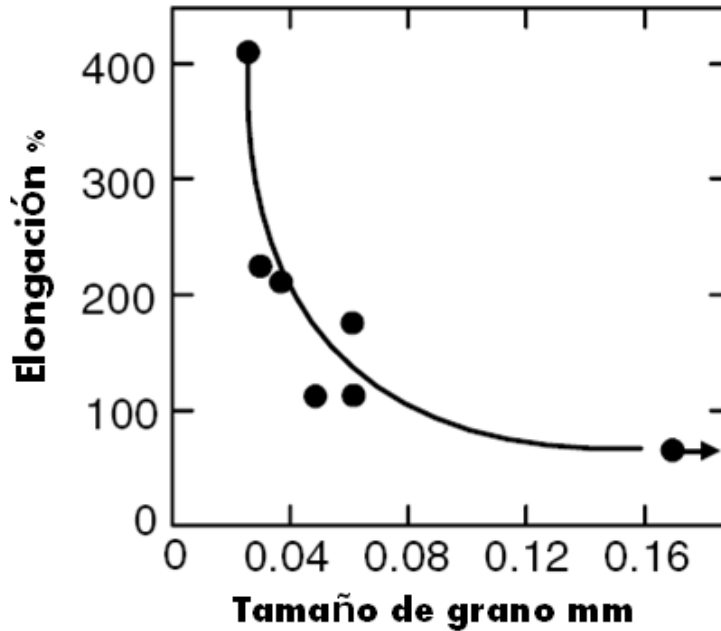


Figura 19. Efecto del tamaño de grano en las propiedades mecánicas [10]

## 2.4. NANOPARTÍCULAS

### 2.4.1. INTRODUCCIÓN

La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir entre 1 y 100 nanómetros. Los nanomateriales son clasificados en base a sus dimensiones o a algunos de sus componentes, se tienen tres categorías, las cuales son: 0D, 1D, 2D y 3D, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra gráficamente las dimensiones de estas categorías [6].

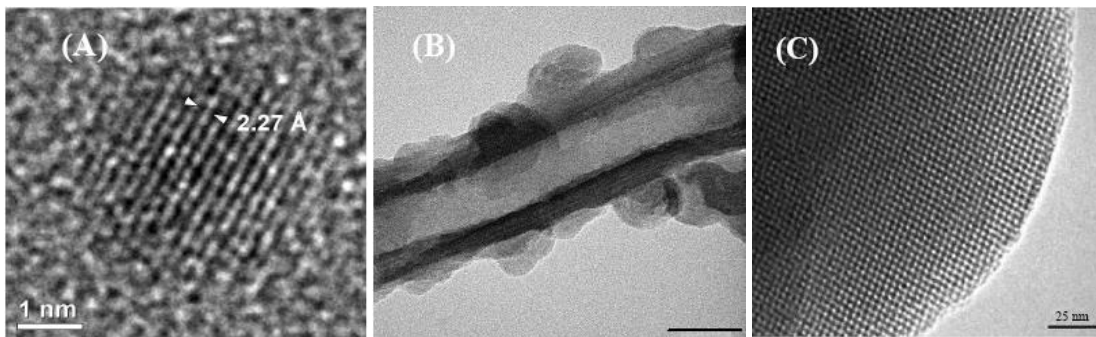


Figura 20. Imágenes de MET de a) nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), b) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) c) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros [6]

Esta escala de longitud podría ser un diámetro de partícula (con dimensión cero 0D, anchura de una fibra o tubo (una dimensión 1D), el espesor de una capa (dos dimensiones 2D), o el tamaño de grano (tres dimensiones 3D) [14].

Las nanopartículas tienen propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas únicas, estas propiedades también están ligadas con el método de cómo producir nanopartículas para controlar la forma y el tamaño de las mismas [5].

### 2.4.2. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS

En relación a la catálisis, la diferencia de la escala nanométrica se observó tempranamente y ha sido objeto de los primeros estudios. Las características específicas de las nanopartículas metálicas en la catálisis se asocian generalmente a un cambio en sus características electrónicas en relación con las muestras a granel. Este cambio es el resultado de los efectos del tamaño, dando lugar a un aumento en la energía de superficie y una alta relación característica superficie-volumen. Estas situaciones conducen a una mejora en sus propiedades catalíticas pues las grandes fracciones de los átomos metálicos activos están en la superficie y por lo tanto tienen acceso a las moléculas reactantes y disponibles para la catálisis. Por estas razones se han sintetizado nanopartículas por ejemplo de platino depositadas en los materiales inorgánicos que se utiliza en la catálisis heterogénea para su uso en diversas reacciones. En general, el tamaño de las partículas y los estados de dispersión de las nanopartículas de metal son factores importantes en la explicación de sus propiedades catalíticas [7,9].

### 2.4.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Los metales nanocrystalinos tienen estructuras con un tamaño de grano en promedio inferior a las 100nm, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la micrografía de una muestra de Cu.

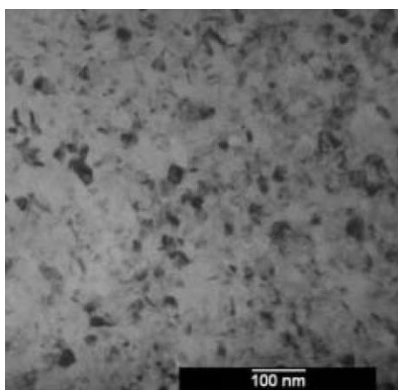


Figura 21. Micrografía de muestra de Cu [8]

Además el comportamiento mecánico de un metal cristalino de alta densidad tiene las siguientes características:

- ✓ Mejor resistencia a la carga
- ✓ Limitada elongación extensible

La deformación plástica es imposible para pequeños tamaños de grano. La función que origina las dislocaciones depende del tamaño de grano, existe longitud crítica en la cual este fenómeno no ocurre, por ejemplo, en metales de simetría cúbica centrada en las caras (FCC), se estima que el tamaño de grano crítico está dentro del rango de 20-40 nm (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Los granos nanocristalinos ofrecen un espacio limitado para llegue a ocurrir el fenómeno de la dislocación, además limita los mecanismos de multiplicación intragranular.

En metales nanométricos, la dislocación se acumula en los límites de grano, es importante considerar que a menor tamaño de grano la actividad de dislocación resulta ser muy difícil [8].

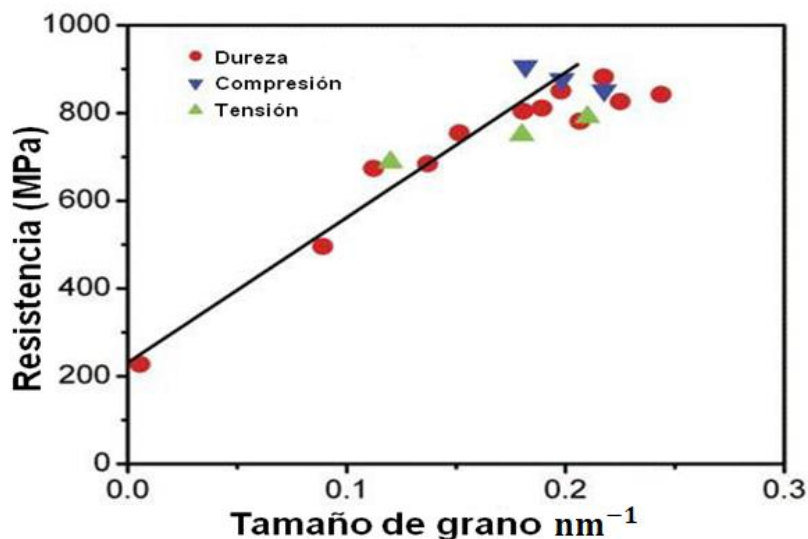


Figura 22. Comportamiento mecánico de un nanomaterial [8]



## 2.5. MATERIALES NANOCRISTALINOS

Los materiales nanocristalinos son sólidos policristalinos de una o varias fases con un tamaño de grano de pocos nanómetros ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 10\text{ \AA}$ ), por lo general menor a 100 nm. Dado que el tamaño de los granos es tan pequeño, que el volumen significativo de la microestructura en los materiales nano-cristalinos está compuesto de interfaces, principalmente de límites de grano, es decir una fracción de volumen grande de los átomos reside en los límites de grano. Los materiales con características microestructurales de dimensiones nanométricas se hace referencia a materiales nano-cristalinos, nano-cristales, materiales nano-estructurados, o sólidos con tamaño nanométrico.

Las aplicaciones potenciales para los diversos tipos de materiales a nanoescala incluyen dispersores y revestimientos, materiales de gran área superficial, nanoestructuras funcionales (por ejemplo, dispositivos opto-electrónicos, biosensores, nanomáquinas) y materiales nano-estructurados para aplicaciones estructurales o magnéticas [21,22].

### 2.5.1. ESTRUCTURA

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra una representación esquemática de un modelo de metal nanocristalino equiaxial. Son distinguidos dos tipos de átomos: átomos de cristal con configuración de vecino más cercano correspondiente a la red y los átomos de contorno con una variedad de distancias interatómicas que difieren de frontera a frontera [22].

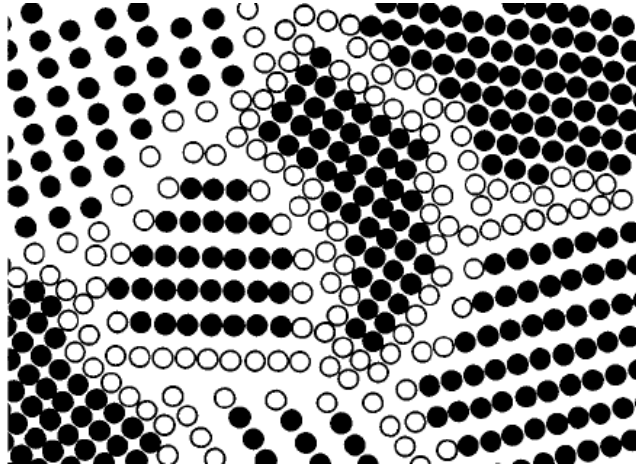


Figura 23. Representación esquemática de un modelo de metal nanocristalino equiaxial [22]

Un metal nano-cristalino contiene típicamente un gran número de interfaces ( $6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  a 10 nm de tamaño de grano) con orientación aleatoria y en consecuencia, una importante fracción de los átomos se encuentra en las interfaces. Suponiendo, por simplicidad, que los granos tienen forma de esferas o cubos, la fracción de volumen de los materiales nano-cristalinos asociados con las fronteras de grano  $C$ , es calculado como:

$$C = \frac{3\Delta}{d} \dots\dots\dots (2)$$

Donde  $\Delta$  es el promedio del espesor del límite de grano y  $d$  es el promedio del diámetro del grano.

### 2.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS

Debido a tamaños de grano muy finos y por consiguiente los materiales nano-estructurados exhiben propiedades mecánicas que son significativamente diferentes de las propiedades de los materiales poli-cristalinos convencionales. Los materiales nano-cristalinos tiene especiales características físicas, químicas y propiedades mecánicas, estas propiedades se atribuyen a una alta densidad en

los límites de grano y otros defectos en los compuestos nano cristalinos [12, 13]. La disminución en el tamaño de grano en los materiales nano estructurados presentan alta resistencia y los materiales con tamaños de grano pequeño a menudo exhiben un comportamiento súper plástico.

De acuerdo a estudios realizados y la importancia que ha tomado el uso de nanopartículas se muestra a continuación un resumen de resultados de pruebas mecánicas realizadas a nano-materiales:

- Los módulos elásticos de los materiales nano-cristalinos son aproximadamente los mismos que de los materiales convencionales de tamaño de grano hasta por ejemplo menores de 5 nm.
- La dureza y el límite de elasticidad de los materiales nano-cristalinos aumenta, con la disminución del tamaño de grano (por ejemplo, menores de 20 nm).

Los materiales nano-estructurados exhiben al parecer microestructuras únicas y un rendimiento mecánico mejorado. Como resultado, han atraído gran atención en los últimos años y ofrecen interesantes posibilidades similares a muchas aplicaciones estructurales. Aunque los materiales nano-estructurados se definen tradicionalmente como aquellos con tamaños de grano menores que 100 nm, los granos que exceden los 100 nm están típicamente presentes en la microestructura, principalmente como resultado de la amplia distribución de grano que se transforma durante el procesamiento [21].

### **2.5.3. ESTABILIDAD TÉRMICA**

El crecimiento del grano se produce en materiales poli-cristalinos para disminuir la energía inter-facial y por lo tanto la energía total del sistema. Dado que los materiales nano-cristalinos tienen componentes inter-faciales desordenados (y por

lo tanto, están en un estado de energía alto), la fuerza impulsora para el crecimiento de grano se espera que sea alta [22]. El conocimiento de la estabilidad térmica de los materiales nano-cristalinos es importante por razones tanto científicas como tecnológicas. Desde el punto de vista tecnológico, la estabilidad térmica es importante para la consolidación de polvos nano-cristalinos sin engrosamiento de la microestructura, y desde el punto de vista científico, sería instructivo para comprobar si el comportamiento de crecimiento de grano en los materiales nano-cristalinos es diferente al de los materiales de grano grueso [24].

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta un resumen de las propiedades mecánicas de los materiales nanocristalinos:



Figura 24. Resumen de las propiedades mecánicas de materiales nanocristalinos [24]

## 2.6. RELACIÓN HALL-PETCH

Hall en 1951 publicó tres artículos que describen el estudio sobre los factores que influyen en las propiedades mecánicas de los aceros templados. En documentos anteriores Hall sugirió una teoría de relación entre el límite de elasticidad superior y el tamaño de grano. Granos grandes, tienden a formar un núcleo deformado plásticamente creciendo rápidamente para la formación más rápida de banda de Luders. Los resultados que esperaba eran que, como el grano había aumentado de tamaño las diferencias entre la parte superior e inferior del límite elástico disminuirían. Hall explicó la relación entre el tamaño de grano y el límite de fluencia. Es sabido que cuando las dislocaciones encuentran obstáculos, el movimiento de la dislocación está impedido provocando que aumente la tensión requerida para el proceso de deformación. La ecuación que obtuvo de acuerdo a la relación entre el tamaño de grano y el límite de fluencia se muestra a continuación:

$$\sigma_{YLP} = \sigma' + \frac{k_H}{\sqrt{d}} \dots\dots\dots (3)$$

Donde  $d$  es el tamaño medio de grano y  $\sigma'$  es el límite elástico de un cristal individual.

Uno de los principios fundamentales en la ciencia de los materiales es que las propiedades se deducen a partir del conocimiento de la microestructura. Por microestructura se refiere a la estructura cristalina y las imperfecciones, incluyendo su tamaño, forma, orientación, composición química, distribución espacial, etc. Las imperfecciones de red incluyen defectos puntuales (vacancias, solutos intersticiales y de sustitución e impurezas), defectos de línea (dislocaciones de borde y de tornillo) y los defectos planares (apilamientos y límites de grano), las partículas de segunda fase o cantidades relativamente grandes de otras fases [19].

Estudios realizados a cristales individuales han demostrado que muchas de las propiedades fundamentales son atribuidas al tipo de red cristalina. La diferencia entre un cristal individual y los materiales poli-cristalinos presentan límites de grano y una aleatorización en la orientación de sus cristales individuales. Aunque microscópicamente sus propiedades son anisotrópicas debido a las direcciones preferidas de deslizamiento, esta aleatorización hace que macroscópicamente parezca ser isotrópica. La influencia de los límites de grano en las propiedades mecánicas son importantes, pero del cómo estos influyen dependen de las condiciones exactas de la deformación y del material en particular. A bajas temperaturas, los límites de grano actúan como barreras para el movimiento de las dislocaciones fortaleciendo así el material. A elevadas temperaturas es todo lo contrario, los límites de grano disminuyen su fuerza, proporcionando un camino alternativo, tanto para la difusión como para el movimiento de las dislocaciones. Además, las impurezas tienden a segregarse en los límites de grano, por lo cual son modificadas las propiedades de los límites de grano (y por lo tanto del material) en un sin número de formas, dependiendo de la naturaleza y concentración de las impurezas.

Hall y Petch publicaron individualmente la relación entre los límites de grano y la resistencia alrededor de 1950. Hall y Petch estudiaron los diferentes comportamientos pero llegaron prácticamente a la misma conclusión: que la dependencia del tamaño de grano en el límite elástico es descrito por la ecuación:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \dots\dots\dots (4)$$

Donde  $K$  es una constante y  $d$  es el tamaño medio del grano, en donde la dependencia del tamaño del grano está relacionada con la longitud de la banda de deslizamiento [19].

# CAPÍTULO III

## ESTADO DEL ARTE

### 3.1. INFLUENCIA DEL TITANIO EN LA MICROESTRUCTURA DEL METAL DE SOLDADURA

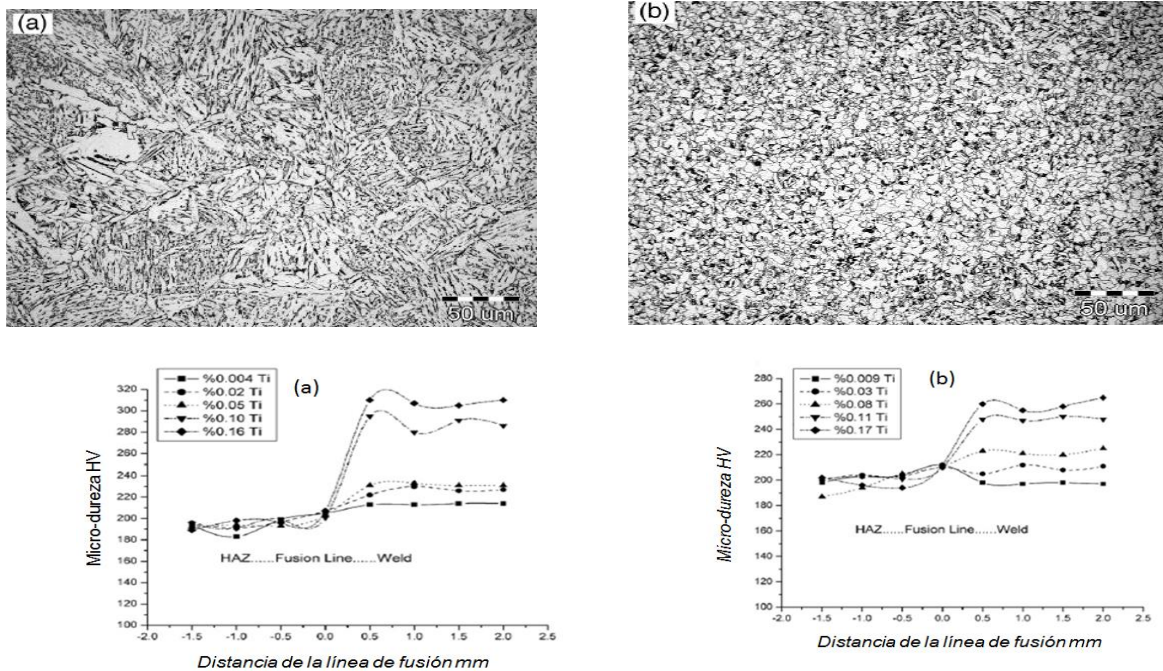
La microestructura depende de los elementos de aleación y de los procesos termo-mecánicos. Los elementos de adición tales como: manganeso (Mn), níquel (Ni), molibdeno (Mo), cromo (Cr), niobio (Nb), vanadio (V), y titanio (Ti), son comúnmente adicionados a los aceros para tubería para obtener las propiedades y microestructuras deseadas, aquellas con las cuales se puedan obtener la mejor combinación de resistencia y tenacidad [25].

La composición química del metal de soldadura es determinada por la composición del electrodo, la disolución del metal base y de reacciones químicas piro metalúrgicas en el arco de soldadura.

Dos enfoques principales han sido propuestos para mejorar la tenacidad del metal de soldadura. Uno es el uso de diferentes tipos de fundentes; el otro de gran interés es para alterar la composición química del metal de soldadura, ya sea a través del uso de metales de relleno o por adiciones en polvo en el metal de soldadura. Los elementos tales como Ni, Cr, Mo y Ti juegan un papel muy importante en el control de la microestructura [25].

Es generalmente aceptado que la ferrita acicular se encuentre en el metal de soldadura. La ferrita acicular tiene un tamaño de grano muy fino y alta concentración de dislocaciones que son las responsables de la tenacidad y ductilidad.

Los elementos de aleación juegan un papel muy importante en las propiedades finales del metal de soldadura, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa el efecto del titanio en el cual se concluyó que cantidades de 0.02-0.05% de Ti en el metal de soldadura, existe un refinamiento de grano y un aumento en la micro-dureza del metal de soldadura.



**Figura 25. Efecto del Ti en el metal de soldadura de un acero API 5L X70 soldado con el proceso de arco sumergido.**

Estudios sobre los elementos de aleación adicionados en el metal de soldadura han concluido que TiN y TiC son sitios favorables para la nucleación de ferrita acicular debido a la cercanía de los planos de ferrita y estas partículas.

Del mismo modo existe un efecto en los aceros avanzados [26] el aumento de la resistencia de los aceros estructurales avanzados ha sido asociado a diferentes mecanismos de esfuerzo. Por ejemplo, el refinamiento de grano el cual es obtenido agregando cantidades pequeñas de elementos micro-aleantes y para el control de las condiciones de laminado, en este caso, la resistencia y la tenacidad son mejoradas al mismo tiempo. La presencia de precipitados nano-métricos en los aceros causa varios efectos; significativamente inhiben la re-cristalización de la



austenita formada por la detención del deslizamiento de los límites de grano el cual suprime la transformación de austenita a ferita, los precipitados nano-métricos son lo suficientemente finos como para funcionar como obstáculos para las dislocaciones móviles lo cual conduce a un aumento significativo de la resistencia [26]. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se analizaron mediante TEM, los precipitados que aumentaron las propiedades mecánicas del material.

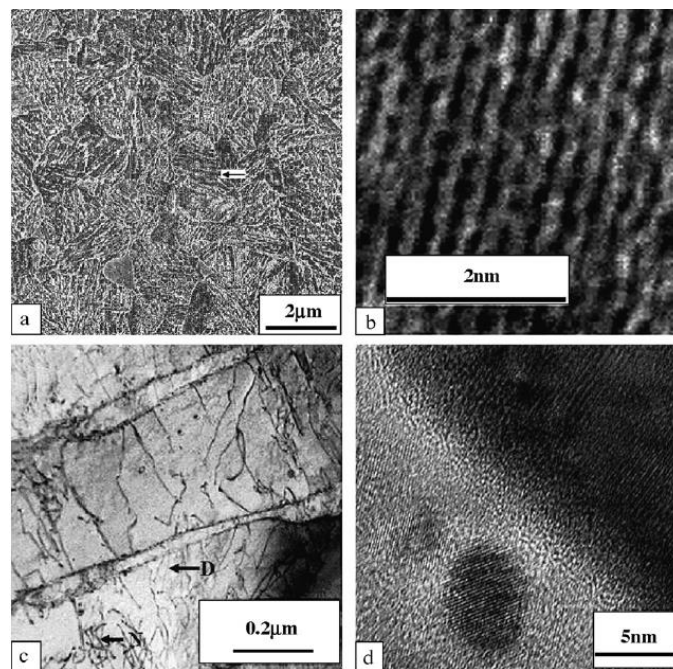


Figura 26. Nanoprecipitados en aceros avanzados analizados por TEM

### 3.2. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN SOLDADURA LÁSER

El avance de la tecnología ha llevado a utilizar nuevos materiales que mejoren las propiedades mecánicas de ciertos materiales, la aplicación de nanopartículas en diversos modos, ha sido una de las actuales tecnologías aplicadas para mejorar las características mencionadas anteriormente. En soldadura se ha encontrado aplicación de nanopartículas de plata (Ag) las cuales mejoran la resistencia a la corrosión [11], además de presentar un refinamiento de grano, los resultados de

este estudio se muestran a continuación (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.):

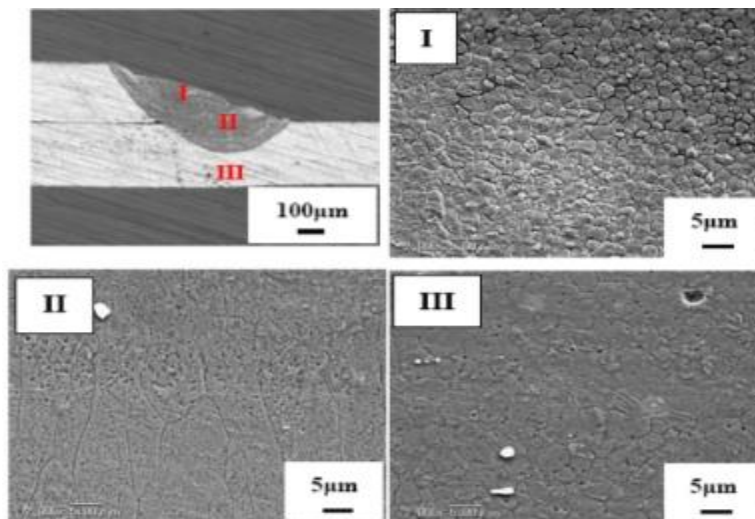


Figura 27. Aplicación de nanopartículas de plata (Ag) en soldadura por láser [11]

Los resultados de resistencia a la corrosión revelaron que la muestra que tenía pasta de nanopartículas de Ag presentó mayor resistencia a la corrosión en comparación con las muestras que no presentaba las nanopartículas y el metal base (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

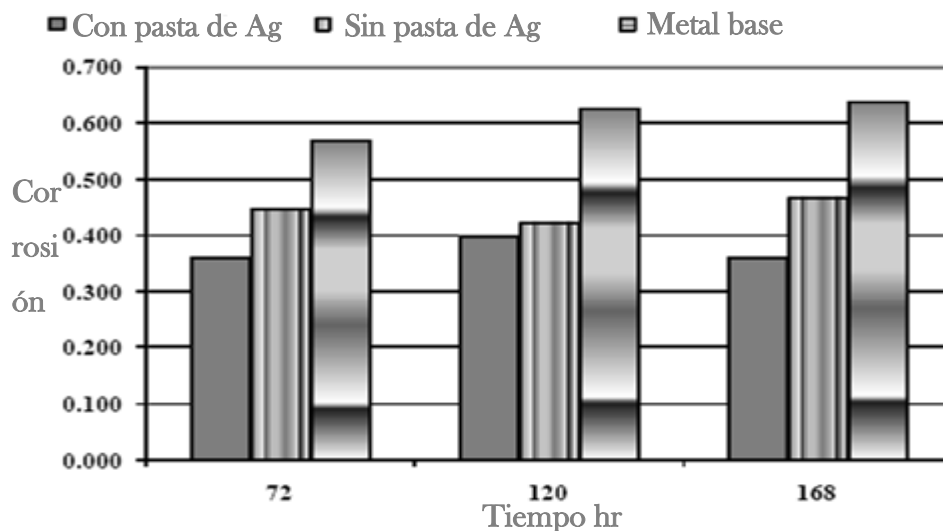


Figura 28. Resultados de corrosión en metal base y placa soldada [11]

# **CAPÍTULO IV**

## **EXPERIMENTACIÓN**

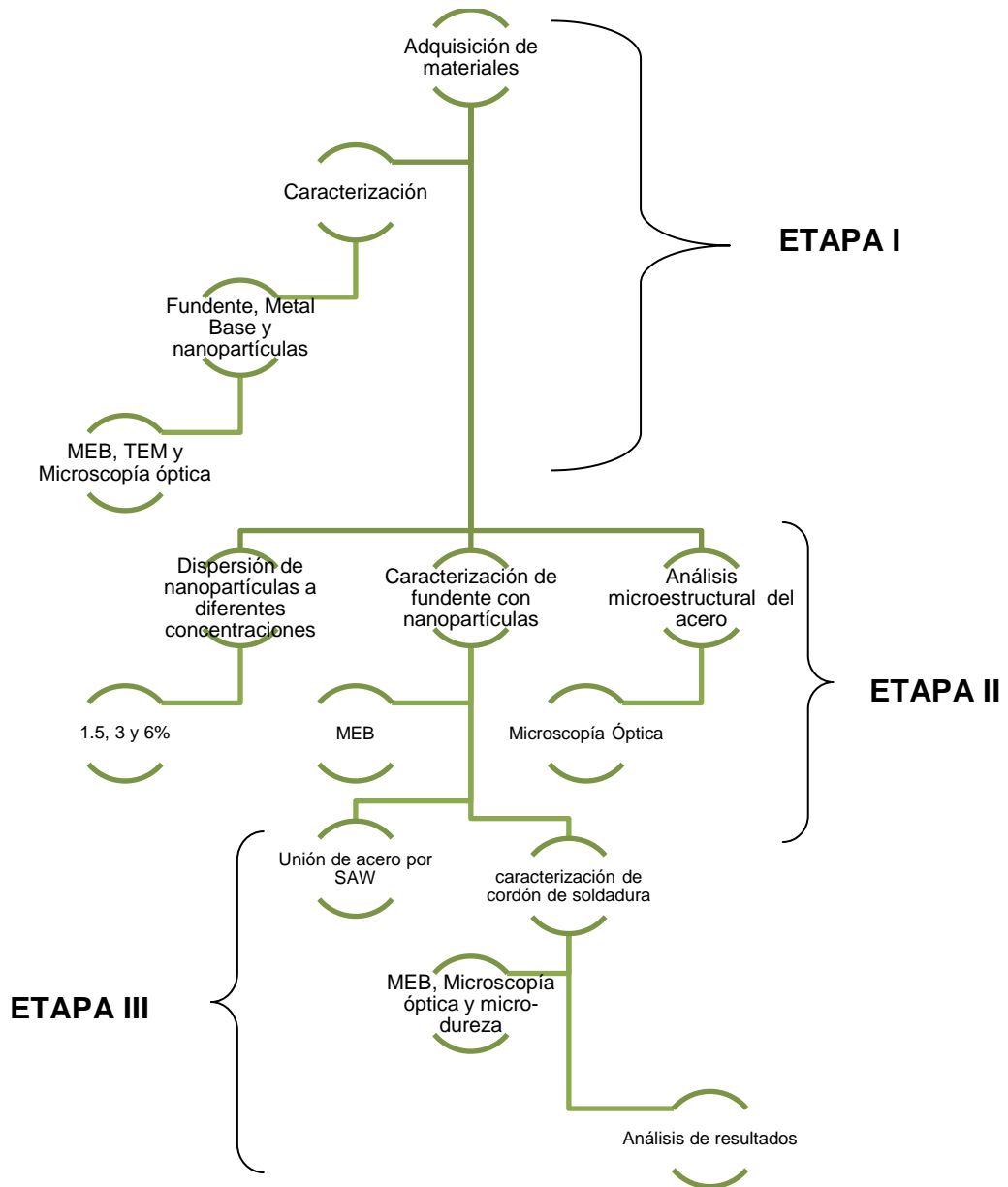
### **4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El desarrollo experimental se llevó a cabo en tres etapas:

Etapa 1): Realizar caracterización del fundente sin y con nanopartículas de TiN. En este caso, se analizan la materia prima por separado empleando MEB y MET.

Etapa 2): Se realizan tres mezclas de fundente a diferentes concentraciones (%) con TiN.

Etapa 3): La realización de las pruebas de soldadura a tope por SAW empleando fundente sin y con TiN. Fijando los parámetros del proceso. Posteriormente, en esta etapa se realiza la caracterización del cordón de soldadura.



## 4.2. MATERIALES Y EQUIPO

Se utilizaron placas de acero API 5L X65 de 16 x 9 cm. Así mismo, se utilizó fundente grado industrial para ser utilizado en el proceso de soldadura por arco sumergido. En la etapa de la impregnación se utilizaron nanopartículas esféricas de 20 nm de TiN marca Nanospring. En la preparación de los materiales impregnados de TiN se empleó un equipo de ultrasonido marca Struers, vasos de precipitados de 2 L marca libre, parrillas de calentamiento con agitación magnética, termómetros, etanol grado industrial y agua destilada. En la preparación metalográfica se emplearon desbastadoras y pulidoras, así como lijas y paños de microcloth y pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  marca Struers. Para el pesaje de las nanopartículas se utilizó una balanza analítica de seis cifras significativas marca Lynd y una mufla de secado marca Lynberg. En la inspección de las muestras se utilizó un estereoscopio y microscopio óptico marca Olympus y a altas amplificaciones se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips y microscopía electrónica de transmisión FEI TUSEM para inspeccionar las nanopartículas de TiN. Finalmente, se empleó un equipo de soldadura SAW.

## 4.3. PARÁMETROS DE SOLDADURA POR SAW

El proceso utilizado para la unión de las placas (a tope) fue el proceso por arco sumergido (SAW). En este caso se emplearon los siguientes parámetros resumidos en la tabla 1:

Tabla 1. Parámetros de soldadura SAW

| <b>Amperaje</b> | <b>Voltaje</b> | <b>Velocidad de avance</b> |
|-----------------|----------------|----------------------------|
| 400 amp         | 30 V           | 15-18 g/min                |

#### 4.4. IMPREGNACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE

Para llevar a cabo la dispersión e impregnación de las nanopartículas en el fundente, se utilizó etanol como medio dispersante en vasos de precipitados de 2 L. La mezcla e impregnación de las nanopartículas de TiN en el fundente se llevó a cabo por 30 min empleando 1.5, 3 y 6% de TiN. La Figura 29 ilustra el aspecto físico de las impregnaciones.



Figura 29. Impregnación y dispersión de nanopartículas de TiN en fundente industrial 995N

Posteriormente, el fundente con las nanopartículas se secaron a 120°C en una mufla de secado Precision Scientific 18EM (Figura 30)



Figura 30. Secado de fundente impregnado con nanopartículas

#### 4.5. PREPARACIÓN Y SOLDADURA DE LAS PROBETAS DE ACERO POR SAW

Primeramente, las placas de acero se caracterizaron por espectrometría de masas para determinar la composición química. Posteriormente, las probetas se soldaron a tope, dejando un gap de 1 mm. En este caso se soldaron cuatro probetas: la primera sin nanopartículas, la segunda con 1.5%, la segunda con 3% y la última con 6% de nanopartículas de TiN (Figura 35).

#### 4.6. CARACTERIZACIÓN DE CORDÓN DE SOLDADURA

Los cordones de soldadura se cortaron transversalmente, como se aprecia en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.1**. Posteriormente, se prepararon por técnicas de metalografía. Es importante mencionar que una de las placas no se consideró en este trabajo debido a que presentaba afectación térmica (corte con gas acetileno). Por lo tanto, la primera mezcla del fundente con 1.5% de nanopartículas de TiN no se empleó.

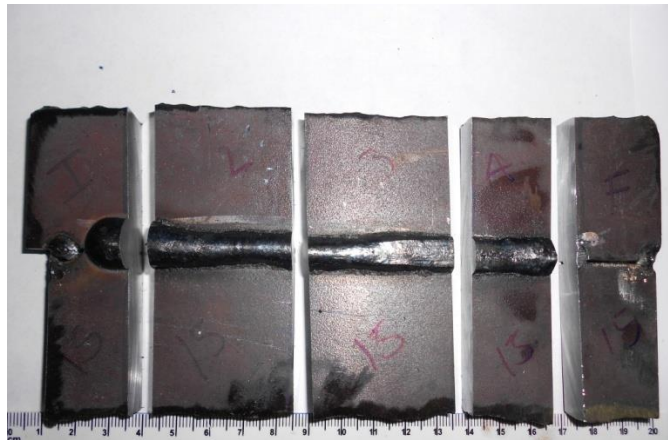


Figura 31. División de regiones de acero placa soldada de acero API 5L X65

El revelado de la microestructura se llevó a cabo con Nital 5 por 2 s de inmersión de la muestra. La inspección de la microestructura se realizó con un estereoscopio marca Olympus y a alta amplificaciones con un microscopio óptico marca Olympus. Así mismo, se inspeccionaron muestra por microscopía electrónica de

barrido. Finalmente, se realizó un perfil de microdurezas en la escala Vickers usando un indentador piramidal de diamante y una masa de 500 gr.



# CAPÍTULO V

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO Y FUNDENTE

La Tabla 2 muestra la composición típica de un acero API 5L X65. Se aprecia que es un acero de bajo carbono y con contenidos significativos de manganeso. En este caso el acero es fácilmente soldable. Así mismo, se ilustra el aspecto físico de la placa (Figura 32).

Tabla 2. Composición química de acero API 5L X65

| <b>C</b> | <b>Mn</b> | <b>Si</b> | <b>S</b> | <b>P</b> | <b>Al</b> | <b>Nb</b> | <b>Cu</b> | <b>Cr</b> | <b>Ni</b> | <b>Ti</b> | <b>Ca</b> | <b>Mo</b> |
|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.05     | 1.25      | 0.2       | 0.002    | 0.005    | 0.1       | 0.1       | 0.4       | 0.1       | 0.4       | 0.01      | 0.002     | 0.01      |



**Figura 32. Placas de acero API 5L X65**

La composición química del fundente es proporcionada por el proveedor (Tabla 3). Es importante resaltar el contenido de la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), que es el compuesto principal en el fundente debido a que disminuye el punto de fusión, reduce impurezas y humecta la soldadura. Los otros contenidos están cuantificados en forma de óxidos. La Figura 33 muestra el aspecto inicial del fundente. Este

aspecto poroso permite coadyuvar la impregnación de las nanopartículas de TiN sobre la superficie del fundente y, a su vez ser el medio de transporte de las nanopartículas al charco de soldadura.

**Tabla 3. Composición química de fundente industrial 995N**

| <b>%SiO<sub>2</sub></b> | <b>%MnO</b> | <b>%MgO</b> | <b>%CaF<sub>2</sub></b> | <b>%Na<sub>2</sub>O</b> | <b>%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>%CaO</b> | <b>%ZrO<sub>2</sub></b> | <b>%FeO</b> | <b>%TiO<sub>2</sub></b> | <b>%Metales de aleación</b> |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|
| 19                      | 11          | 16          | 14                      | 3                       | 27                                  | 5           | 2                       | 1           | 1                       | 3 máx.                      |



**Figura 33. Fundente industrial 995N**

## **5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TiN**

La Figura 34 muestra el aspecto de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión. Se aprecian aglomerados de nanopartículas de TiN de morfologías semi-redondas. La naturaleza química de las mismas identifica por

EDX picos intensos de Ti y N. Así, picos de menor intensidad de elementos propios de la rejilla: Cu y C. Los otros elementos corresponden a impurezas que se obtienen en la obtención de las nanopartículas de TiN

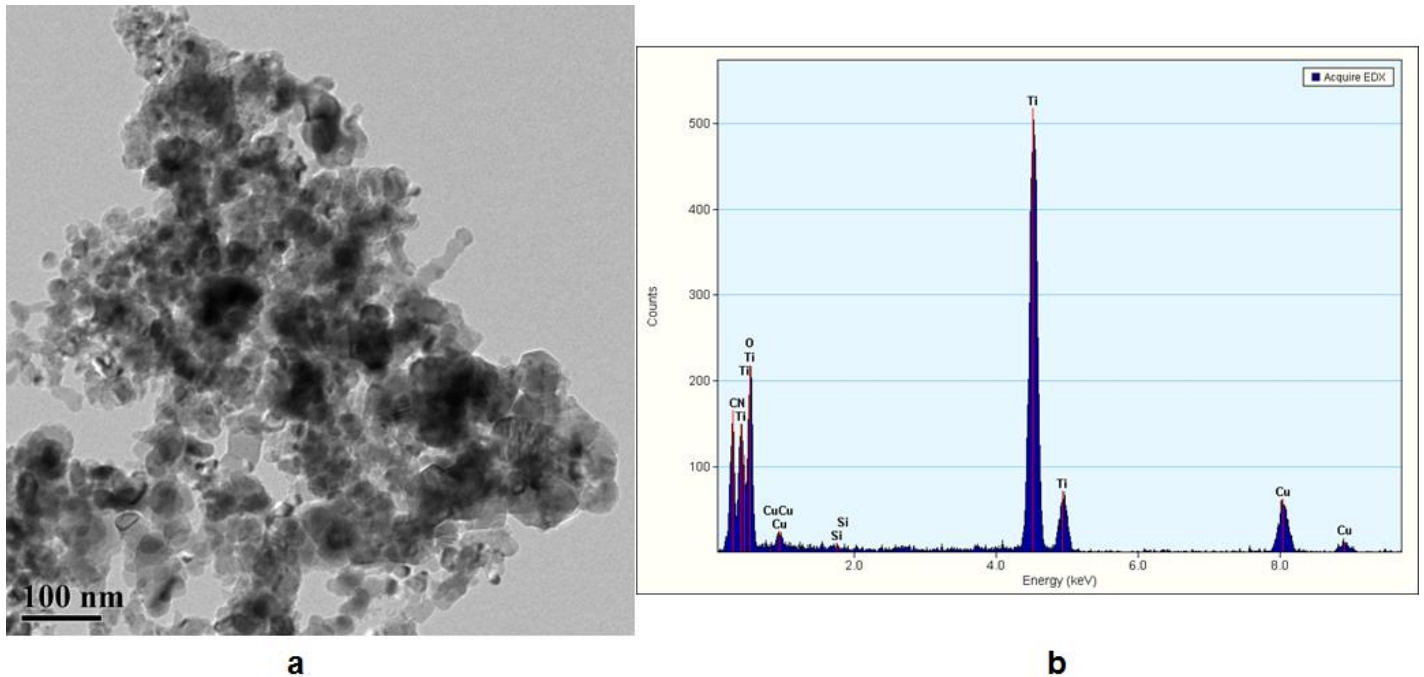


Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de transmisión y EDX de las nanopartículas de TiN.

### 5.3. UNIÓN DE LAS PLACAS DE ACERO POR EL PROCESO SAW

La Figura 35 muestra las placas de acero unidas a tope por el proceso de soldadura sumergida. Se observa que las cuatro muestras tienen buena penetración de la soldadura. Inclusive se aprecia que en la placa con 1.5% de TiN hay un exceso de penetración.

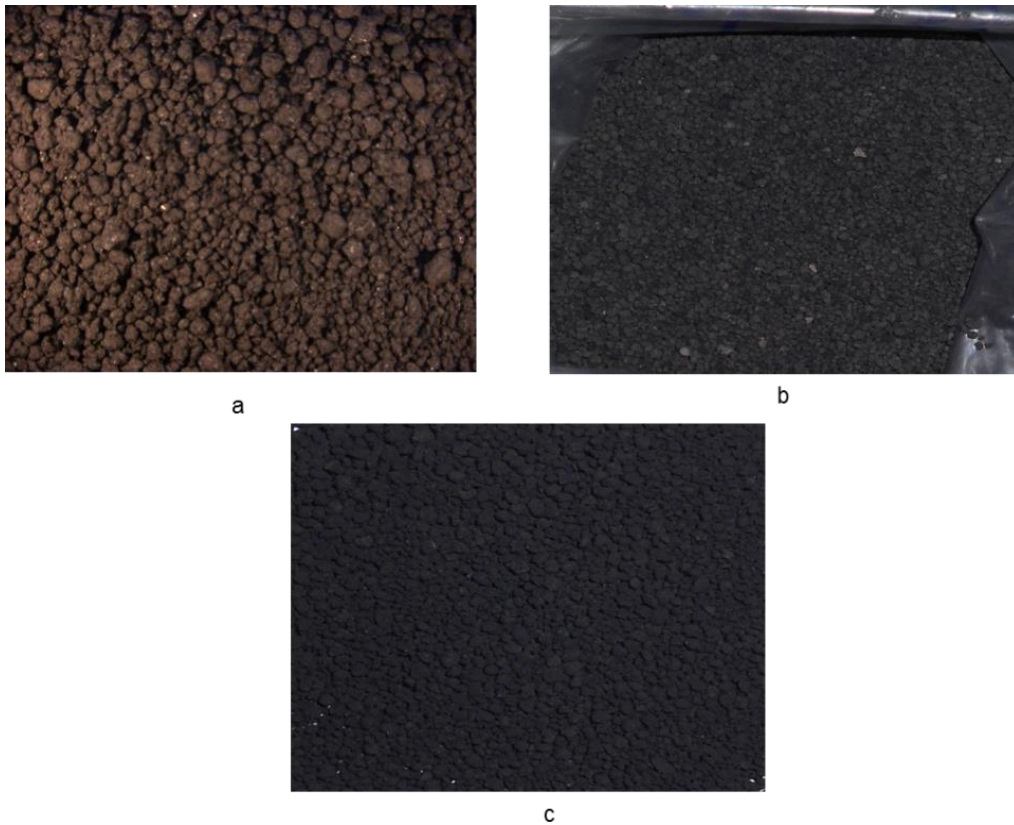


Figura 35. Acero API 5L X65 soldado con diferentes cantidades de nanopartículas de TiN

#### 5.4. IMPREGNACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE

La figura 36 a), b) y c) muestra la apariencia física del fundente sin y con 3 y 6 % de nanopartículas de TiN, respectivamente. Comparativamente, se observa que al incrementar el porcentaje de las nanopartículas de TiN se torna de un color negro.





**Figura 36. (a), (b) y (c). Imágenes del fundente sin y con nanopartículas de TiN. a) sin nanopartículas. b) 3% de nanopartículas de TiN y c) 6% de nanopartículas de TiN**

Mediante la microscopía electrónica de barrido se inspeccionó el fundente sin y con nanopartículas de TiN. Se observó que la naturaleza química del fundente muestra contenidos principales de Ca y Si. Correspondientes a los compuestos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaF}_2$ . Así mismo, se aprecian bajos contenidos de Mn, Na, Ti y K (figura 37).

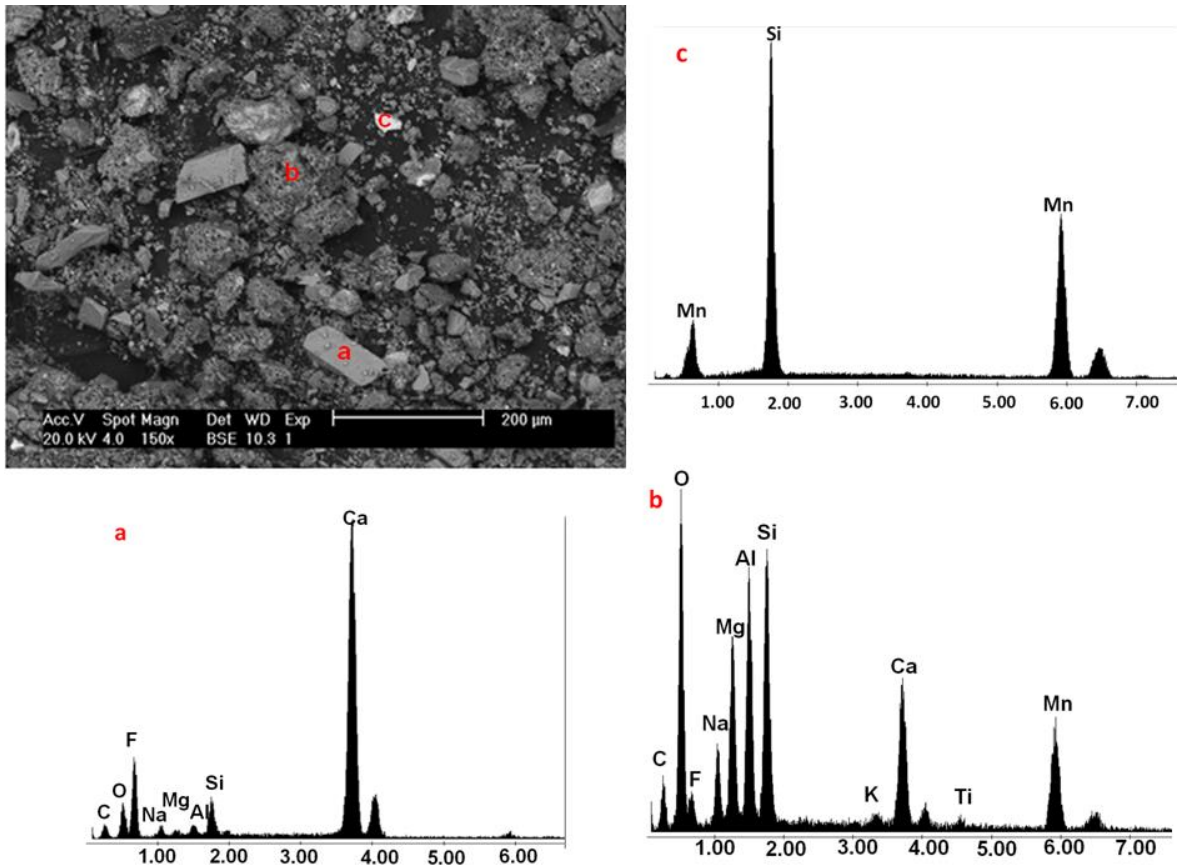


Figura 37. Imagen de electrones retrodispersados y EDX del fundente, a)Fluorita b) SiMn y c) Compuesto de estequiometría compleja

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.8** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.39** muestran el fundente sin y con nanopartículas de TiN con sus respectivos análisis por EDAX. Se aprecia que la partícula del fundente, sin la impregnación de las nanopartículas, tiene microporosidad. Esta condición física permite que se depositen las nanopartículas de TiN en el interior de las microcavidades. Actuando como medio de transporte del TiN al charco líquido de la soldadura, además, se resalta un bajo contenido de Ti (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.38**). El fundente impregnado de nanopartículas de TiN se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.39**. Notablemente, se aprecia un incremento en el pico intenso del Ti así como en el N.

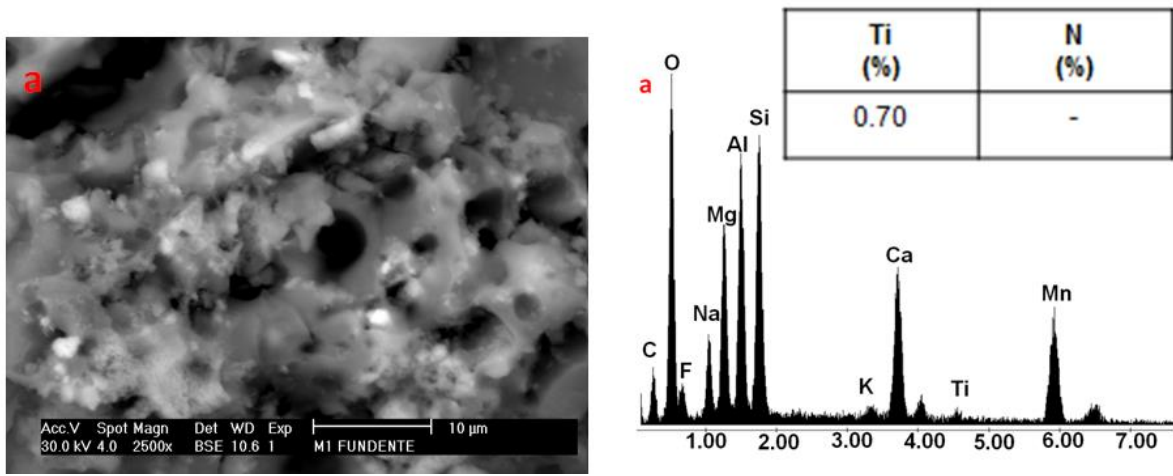


Figura 38. Imagen de electrones retrodispersados y EDAX del fundente. a) Partícula sin impregnación de nanopartículas de TiN

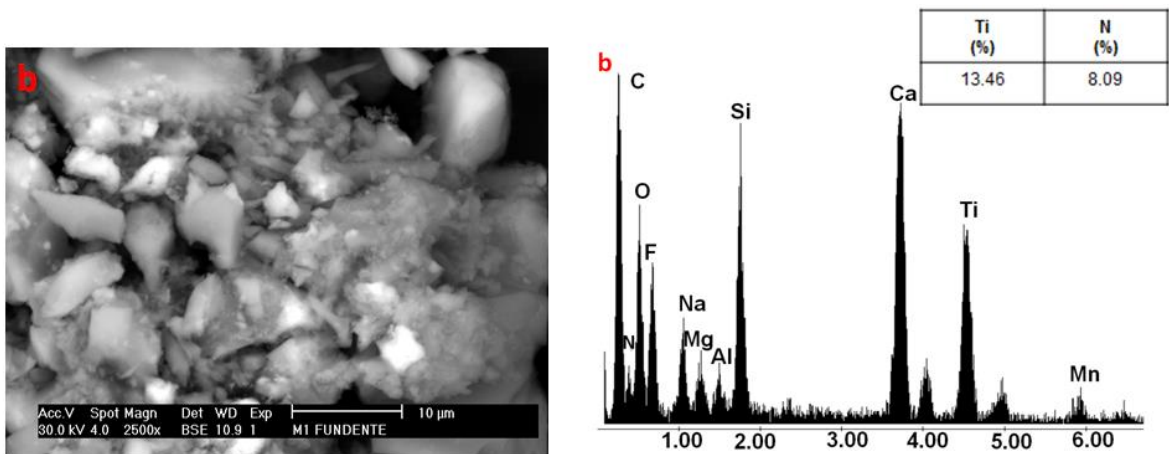


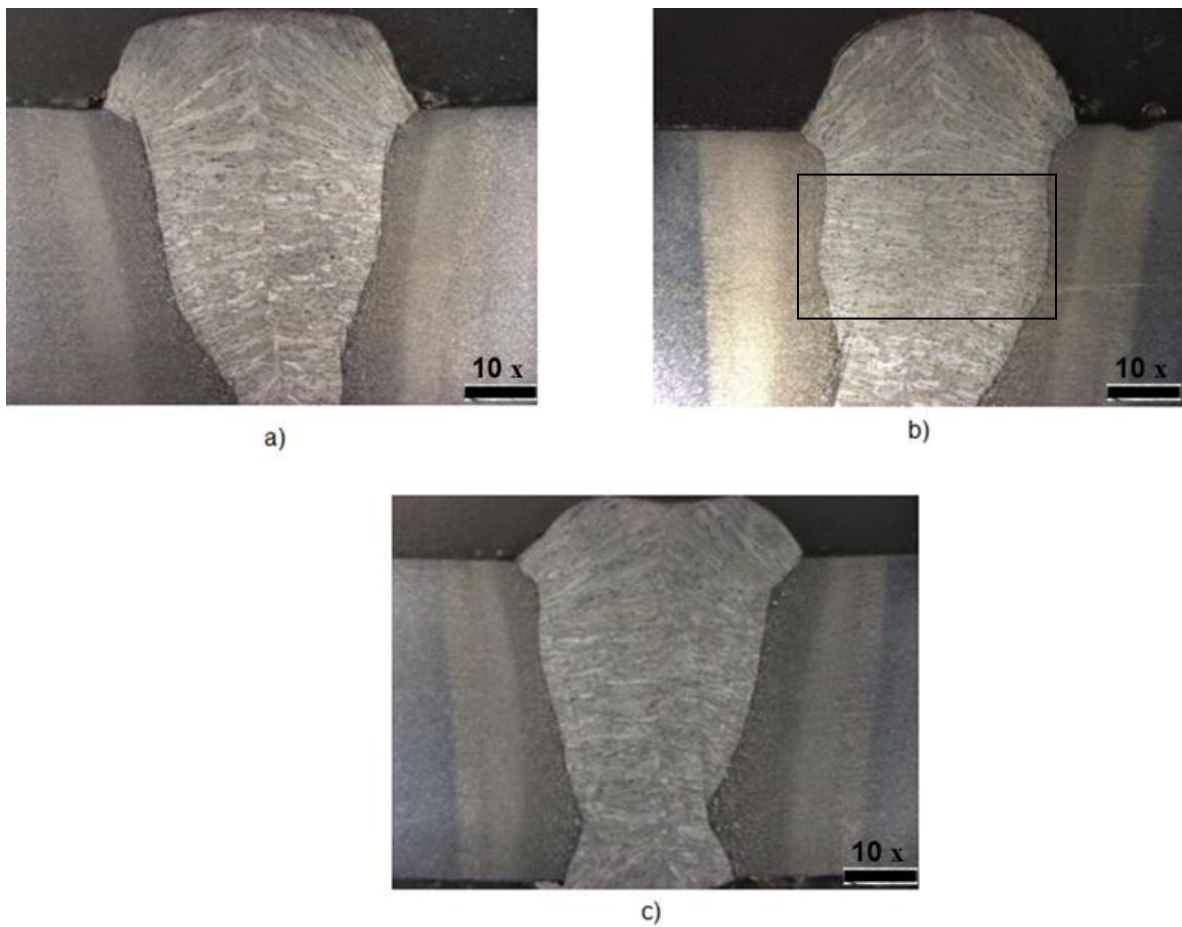
Figura 39. Imagen de electrones retrodispersados y EDAX del fundente. b) partícula impregnada de nanopartículas de TiN

## 5.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES DE LAS PLACAS SIN Y CON NANOPARTÍCULAS EN EL FUNDENTE

La Figura 40 (a), (b) y (c) muestra por estereoscopio cordones en placas de acero sin y con nanopartículas de TiN. En la Figura 40 (a) se aprecia estructura columnar en la zona de unión. En contraste, en la zona central de la soldadura se



observa una disminución del grano columnar (recuadro de la Figura 40 (b)). Con 6% de TiN el efecto sobre el aspecto columnar es poco notable (Figura 40 (c)).



**Figura 40. Análisis del cordón de soldadura a bajos aumentos, a) Sin nanopartículas de TiN, b) Cordón con 3% de nanopartículas de TiN y c) Cordón con 6% de nanopartículas de TiN**

Analizando del mismo modo a bajos aumentos en la interface del cordón de soldadura se aprecia un crecimiento de grano columnar de tamaño alargado y transversalmente estrecho (Figura 41 (a)). Por el contrario, el fundente con 3% de nanopartículas de TiN utilizado en la soldadura modifica ligeramente la razón de aspecto del grano columnar (**¡Error! No se encuentra el origen de la**

referencia.1 (b)). Del mismo modo microestructural se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.1 (c)**.

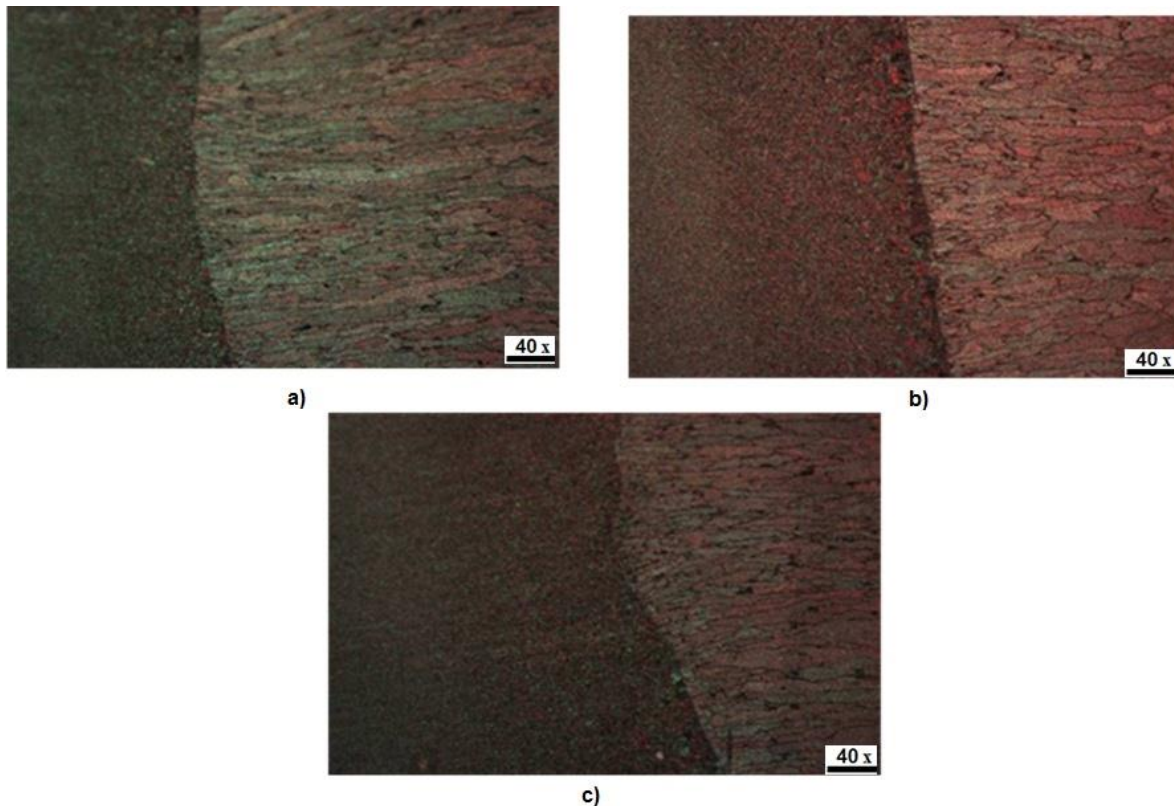


Figura 41. (a), (b) y (c). Imágenes por estereoscopio del cordón de soldadura a ampliaciones 40X en placas de acero soldadas a tope por el proceso de arco sumergido. a) Sólo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.2 (a)**, (b), (c) muestra microestructuras en la zona central del cordón de la soldadura sin y con fundente impregnado de nanopartículas de TiN. Se aprecia una microestructura típica de una soldadura con granos columnares (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.2 (a)**). Cualitativamente, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.2 (b)** y (c), se observa una ligera modificación de grano columnar a equiaxial en la muestras con nanopartículas de TiN. Usando el fundente como

medio de transporte en el proceso de arco sumergido. Comparativamente, se observa la evolución microestructural de una parte del cordón de soldadura a altos aumentos (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.2 (a), (b) y (c)).

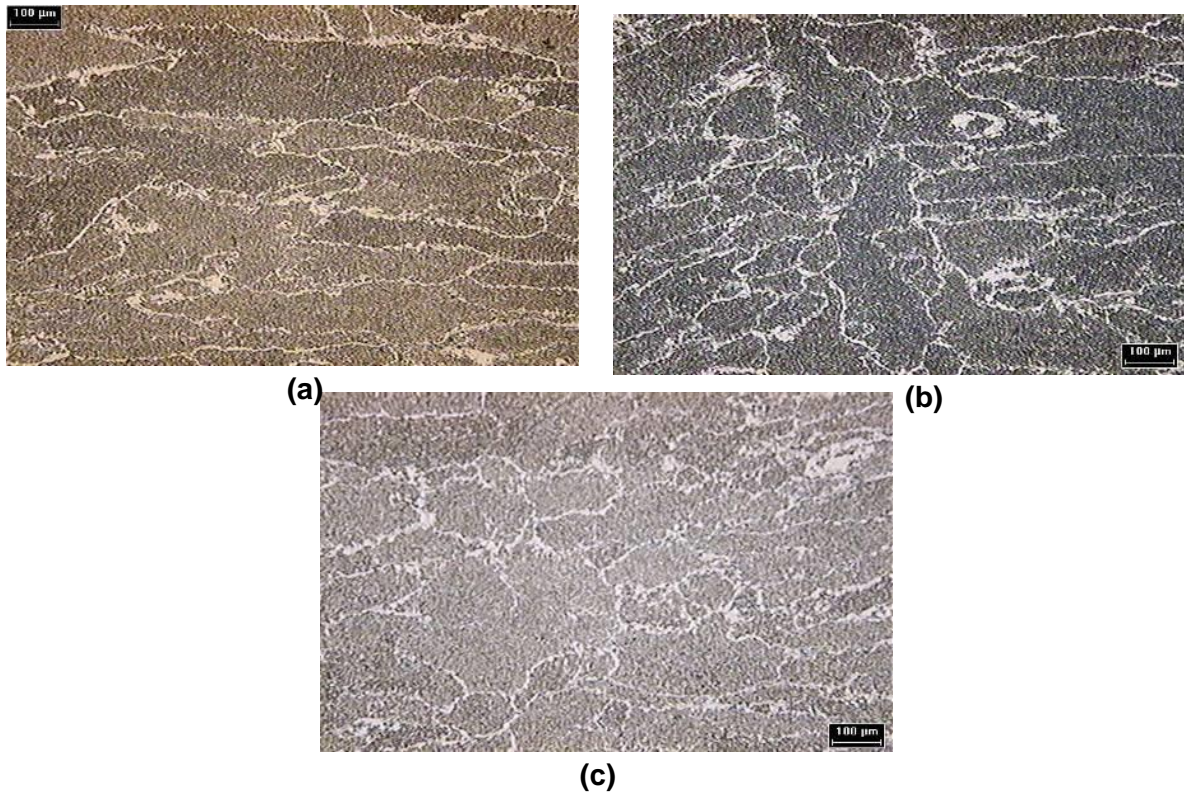
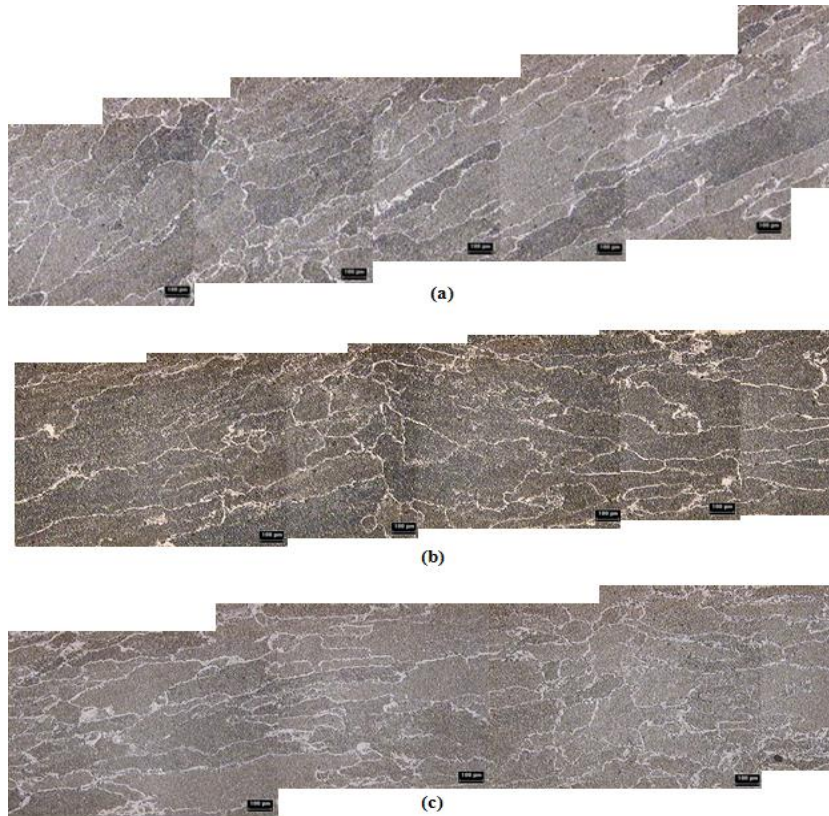


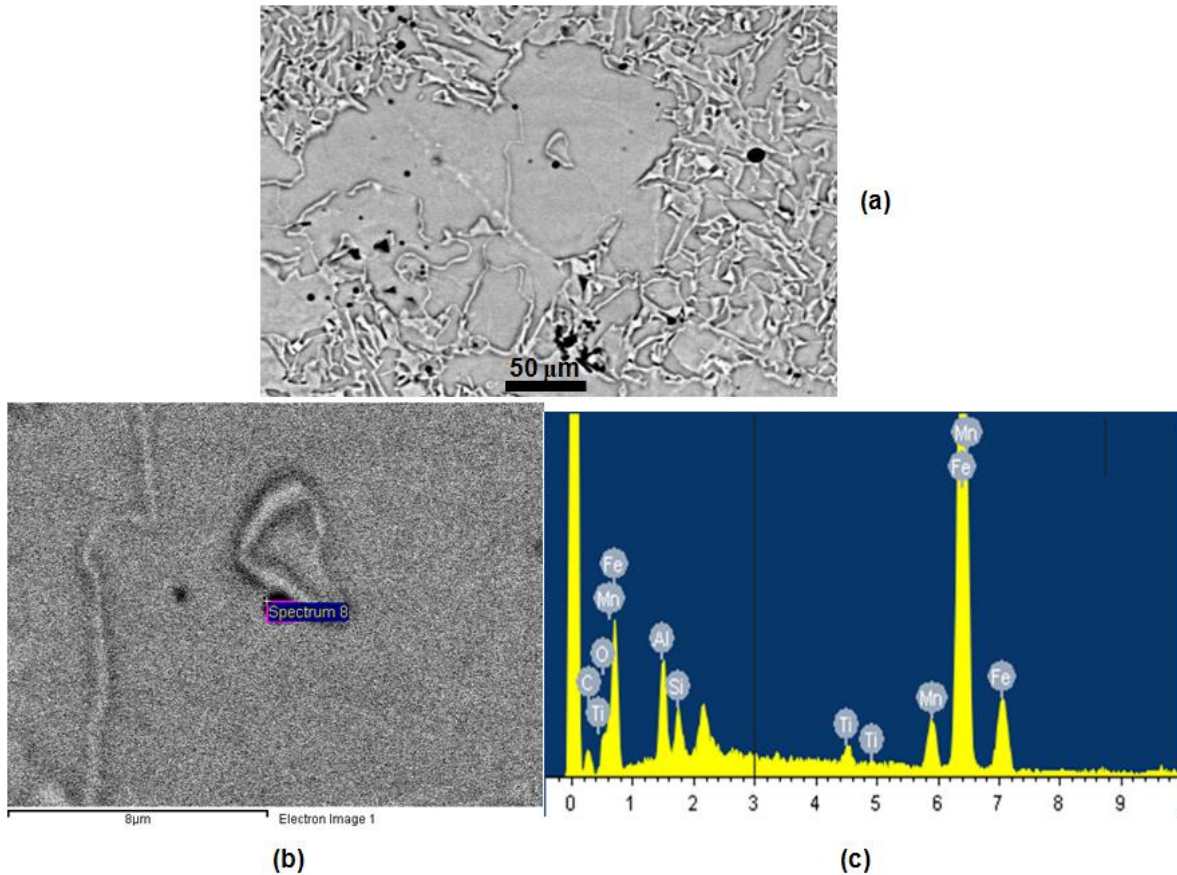
Figura 42. (a), (b) y (c) Micrografías a altos aumentos. a) Solo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN





**Figura 43. (a), (b) y (c). Micrografías a altos aumentos. a) Solo fundente, b) Fundente impregnado con 3% de nanopartículas de TiN y c) Fundente impregnado con 6% de nanopartículas de TiN**

Inspecciones a altas ampliaciones por microscopía electrónica de barrido se aprecia a detalle la modificación de granos en el cordón de soldadura. La Figura 45 (a) muestra una imagen por electrones retrodispersados de la placa unida con 3% de nanopartículas de TiN. Se aprecia zonas de grano muy fino menores a 40  $\mu\text{m}$ . adyacentes a tamaños de grano grandes. Las zonas en color brillantes corresponden a carburos de hierro (cementita). Es importante señalar que los puntos en color negro son de naturaleza química del Ti. Esta detección química puntual se muestra en el patrón obtenido por EDX (fig. 44 (b) y (c)).



**Figura 44. a) Imagen de electrones retrodispersados de modificación de grano por nanopartículas de TiN adicionadas en el fundente, b) y c) Naturaleza química de la zona analizada por EDX.**

En análisis por mapeo en zonas con tamaños de granos pequeños de morfologías irregulares y adyacentes a puntos negros, muestran trazas de elementos de Ti. En este caso el elemento N (nitrógeno) es un elemento muchas veces difícil de detectar cuando se tienen poco contenidos de este elemento (Figura 45).

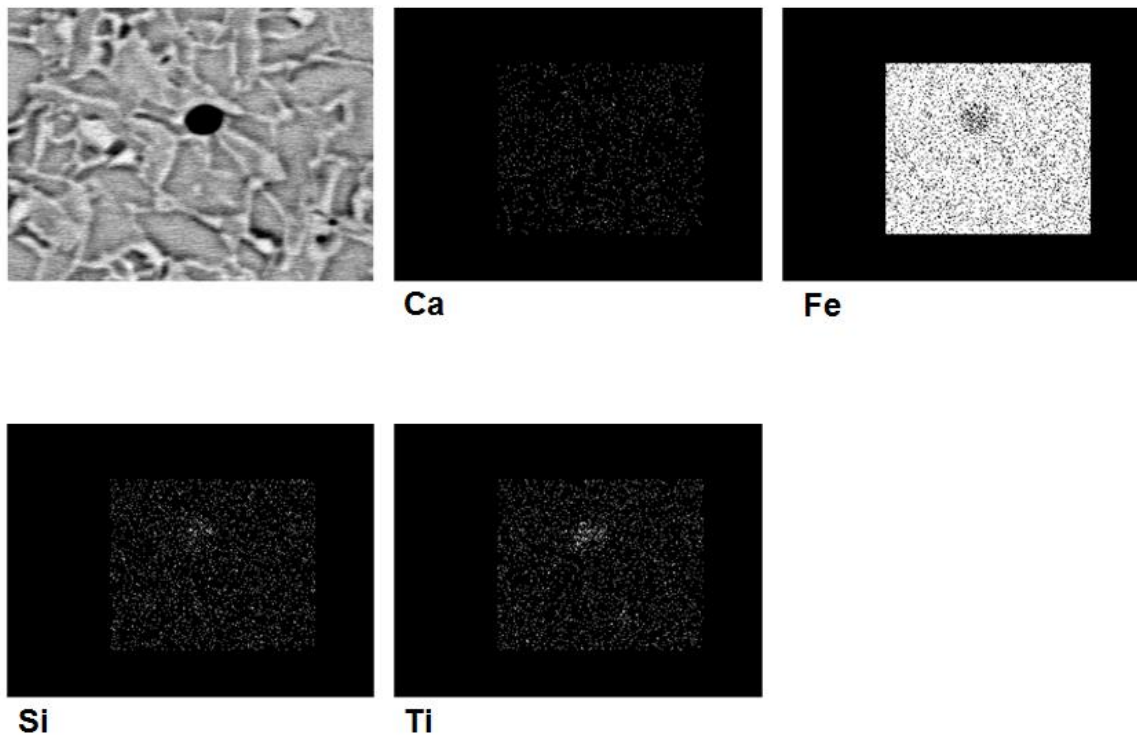


Figura 45. Composición química elemental por la técnica de mapeo por EDX

Los resultados del efecto de la adición de las nanopartículas de TiN sobre el cordón de soldadura, se aprecia en el perfil de microdureza (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.46**). Se observa que a medida que se incrementa la cantidad de de 3 a 6% de las nanopartículas de TiN, aumenta la microdureza en la zona de la soldadura.

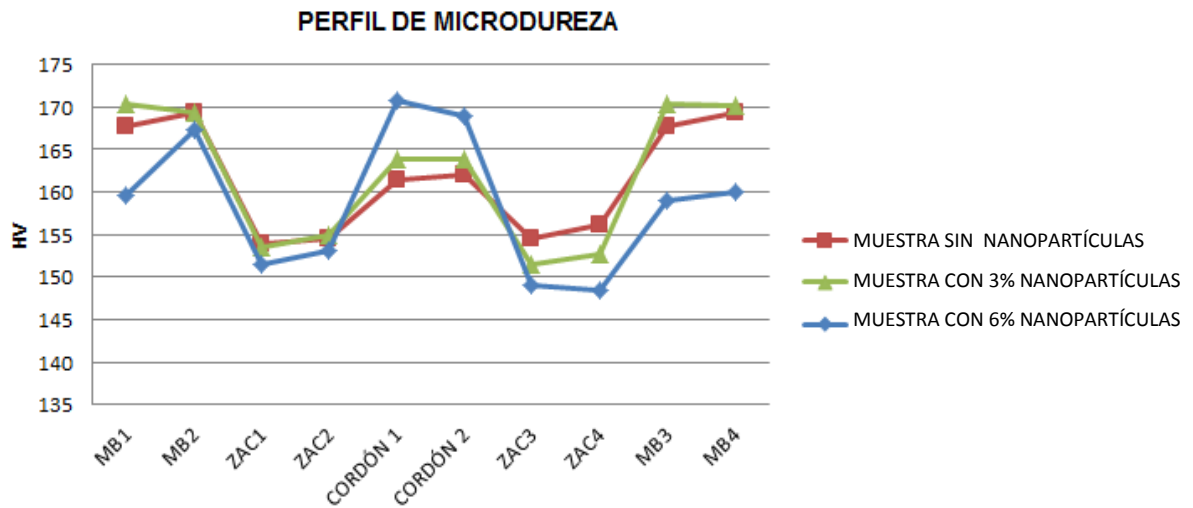


Figura 46. Efecto de las nanopartículas de TiN en la microdureza del metal de soldadura

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. 47** se aprecia la división de las zonas en los cordones de soldadura, en las cuales se realizaron las indentaciones para el análisis de microdureza.



Figura 47. Identificación de zonas para el análisis de microdureza

# CONCLUSIONES

La topografía de las partículas del fundente permite impregnarlas de nanopartículas de TiN. Permitiendo que el fundente actúe como medio de transporte del TiN para reaccionar en el charco de soldadura que se genera en el proceso de soldadura por arco sumergido (SAW). Analizando los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- ✓ Porcentajes igual o mayores a 3 % de nanopartículas de TiN cubren completamente la superficie del fundente.
- ✓ Las nanopartículas sobre el fundente no presentan efectos negativos en la penetración del cordón de soldadura.
- ✓ Los fundentes con 3 y 6% de nanopartículas de TiN tienen afectos sobre la razón de aspecto de la microestructura en el grano columnar.
- ✓ Adicionalmente, incrementa ligeramente la microdureza en el metal de soldadura (zona de fusión).

Evidentemente, bajo los parámetros de soldadura por SAW empleados, estos resultados parciales sugieren modificar (parámetros) o incrementar el contenido de nanopartículas sobre el fundente. Con el fin de lograr un cambio notablemente de la microestructura: de columnar a equiaxial.



# BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Fragiel. Características microestructurales, comportamiento electroquímico y agrietamiento asistido por el medio ambiente en aceros microaleados. Venezuela 2008.
- [2] M. Ramini. E Surian. Efecto del procedimiento de soldadura sobre las uniones soldadas de aceros micro-aleados para cañería. Sao Paulo Brasil. 2009.
- [3] Society, A. W. Manual de Soldadura tomo I. En A. W. SOCIETY.
- [4] Wing, C. E. Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. *Contacto Nuclear* , 1-6. 2006.
- [5] K. Fredy. New Analytical applications of gold nanopartiles. Universitat Regensburg. Indonesia. 2008.
- [6] García J. Abellán G. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Univercidad de Alicante. Alicante 2007.
- [7] D. Jackson. Dynamic and catalytic properties of some metallic nanoparticles. Georgia Institute of Technology. Georgia 2004.
- [8] H. van Swygenhoven. Nanotoday. Rusia 2007.
- [9] M. Rodriguez. Obtención de nanopartículas y nano-ordenamientos metálicos empleando la química de los ompuestos de inclusión. Chile 2007.
- [10] S.Kou. Wleding Metallurgy. Secon edition Wisconsin 2003.
- [11] M. Ishak, K. Yamasaki. Microestructure and corrosion behavior of laser welded magnesium alloys with silver nanoparticles.. Japan 2010.
- [12] . K.J. Kurzydowski. Physical, chemical, and Mechanical properties of nanostructured material Warsaw University of technology Poland 2006.

- [13] J.C. Aguilar. México. Propiedades Mecánicas de las aleaciones intermetálicas nanoestructuradas  $Al_3Ti-X$  en donde  $X=Fe, Cr$  y  $Mn$ . 2005.
- [14] Y. Lu and P. Liaw. The mechanical properties of nanostructured material. University of Tennessee 2001.
- [15] H. Whang. Nanostructured metals and alloys processing, microestructure, mechanical porperties and aplicaciones. Woodhead Publishing 2011.
- [16] A.K. Das. The present and the future of line pipe steels for petroleum industry. India 2012.
- [17] G.T.Park. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of pipeline steel. Korea 2008.
- [18] S. Berbenni. Impact of the grain size distribution on the yield stress of heterogeneous materials. France 2006.
- [19] M. Meier. Hall-Petch Relationship. Department of Chemical Engieneering and Materials Science. California 2004.
- [20] S. Kou. Y. Le. Welding parameters and the grain structure of weld metal a thermodymanic consideration. Abril 1988.
- [21] Q. Bing E. Lavernia. Mechanical properties of nanostructured materials. California Enero 2005.
- [22] C. Suryanarayana. Nanocrystalline materials-Current research and future directions. Raleigh 2000.
- [23] R. Rodriguez, J.M. Cabrera. Estudio de la relación Hall-Petch en aceros (0,6%C) submi-crométricos. España 2011.
- [24] C. Suryanarayana. The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and Concerns. Orlando 2002.
- [25] B. Beidokhti, A.H. Koikabi. Influences of titanium and manganese on high strength low alloy SAW weld metal properties.