Teknik yazı

API STANDARDI PETROL VE DOĞALGAZ BORULARI ÇELİKLERİNE GENEL BİR BAKIŞ

Erdoğan TEKİN Atılım Üniversitesi

ÖZET

Tüm dünyada petrol ve doğalgaz sanayiinde API standardı borular kullanılır. Yıllarca bu borular için X-52 ve X-60 çelikleri kullanıldı. Daha sonraki yüksek dayanç gereksinmeleri X-65, X-70 ve X-80 çeliklerinin gelişmesine yolaçtı. Bu çeliklerde yüksek dayanç dışında, yüksek çarpma tokluğu ile kaynaklanabilirliğin de sağlanması zorunlu oldu. Günümüzde X-100 çeliği de üretilmekte ve X-120 için AR-GE çalışmaları sürmektedir. NABUCCO PROJESİ'nin de gündemde olduğu bu günlerde, bu çelikleri içyapıları ve mekanik özellikleri ile tanımak gerekir. Bu bildiride, temel metalbilimsel bilgilerden başlayıp son 10 yılı aşkındır yapılmış araştırmalar değerlendirilmektedir.

SYNOPSİS

Petroleum and natural gas industries in the whole world use API standard pipes. For years, X-52 and X-60 steels were used for these pipes. Later in years, higher strength requirements led to the development of X-65, X-70 and X-80 steels. Apart from high strength, in these steels high impact toughness and weldability are also required. Today X-100 is being produced and RD work for X-120 steel is underway. As NABUCCO PROJECT is on the table these days, it is a necessity to know about these steels, their microstructures and mechanical properties. In this presentation, starting from fundamental metallurgical knowledge, the research that has been carried out during the last 10 years is being evaluated.

1. GİRİŞ

Çeliklerin bileşimine Nb ve V katımları ilk kez 2. Dünya Savaşı yıllarında ABD'de yapıldı. Ancak, yüksek dayançlı düşük alaşımlı (YDDA) çeliklerinin gelişimi 1960'lı yıllarda başladı. Nb ve V elementlerinin çok az (<%0,10) katımlarıyla C-Mn çeliklerinin dayancının arttığı bulundu (1).

O yıllardan beri gerçekleştirilen araştırmalarla, içyapıları ferritli + çok az perlitli olan YDDA çelikleri geliştirildi. Bunlar arasında yalın Nb, yalın V, yalın Ti içerikli olanlar gibi V+Nb, V+Ti, Nb+Ti, Nb+Mo ve V+N içerikli olanlara son yıllarda üçlü ve dörtlü alaşımlılar da katılmıştır.

1970'li yıllardan itibaren konunun önemine ilişkin bir çok uluslararası kongreler düzenlendi (2-5) ve özel kaynakça yayınlarında bu konu ele alındı (6). Türkiye'de bu konu ilk kez 1979'da duyuruldu (7). Daha sonraki yıllarda bu konu seminerlerde işlense de (8,9) YDDA çelikleri Türkiye'de önemli boyutta araştırmalara konu edinilmedi.

Dünyadaki petrol ve doğalgaz yataklarının ~%20 kadarının kuzey kutup alanı içinde yer aldığı bilinmektedir. Ancak, rafinerilerin çoğu da bu yöreden uzaklardadır. Alaska'dan, Sibirya'dan, Kuzey Denizi'nden, Hazar kıyılarından rafineri bölgelerine daha çok ve daha hızlı taşınım gerçekleştirebilmek için gittikçe daha yüksek basınç kullanımı zorunlu olmuştur. Bu nedenle, kullanılan boruların çeliklerinin dayancının artırılması da kaçınılmaz olmuştur. Yüksek dayançlı çeliklerin kullanımı sonucu hem boruların et kalınlığı inceltilebilmekte ve hem de ağırlıklar azaltılarak ekonomi sağlanabilmektedir. Konu yalnız toprak üstü boruları değil, derin deniz borularını da kapsamaktadır.

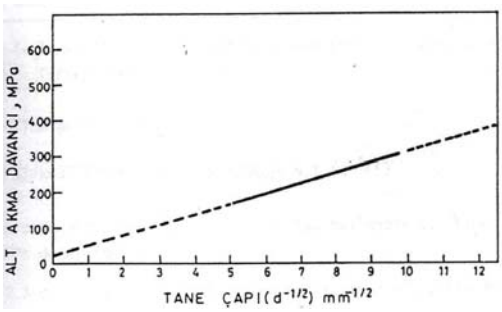
Daha üstün nitelikli petrol ve doğalgaz boru çeliklerinin geliştirilmeleri, temelde, gittikçe artan gereksinmeleri karşılayabilme zorunluluğundan doğmuştur. Bu çeliklerde istenilen başlıca özellikler şöylece sıralanabilir:

a) yüksek dayanç (σ_a);
b) yüksek çarpma tokluğu (DWTT, CVN);
c) yüksek kaynaklanabilirlik (C_E);
d) biçimlenebilirlik;
e) ekşi ortamlarda yüksek yenim direnci.

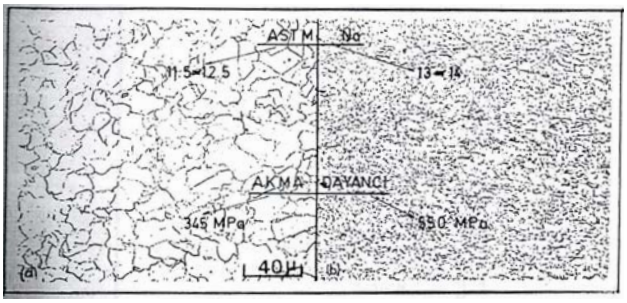
2. DAYANÇ

Çeliklerde dayancı artırmanın en etkin yöntemi, karbon içeriğini artırmaktır. Ancak, karbon artırıldıkça çarpma tokluğu ve kaynaklanabilirlik olumsuz etkilendiğinden YDDA çeliklerinin geliştirilmesine, bir anlamda, tersten başlanılmıştır: Yani, tokluk ve kaynaklanabilirliği yüksek tutmak için çeliğin %C düzeyleri düşük tutulmuştur. Bundan sonraki adım metalbilimsel yöntemler kullanarak çeliğin dayancını yükseltmek olmuştur.

Çeliklerde dayancı (σ_a) artırmanın en etkin bilimsel yöntemleri, artan önem sırasına göre, şöylece sıralanabilir:
katı çözelti sertleşmesi,
işlem sertleşmesi (=pekleşme),
çökelim sertleşmesi,
ferrit tane küçülme sertleşmesi.
Ferrit tane küçülme sertleşmesi ile dayanç artışı HALL-PETCH denklemine ($\sigma_a = \sigma_0 + k.d^{-½}$) dayandırılır. Şekil 1'de ortalama ferrit tane büyüklüğü düştükçe σ_a'nın arttığı görülmektedir.
Bu olgunun içyapı kanıtı ise Şekil 2'de sergilenmektedir.



Şekil 1

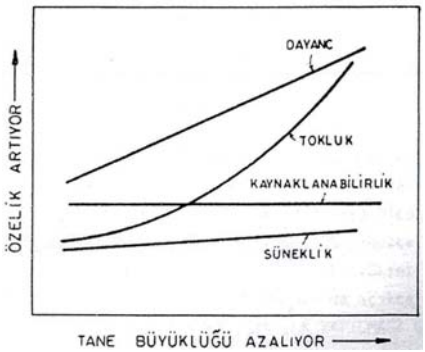


Şekil 1

Açıkça anlaşılacağı gibi, düşük hatta çok düşük karbonlu çeliklerde dayancı artırmak için ferrit tane büyüklüğü olabildiğince küçültülmelidir.

3. ÇARPMA TOKLUĞU

Ferrit tane büyüklüğünün küçülmesi kaynaklanabilirliği pek etkilemese de dayanç gibi çarpma tokluğunu da artırmaktadır (Şekil 3).

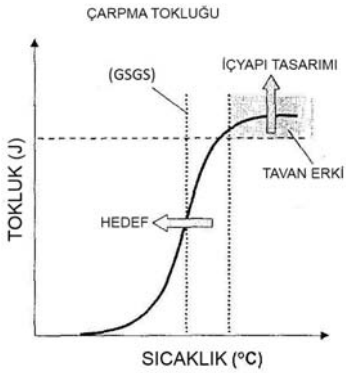


Şekil 3

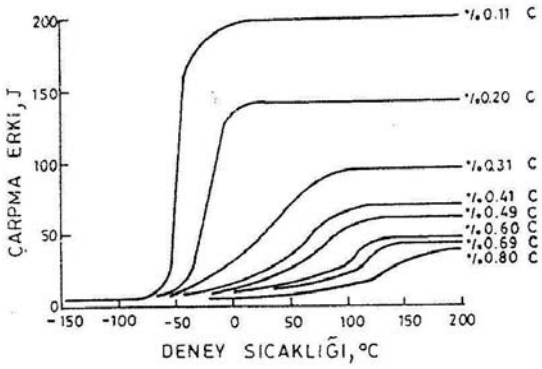
YDDA çeliklerinin çarpma tokluğu ya düşen ağırlık deneyi (DW) ya da Charpy v-çentikli çarpma (CVN) deneyi ile ölçülür. Charpy deneyinde deney sıcaklığına karşı elde edilen eğride en yüksek erk, TAVAN ERKİ (=USE) olarak bilinir ve sünek kırılmayı simgeler. Düşük erk gerektiren gevrek kırılmaya geçiş Gevrek-Sünek-Geçiş-Sıcaklığı (GSGS) olarak anılır (Şekil 4).

Yüksek çarpma tokluğu, yüksek tavan erki ve düşük GSGS ile sergilenir.

YDDA çelikleri için bunun değerlendirilmesi Şekil 5 üzerinden yapılabilir: Çeliğin %C içeriği düştükçe tavan erki artmakta, GSGS ise düşmektedir.



Şekil 4



Şekil 5

YDDA çeliklerinde dayancı ve tokluğu artırmak için öncelikle ferrit taneleri küçültülmelidir.

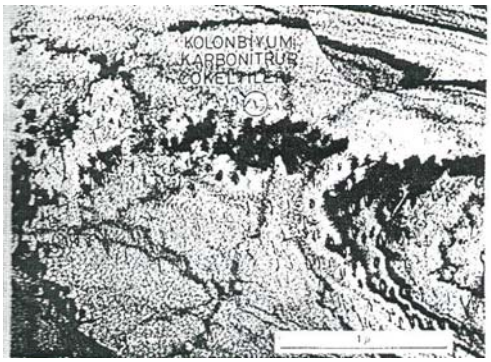
4. ÇÖKELİM SERTLEŞMESİ

Dayancı artırmanın bir diğer metalbilimsel yöntemi çeliğin içyapısında çökelim sertleşmesi oluşturmaktır. Ashby-Orowan modeline dayanarak Gladman tarafından geliştirilen denklem uyarınca;

$$\sigma_a(\mathrm{MPa}) \approx \frac{5,9\sqrt{f}}{\overline{x}}$$ 'dir.

Bu denklemde $\overline{x}$ çökeltilerin ortalama çapı, f ise çökeltilerin hacimsel oranıdır. Bu durumda, dayancı artırmak için ferrit taneleri içinde olabildiğince küçük ve olabildiğince yoğun dağılımlı çökeltiler oluşturmak gerekir. Şekil 6'da bir YDDA çeliğinde oluşan nano-boyutlu Nb(CN) çökeltilerinin TEM görüntüsü verilmektedir.

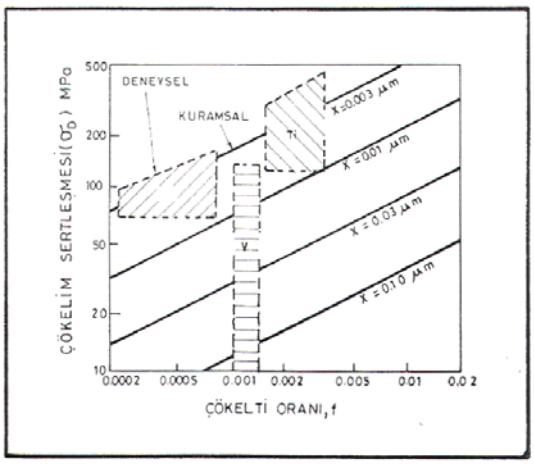
NİYOBYUM KARBONİTRÜR ÇÖKELTİLERİN ANAYAPIDA KÜÇÜK PARÇACIKLAR OLARAK ÇÖKELİMİ ÇÖKELME SERTLEŞMESİNDE ETKİNLİĞİ



(a)
Nb(CN)

(b)
Şekil 6

Tane küçülmesi ile çökelme sertleşmesinin birlikte etkilerinin çeliğin bileşimine Nb, V ve Ti katımları ile sağlandığı Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7

5. YDDA ÇELİKLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Modern petrol ve doğalgaz borularının çeliklerinin tarihsel gelişimi Çizelge 1'de sergilenmektedir.

ÇİZELGE 1

Nıyobyumlu çokazalaşımlanmış boruhattı çeliklerinin gelişimi

Tür	C	Mn	Nb	S	P	Diğerleri	Yorumlar
1960 Öncesi	0.24	0.80	-	0.035	0.030	-	Yarı durgun
1959 (GLX)	0.19	1.00	0.02	0.030	0.030	-	Yarı durgun
1970 (X-60)	0.12	1.00	0.03	0.020	0.025	-	Yarı durgun
1972 (X-60 Tough)	0.12	1.20	0.03	0.008	0.020	NT/Ca	Yarı durgun
1973 (X-60 Sour)	0.10	1.00	0.04	0.004	0.015	NT/Ca	Yarı durgun
1974 (X-70)	0.06	1.60	0.05	0.003	0.015	V,Mo,NT/Ca	Concast
1982 (X-65 Sour)	0.05	1.10	0.03	0.001	0.010	Cu, Ni, Ca	Concast,IMDS
1985 (X-79)	0.04	1.50	0.03	0.001	0.010	Ti, V, B, Mo	IMDS,Concast, Vakum
1988 (X-80)	0.03	1.80	0.05	0.001	0.008	Ti, Mo, B	IMDS,Concast, Vakum

*IMDS – Isılmekanik Denetimli Süreç (Denetimli Haddeleme ve Hızlandırılmış Soğutma)

Görüldüğü gibi bu çeliklerin gelişiminde Nb, Ti, V ve Mo çokazalaşımlama elementlerinin etkisi temel olmuştur. Çok az miktarlarda (<%0,10) alaşımlama elementi katılarak üretilen bu çeliklere, Yüksek Dayançlı Düşük Alaşımlı (YDDA) çelikler ya da benzer biçimde Çokaz Alaşımlı (ÇA) çelikler adları verilmiştir.

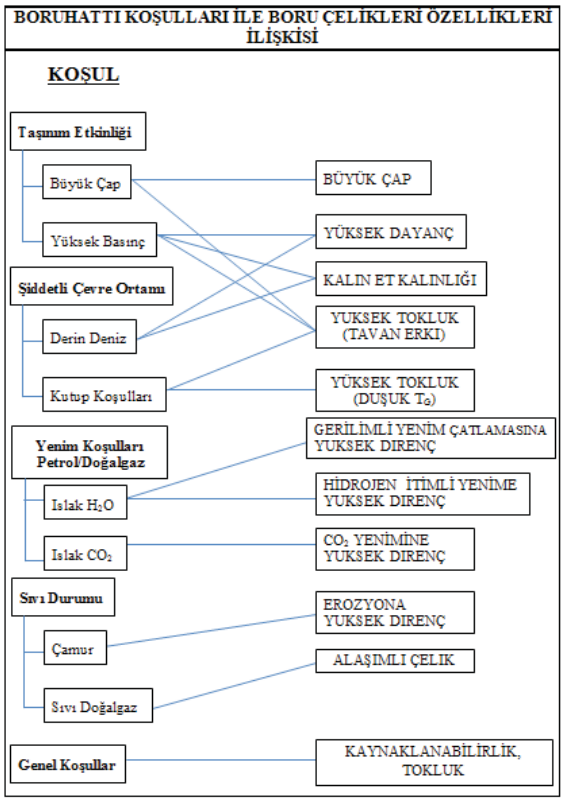
6. YDDA ÇELİKLERİNİN TANIMI

YDDA çelikleri, sıcak haddelenmiş ya da normalleme uygulanmış durumda 275 MPa'dan yüksek akma gerilimlerine ulaşan düşük karbonlu çokazalaşımlanmış çelikler olarak tanımlanırlar. YDDA çelikleri, eşdeğer C-Mn çeliklerine göre daha üstün mekanik özellikler sergilerler. Hemen tümüyle sıcak haddelenmiş durumda kullanılırlar. Petrol ve doğalgaz borularında kullanılan çeliklere denetimli haddelemeler de uygulanarak mekanik özellikleri daha da iyileştirilir.

7. API SİMGELİ ÇELİKLER

Petrol ve doğalgaz sanayiinde kullanılan boruların çelikleri Amerikan Petrol Enstitüsü'nün (API), API 5L standardına uymak zorundadır. Anılan bu standart, temel özellikleri belirlemekte, ancak müşteri özel isteklerine de açık kapı bırakmaktadır. Bu nedenle, hem API 5L, hem YDDA çeliklerini kapsayan SAE J410, SAE J1392, SAE J1442 ve hem de ASTM A242, A606 ve A715 gibi standartlar mekanik özellikleri belirlemelerine karşın çeliklerin kimyasal bileşim aralıklarını kısıtlamamakta ve istenilen mekanik özellikleri tutturabilmesi için, kesin kimyasal bileşimi ve üretim biçimini üreticiye bırakmaktadır.

Boruhattı koşulları ile boru çeliklerinin özellikleri Şekil 8'de ilişkilendirilmektedir.



Şekil 8

Kimyasal bileşim ve üretim biçimi üreticiye bırakıldığından, örneğin, API X-70, X-80 gibi çeliklerin kimyasal bileşimleri, üretim biçimleri ve oluşturulan içyapılar çelik üreticisinden çelik üreticisine farklar gösterebilir; temel olan, istenilen mekanik özellikleri tutturmaktır.

Çokazalaşımlama elementlerinin YDDA çeliklerinde gerçekleştirebildiği dayançlılaştırma türlerini, hangi elementlerin oluşturduğu özet olarak Çizelge 2'de verilmektedir.

ÇİZELGE 2

Ydda çeliklerinin dayanç artışına Çokazalaşımlama elementlerinin etkileri

Dayançlılaşma oluş biçimi	Etkili element
Dislokasyon dayançlılaştırması (pekleşme)	Nb, Ti, V, B, Mn, Mo
Çökelim sertleştirmesi	Nb, Ti, V
Ferrit ve beynit taneleri küçültmesi	Nb, Ti
Katı çözelti sertleşmesi	Mn, Si
Temel dayanç düzeyi	Fe- ANAYAPISI

Ferrit tanelerini küçültmek amaçlandığında, seçilen bileşikler ile haddelemenin uyumlulaştırılması gerekir.

8. DENETİMLİ HADDELEME

Sıcak haddeleme işlemi, YDDA çeliklerine uygulanırken çok daha sıkı ve yakından denetlenen bir süreç durumunu almıştır. Denetimli haddeleme, hem ferrit tane küçülmesi ve hem de çökelim sertleşmesini en etkin biçimde gerçekleştirebilmek amacıyla, her aşaması sıcaklık denetimi altında belirli ve hesaplanmış ezmelerin belirli sıcaklık aralığında yapıldığı, bitirme haddelemesi sıcaklığı kesinleştirilmiş ve soğuma hızı ölçülü uygulanan bir haddeleme türüdür.

Denetimli haddeleme, başta petrol ve doğalgaz sanyii olmak üzere bir çok mühendislik alanında gerekli mekanik özellikleri sağlamak için zorunludur.

Denetimli haddelemenin temel amacı, ostenit tanelerini ezerek küçültmek, olabildiğince bozunmuş ostenitin yenilenmesini engellemek ya da geciktirmek ve soğutma aşamasında da γ --> α dönüşümü sonucu olabildiğince küçük ferrit taneleri oluşturmaktır.

Denetimli haddelemenin, genellikle, 3 türünden söz edilir. Bunlar;

- Olağan denetimli haddeleme;
- Yenileme denetimli haddeleme;
- Devingen yenileme denetimli haddelemedir.

Bu süreçler tane küçültme için farklı yöntemler kullansa da, her üçü de KABA HADDELEME ile başlar. Birbirini izleyen ardışık ezmeler ile oluşturulan bozunmuş γ-tanelerinde tane yenilenmesini ve büyümesini kısıtlayıp küçük γ-taneleri oluşturmak ve γ--> α dönüşümü sonunda da olabildiğince küçük α-taneleri elde etmek ana hedeftir.

Tane yenilenmesi ve büyümesinin kısıtlanabilmesi içyapıda dengeli nitrürler ve karbonitrürlerin bulunmasını gerektirir; bunlar, ostenit tanelerini mıhlayıp büyümelerini engeller.

Denetimli haddelemenin en etkin olduğu çelikler Nb ve/ya da V içerikli YDDA çelikleridir. Çökelen Nb(CN) ve V(CN) çökeltileri ostenit tane sınırlarını mıhlamakta çok etkindir. Ancak, Nb çökeltileri ostenit içinde V çökeltilerinden daha az çözünebildiklerinden, mıhlama için daha hazırdırlar.

Kaba haddeleme ile ostenit taneleri 20µm büyüklüklere dek küçültülebilirler. Bu taneler daha sonra ya daha çok bozundurulur ya da büyüklükleri, bitirme haddelemesi ile daha da küçültülür.

9. OLAĞAN DENETİMLİ HADDELEME

Bu süreçte γ-tanelerinin yenilenmeye uğramadığı sıcaklık aralığında %80'e varan ezmeler uygulanır. Bu ezmeler ile yassılaştırılmış ve bozunuma uğramış olan γ-tanelerinin sınırlarında, soğuma aşamasında çok sayıda ferrit çekirdeklenir ve küçük ferrit taneleri oluşur.

Bu sürecin uygulandığı çelikler için en etkin çokazalaşımlama elementi Nb'dur. 1040°C altındaki sıcaklıklarda Nb(CN) ostenit tane sınırları ile kayma düzlemleri üzerinde çökelerek yenilenmeyi engeller. Bu çökeltiler görece iri olduklarından çökelim sertleşmesi sağlamazlar; ancak, ostenitin yenilenmesini önlemekte çok etkindirler. Nb(CN) çökelimi yalnızca yenilenmeyi geciktirmekle kalmaz aynı zamanda ostenit yenilenmesinin durduğu sıcaklığı – **yenilenme duruş sıcaklığı** – da yükseltir. Bu sıcaklığın yükselişi daha geniş bir sıcaklık aralığında haddeleme olanağı sağlar. Bunun için %0,02 Nb yeterli olabilmektedir; Ti, V ve Zr bu olguda pek etkin olmamaktadır.

Oluşan ferrit tanelerinin büyüklüğü 5-10 µm (ASTM 10-12) düzeylerindedir.

10. YENİLENME DENETİMLİ HADDELEME

Olağan denetimli haddelemede uygulanan düşük bitirme sıcaklıkları (900°C – 750°C) dolayısıyla özellikle, kalın sac üretiminde hadde yükleri artmaktadır. Bundan kaçınmak için, 900°C üzerindeki sıcaklıklarda kalınarak ve ostenit sürekli olarak ezilerek, tane yenilenmesi sağlanır. Bu haddelemeye en uygun YDDA çelikleri V-içerikli olanlardır. VC ostenit içinde çözündüğünden ostenitin yenilenmesini engellemekte etkili olamamaktadır. Bu nedenle de TiN çökeltilerine gereksinim doğar. Eğer Nb-katımlı çelikler kullanılırsa haddelemede daha yüksek sıcaklılar uygulanır. Çökelen Nb(CN) ostenit tane büyümesini engelleyeceğinden Ti gereksinimi de ortadan kalkar.

11. DEVİNGEN YENİLENME DENETİMLİ HADDELEME

Bu süreç, haddeleme geçileri arasında tane yenilenmesi için yeterli süre yoksa uygulanır. Tane yenilenmesinin başlamasıyla birlikte ~%100 ezmeler uygulanarak, ostenit taneleri için ortalama ~10µm büyüklük amaçlanır. Düşük sıcaklıklardaki bitirme haddelemesi ile de ferrit tane büyüklüğü 3-6 µm düzeylerine indirilebilir.

12. FARKLI İÇERİKLİ YDDA ÇELİKLERİ

12.1. V-KATIMLILAR

Bu çelikler en çok %0,10 V içermekte ve soğutma sırasında ferrit içyapısında çökelen (5-100nm) nano-boyutlu V(CN) çökeltileri ile dayanç yükselmektedir. V(CN) çökelimi soğuma hızına çok bağımlıdır. Soğuma hızına ve dolayısıyla saç kalınlığına bağlı olarak, her bir %0.01 V, 5-15 MPa artış sağlayabilmektedir. Soğuma hızı , gerçekleşecek çökelim sertleşmesinin düzeyini belirler. Örneğin, <170°C/dk hızlarda V(CN) kolaylıkla irileşmekte ve dayanç artışında etkin olamamaktadır. Çok hızlı soğutmalarda ise daha az V(CN) çökelebildiğinden dayanç artışı fazla olamamaktadır.

V-içerikli YDDA çeliklerinde dayanç artışını sağlayan en önemli etmen ferritin tane büyüklüğüdür. Küçük α-taneleri oluşturmak için γ-->α dönüşümü öncesi γ-tanelerini olabildiğince küçültmek ve γ-->α dönüşüm sıcaklığını ($T_{\gamma\text{-}\text{-}>\alpha}$) düşürmek gereklidir. $T_{(\gamma\text{-}\text{-}>\alpha)}$ hem uygun çokazalaşımlamalarla hem de soğuma hızını artırarak düşürülebilir. Ostenit tanelerini küçük oluşturmak için ise bu çeliklerin bileşimine Ti katılır ve TiN oluşumu ile yenilenme kısıtlanır.

12.2. Nb-KATIMLILAR

Bunlarda dayanç artışı çoğunlukla NbC çökelimi ile sağlanır. %0.02-0.04 Nb düzeylerinde her bir %0.01 Nb, σ_a'da 35-49 MPa artış sağlayabilir. Nb bu artışı hem tane küçültmesi ve hem de çökelim sertleşmesi ile sağlamaktadır.

Dayanç artışına karşın çarpma tokluğu görece düşmektedir. Bunu önlemek için %C aşağı çekilir. Bu çelikler haddelenirken hafif ezmelerden ve yüksek bitirme sıcaklıklarından kaçınılmalıdır. Aksi takdirde karışık tane büyüklüklü ya da Widmanstätten ferrit içerikli içyapılar oluşur ve çarpma tokluğunu düşürür.

12.3. V+Nb-KATIMLILAR

Bunlarda dayanç artışı büyük oranda çökelim sertleşmesi sonucu oluşur. Bu nedenle de GSGS yüksekçedir. Eğer denetimli haddeleme uygulanırsa α-tane küçülmesi sonucu hem σ_a yüksek ve hem de GSGS düşüktür.

12.4. Nb+V-KATIMLILAR

%C < 0.10 düzeylerindedir. Perlit oranı düşük olduğundan çarpma tokluğu ve kaynaklanabilirlik iyidir. Bu nedenle bu çeliklere "perliti azaltılmış çelikler" de denilmektedir.

12.5. Nb+Mo-KATIMLILAR

İçyapıları ya ferritli+perlitli ya da büyük oranda iğnemsi ferritlidir. Mo, az oranda üst beynit oluşumuna yolaçabilir. Asıl dayanç artışı Nb(CN) ile sağlanan çökelim sertleşmesi sonucu gerçekleşir. Mo'nin ostenit içindeki çözünürlüğü görece yüksek olduğundan ferrit içindeki çökelim dayanç artışını sağlamaktadır.

Nb + Mo içerikli X-70 boru hattı çeliklerinin gelişimi, bu tür bilgiler kullanılıp Ar_3 sıcaklığı altına dek denetimli haddeleme uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

12.6. V+N-KATIMLILAR

V, niyobyumdan daha etkin bir nitrür oluşturucudur. VN özellikle tane küçültücü etki yaratmaktadır. Ancak, bu çeliklerde "geçikmiş çatlama" diye bir olgu yaşanmaktadır.

12.7. Ti-KATIMLILAR

Ti, tane küçültücü ve çökelim sertleştirici olduğu gibi aynı zamanda kalıntı biçim denetimi de sağlar. %Ti ≤ 0.025 düzeylerinde, oluşturduğu TiN çöketlileriyle ostenit tane büyümesini kısıtlar. Bu çelikler için yenilenme denetimli haddeleme çok uygundur.

TiN sıvıdan çökeldiğinden, çökelim sertleşmesi için aşırı büyüklüktedir. Eğer çeliğin bileşimindeki Ti artırılırsa önce (Mn,Ti)S kalıntılar, daha sonra yumru biçimli $Ti_4C_2S_2$ bileşikleri oluşur. Çökelim sertleşmesine yolaçan TiC çökelimi bunları izler. Ancak, TiC çöketlilerinin çökelim sertleşmesi sağlayabilmesi için çöketlilerin <30nm büyüklüklerinde olması gerekir.

12.8. Ti+Nb-KATIMLILAR

Bunlarda, TiN oluştuğunda ostenitte Nb çözünürlüğü artar ve sonuçta daha fazla oranda etkin Nb(CN) çökelimi gerçekleşir. Bu oluşum σ_a değerini 550 MPa düzeylerine yükseltir. Bunlara ek olarak V ya da Mo de katılacak olursa σ_a, 690 MPa düzeylerine çıkarılabilir.

Çokazalaşımlama elementlerinin genel etkileri Çizelge 3'te özetlenmiştir.

ÇİZELGE 3

Çokazalaşımlama elementlerinin içyapıya ve mekanik özelliklere genel etkileri

ÇE	OLGULAR	İÇYAPI	ÖZELLİKLER
Nb Ti V B	- Dayanç artışı - Tane yenilenmesi - Çökelme sertleşmesi - γ/α dönüşümü	- Tane büyüklüğü ve biçimi - Çöketliler , kalıntılar - Anayapı (α, B, M) - Dislokasyon yoğunluğu - Doku (=tekstür)	a) Dayanç σ_a b) Tokluk (GS, °C) (J) c) Biçimle-nebilirlik d) Yönserlik

Petrol ve doğalgaz borularında kullanılan standart API çeliklerinde uzun yıllar küçük taneli çokgensel ferritli içyapılar tanınmış ve değerlendirilmiştir. Son 10 yılı aşkındır çokgensi ferrit taneleri yerine, hızlandırılmış soğuma ile oluşturulan çok küçük taneli iğnemsi ferritin σ_a artışını çok daha etkin gerçekleştirdiği farkedilmiştir. Nb hem tane küçülten ve hem de iğnemsi ferritte çökelim sertleşmesi yaratan bir çokazalaşımlama elementidir.

İğnemsi ferrit hem çok küçük boyutlu hem de yoğun dislokasyon içeriklidir.

Kutup koşullarında kullanılan borularda özellikle anayapısı iğnemsi ferritli olan çelikler kullanılmaktadır. Mo katımlı ve denetimli haddelenmiş olanların σ_a değeri 745-800 MPa aralığında ve tavan erki de 160 J düzeylerindedir.

Bu tür çelikleri Nippon Kokan, %C ve %Nb düzeylerini ayarlayıp B katımları ve hızlandırılmış soğuma uygulamaları sonucu geliştirdi. Bunlar çoğunlukla %(0.01-0.05)C içermektedir. Ancak, %C < 0.015 düzeylerinde IEB'lerde gözlemlenen gevrekleşme ve çatlamaları engellemek için B-katımları ve hızlandırılmış soğutma uygulaması geliştirilmiştir. En yaygın kullanılanları API X-65, X-70 ve X-80'dir. Bethlehem Steel X-70 için V+Nb katımlı bir bileşim kullanmaktadır. Çizelge 4'te X-70 üretimi için gerçek bir örnek verilmektedir.

ÇİZELGE 4

KİMYASAL BİLEŞİMİ (%)																	
C	Mn	P	S	Si	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ca	Ti	B	N	O	H
0.085	1.904	0.017	0.004	0.184	0.041	0.029	0.178	0.025	0.080	0.045	0.057	0.003	0.017	1ppm	55ppm	-	-

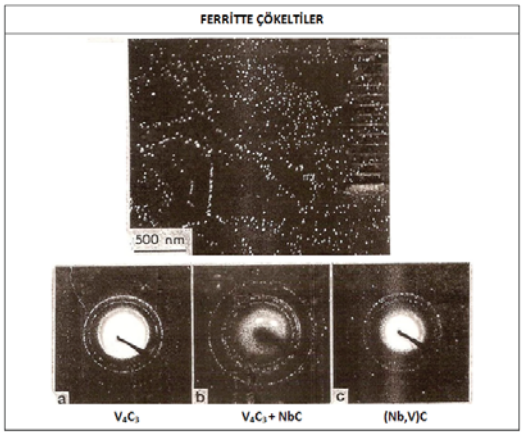
SICAK HADDELEME KOŞULLARI	
BİTİRME HADDELEMESİ	860 °C
SARMA	550 °C

İÇYAPI ÖZELLİKLERİ	
Tane Büyüklüğü	3.97 µm ; ASTM 13.0

MEKANİK ÖZELLİKLER	
σ_a(MPa)	523.6
σ_c(MPa)	695.6
% uzama	34

13. ÇÖKELİM SERTLEŞMESİ VE ÇOKAZALAŞIMLAMA ELEMENTLERİNİN ETKİLERİ

Çökelim sertleşmesi, bu tür çeliklerde çok küçük karbonitrür ve karbür çökelimleri ile gerçekleştirilir. Çökelim sertleşmesinin düzeyi çöktelilerin türü, parçacık büyüklüğü ile çöktelilerin ferrit içinde yayılma yoğunluğuna bağlıdır. YDDA çeliklerindeki çökelim sertleşmesinde en etkili karbür MC türüdür (Şekil 9).



Şekil 9

Ancak, bu etki çokazalaşımlama tasarımlaması ve ısılmekanik işlemlere bağlıdır.

Alaşım elementleri γ-->α dönüşüm sıcaklıklarını düşürmek amacıyla da seçilirler. Daha düşük sıcaklıklarda atom yayınma hızı düştüğünden tane büyümesi kısıtlanır ve daha küçük ferrit taneleri oluşur.

Nb katımları ve denetimli haddeleme uygulamasıyla küçük ferrit taneleri oluşturulur.

Çökelim sertleşmesi için Nb, V ve Ti katımları gerekir.

İğnemsi ferritli çeliklerin üretimi için çeliğin bileşimine mutlaka Mo katılır. Ayrıca, %(0.15-0.30) düzeylerinde Mo, Nb'un ostenit içindeki çözünürlüğünü artırarak Nb(CN) çökelimini de etkinleştirir.

%0.03-0.05 düzeylerinde Nb, hem tane küçülmesi ve hem de Nb(CN) çökeltileri ile çökelim sertleşmesi sağlayabilmektedir. V katımları YDDA çeliklerinde hem ferrit tane küçülmesine ve hem de V(CN) çökeltileri ile ferritte çökelim sertleşmesi yaratır.

Ti katımları çökelim sertleşmesi yanında kalıntı biçim denetimi de sağlar.

YDDA çeliklerinden, API standardı bir çeliğin üretimi hedeflendiğinde, öncelikle, bileşimine hangi çokazalaşımlama element(ler)inin katılması tasarlandığı kararlaştırılır. Daha sonra bunların ostenit içindeki çözünürlükleri, ostenitin tane yenilenme kinetiği ile çökelim kinetiği bilgileri çıkarılır.

Amaçlanan tane küçültme, tane yenilenme gecikmesi ile ferritte çökelim sertleşmesi olgularını en etkin olarak yaratan bileşikler Çizelge 5-7'de özetlenmiştir.

ÇİZELGE 5

Ydda çeliklerinde çökeltilerin etkileri

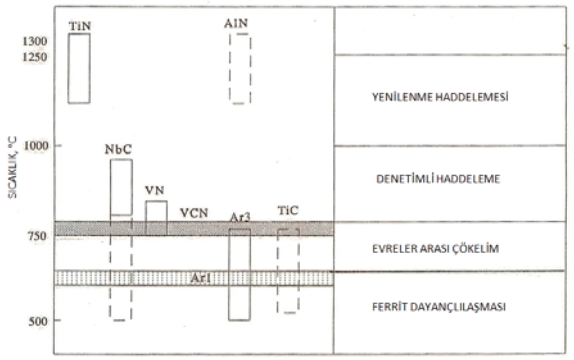
Olgu	Çökelti
Tane küçültme	NbC, TiC
Tane yenilenme geciktirmesi	NbC, TiC
Çökelim sertleşmesi	NbC, TiC, V(CN), Nb(CN)

ÇİZELGE 6

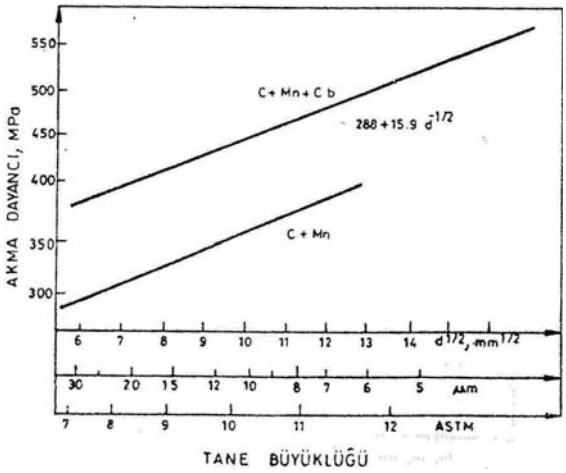
	Çökelti türü ve büyüklüğü	**Çökelme türü**	**Örnek**
AZALAN ÇÖKELME SICAKLIĞI ↓	Kaba kalıntılar ~104nm	Katılaşma öncesi ya da katılaşma sırasında çökelme	Tin, zrn ti4c2s2 zr4c2s2
	Küçük çökeltiler 101nm	γ- evresinde çökelme	Tin
	Orta boy çökeltiler ~102nm	γ- tane sınırlarında ve içlerinde çökelme	Nbc tic bn
		Gerinim itimli çökelme	Nbc tic
	Dizili küçük çökeltiler 101nm	γ /α ara evrelerinde çökelme	Nbc tic v(c,n)
	En küçük çökeltiler <101nm	Ferritte çökelme	Nbc tic v(c,n)

ÇİZELGE 7

ÇOKAZALAŞIMLAMA ÇÖKELTİLERİNİN SOĞUMA SIRASINDAKİ OLUŞUM SICAKLIK ARALIKLARI VE İÇYAPIYA ETKİLERİ

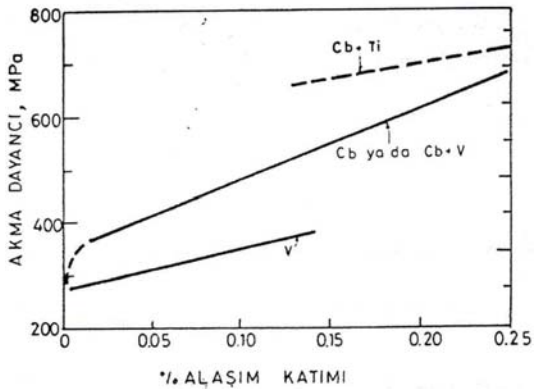


Nb katımlarının C-Mn çeliklerinin akma dayancını nasıl arttırdığı Şekil 10'da görülmektedir.



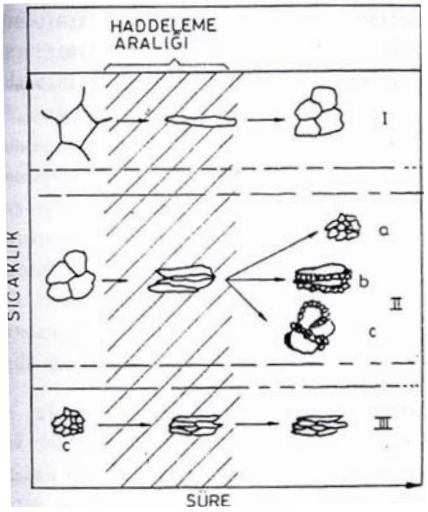
Şekil 10

Nb katımlı YDDA çeliklerine V ve Ti katımlarının etkileri Şekil 11'de özetlenmiştir.



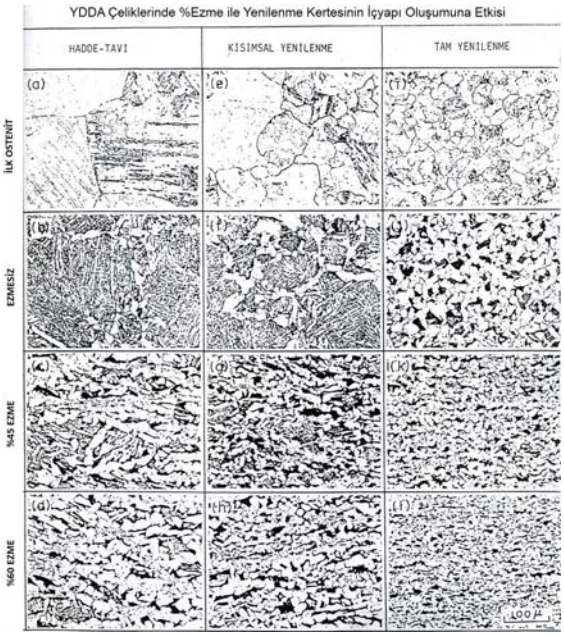
Şekil 11

Modern API standardı boruhattı çeliklerinin denetimli haddelemelerinde, ardışık ezmelerin kısımsal yenilenmeye yer vermeden ve tane büyümesi başlamadan uygulanması ile tam yenilenme hedeflenir. Ezme oranları, sıcaklıklar ve geçiş süreleri buna göre programlanır. Bu olgu kabaca Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12

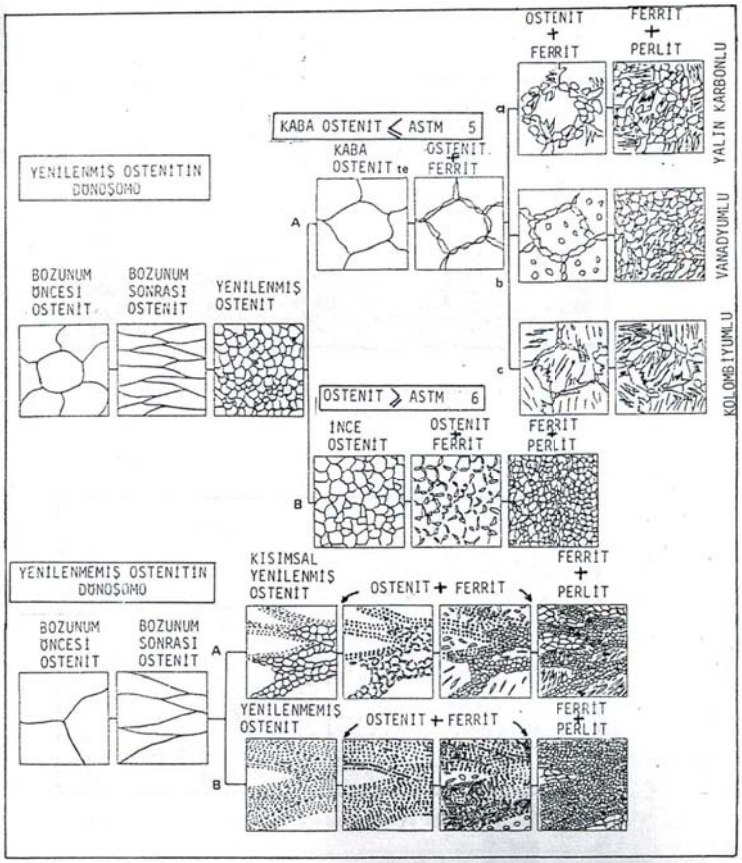
Şekil 13'de ise ferrit tane büyüklüğünün ezme oranları ile nasıl değiştiği ve yenilenme aşamalarındaki gerçek görünümü sergilenmektedir.



Şekil 13

Bu içyapı görünümlerinin çizgisel gösterimi Şekil 14'de görülmektedir.

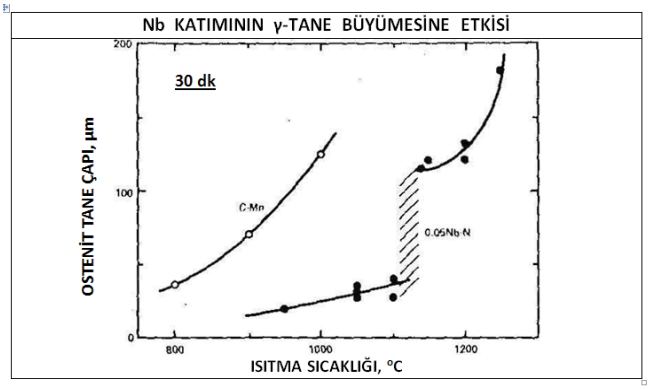
Ydda çeliklerinde içyapı oluşumlarının biçimsel gösterilişi



Şekil 14

Ostenitin yoğruk bozunuma uğrayan içyapısı, yüksek sıcaklık etkisiyle hemen yenilenme eğilimine girmektedir. Denetimli haddelemede ardışık ezmelerin bu olgu başlamadan ya da ilerlemeden gerçekleşmesi programlanır. Böylece gittikçe daha küçük daha küçük ostenit taneleri oluşur.

Denetimli haddelemede ezmelerin, tane büyümesinin başlama sıcaklıklarının altında yapılması gerekir. Örneğin, Nb-katımlı çeliklerde ostenit tane büyümesi belirli bir sıcaklığa erişildiğinde aniden artmaktadır (Şekil 15).

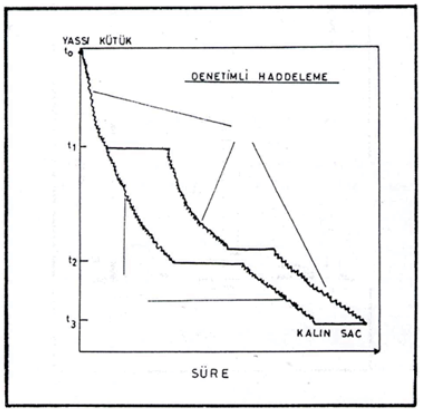


Şekil 15

Bu tür bilgilere dayanarak ostenitin tane büyümesine yolaçmayacak haddeleme programları oluşturmak zorunludur. Kaba haddeleme ve bitirme haddelemeleri her bir çelik için bu tür bilgilere dayandırılarak programlanıp uygulanır.

2 aşamalı ve 3 aşamalı denetimli haddeleme programlarına gerçek bir örnek şekil 16'da verilmektedir.

YDDA ÇELİKLERİNDE 2 VE 3 AŞAMALI DENETİMLİ HADDELEME



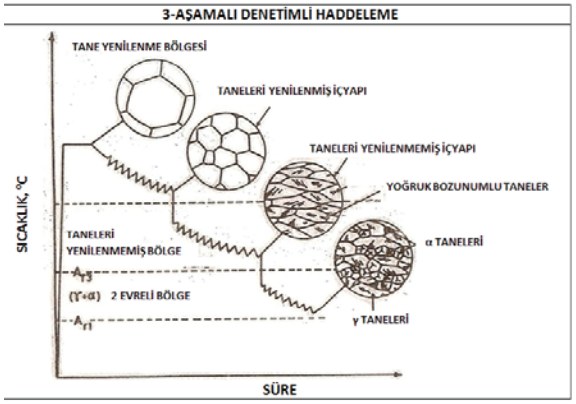
İki örnek aşağıya çıkarılmıştır:

Haddleme	Sıcaklık aralığı,°C	Geçi sayısı	% Ezme
2 Aşamalı	1)1100-1060	20	70
	2)790-760	10	73
3 Aşamalı	1)1100-1070	14	47
	2)950-940	6	44
	3)780-760	10	73

Şekil 16

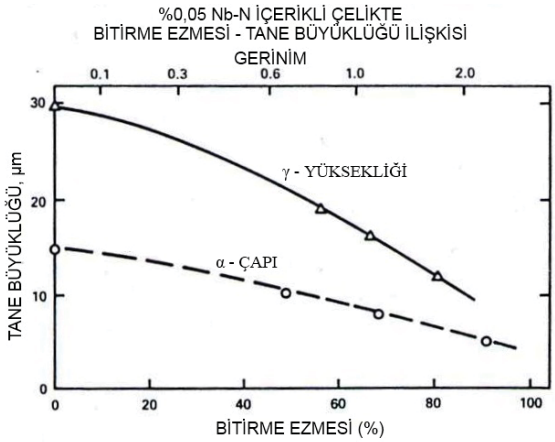
Anlaşılacağı gibi, metalbilimsel bilgilere dayandırılan bu tür haddeleme programları hangi sıcaklık aralıklarında, kaç geçide ve % kaç ezme uygulanarak gerçekleştirileceğini belirtmektedir.

3 aşamalı denetimli haddelemede Ar_3 üstündeki sıcaklıklarda tek evreli bölgede son ezmeler uygulandığında, γ-taneleri olabildiğince küçülmüş durumdadır. α+γ ikili bölgesine girildiğinde γ-->α dönüşümü öncesi yoğruk bozunuma uğramış γ taneleri oluşmuştur. Bitirme sıcaklığına bağlı olarak bu yoğruk bozunmuş ostenit tanelerinden oluşan ferrit taneleri de bozunmuş durumda ve yüksek dislokasyon yoğunluğu içermektedir (Şekil17).



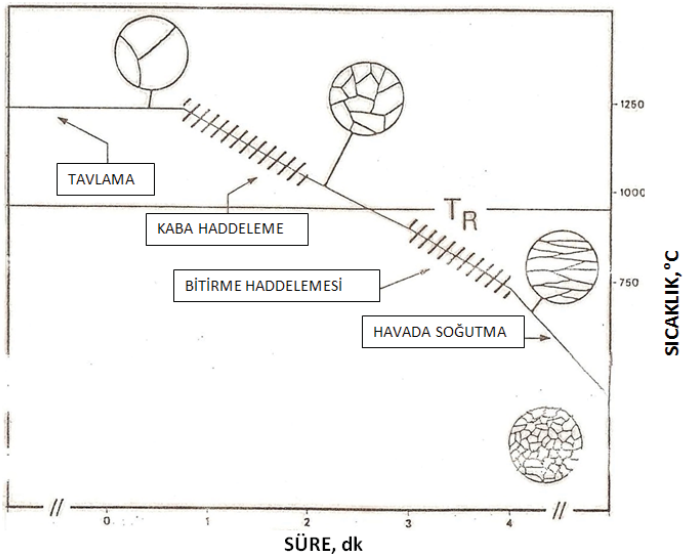
Şekil 17

Anılan bu γ-taneleri ezik ve yassı biçimli olduklarından bazlamamsı (=pancake) taneler olarak anılırlar. Bunların dar yöndeki boyutu "yükseklik" diye anılır ve bunlardan oluşan α-tanelerinin çapı ile birbirlerine bağımlıdır: yükseklik düştükçe, yani bazlamamsı γ-taneleri bitirme ezmesine bağlı olarak inceldikçe, bunlardan oluşan ferrit taneleri de küçülecektir (Şekil 18).



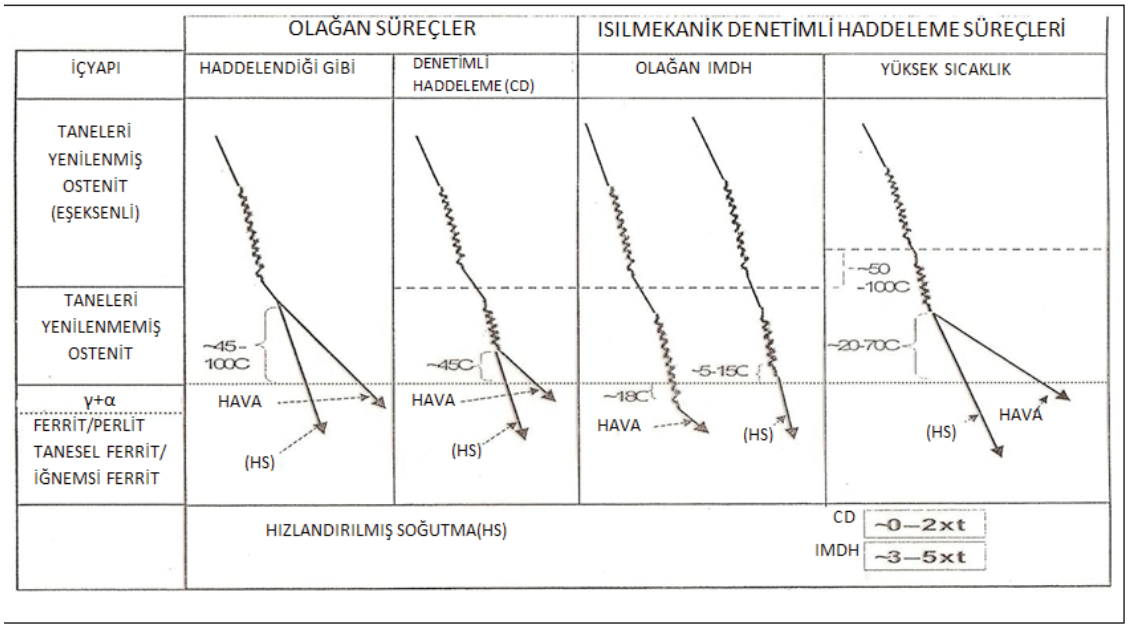
Şekil 18

Bu oluşumlar çizimsel olarak Şekil 19'de özetlenmektedir: yenilenme sıcaklığı (T_R) altındaki sıcaklıklardaki ezmeler ile yaratılan bazlamamsı γ-taneleri, γ-->α dönüşümü ile "çokgensel ferrit" taneleri yaratmaktadır.



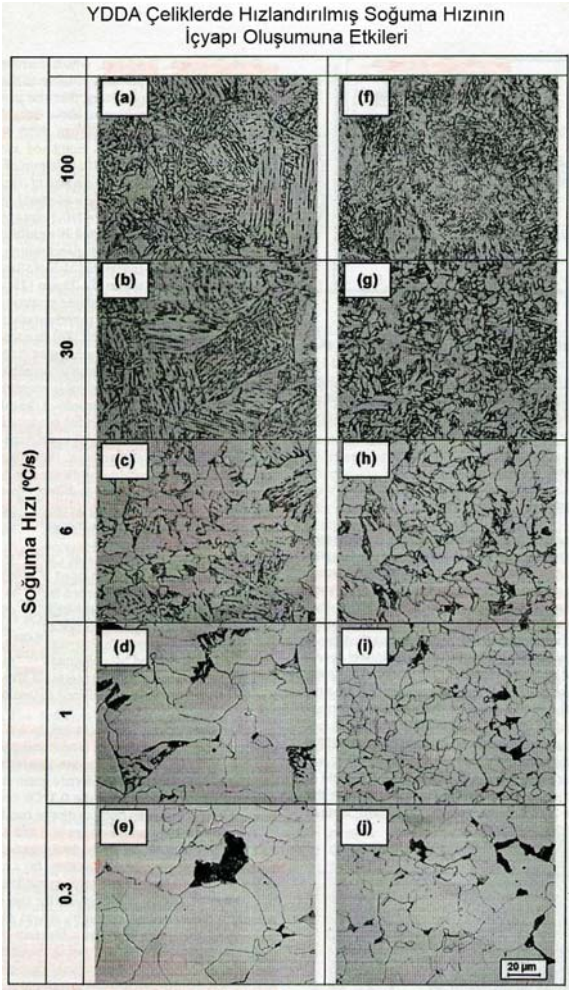
Şekil 19

Denetimli haddelemenin olağan sıcak haddeleme sürecinden en önemli farklarından biri haddeleme ezmelerinin son aşamasının (=bitirme haddelemesi) tane yenilenmesinin olmadığı sıcaklık aralığında uygulanmasıdır (Şekil 25).



Şekil 20

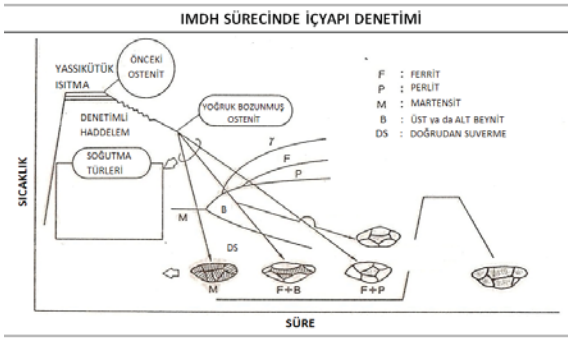
Bitirme haddelemesi sonrasındaki önemli olgu γ-->α dönüşümüdür. Bu ne denli hızlı gerçekletirilebilirse ferrit taneleri de o denli küçük oluşacaktır. Bu olgu şekil 21'de görülmektedir.



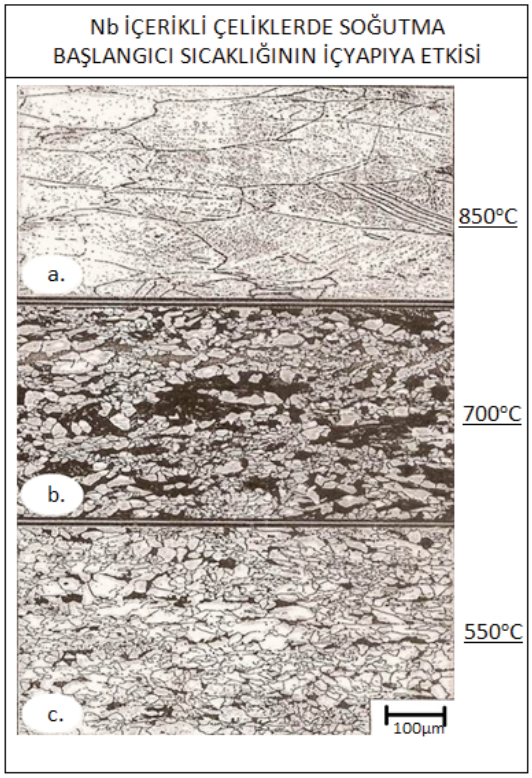
Şekil 21

Denetimli haddelemenin son aşamasında uygulanan değişik soğuma hızlarının farklı ferrit taneleri ve farklı içyapılar ve sonuçta da farklı mekanik özellikler oluşturabileceği son 20 yıla yakındır üzerinde durulan belki de en önemli konudur. Yapı çeliklerinde bu konunun önemi uzun yıllardan beri bilinmekte ve sanayide uygulanagelmektedir.

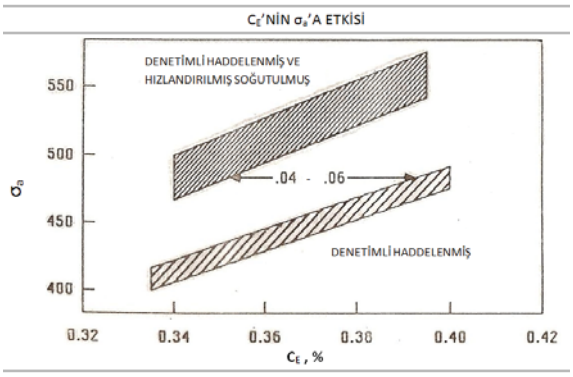
İsılmekanik işlemler ve hızlandırılmış soğutma ile oluşturulabilen içyapılar, özetle, Şekil 22-24'de gösterilmektedir.



Şekil 22

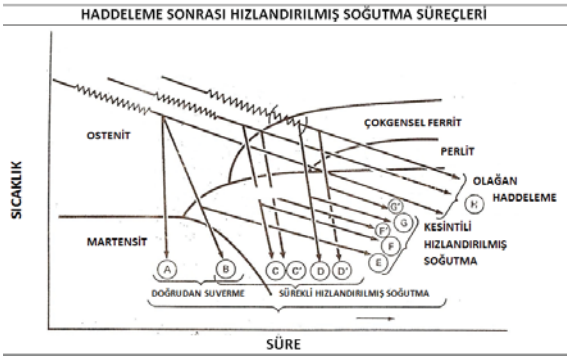


Şekil 23



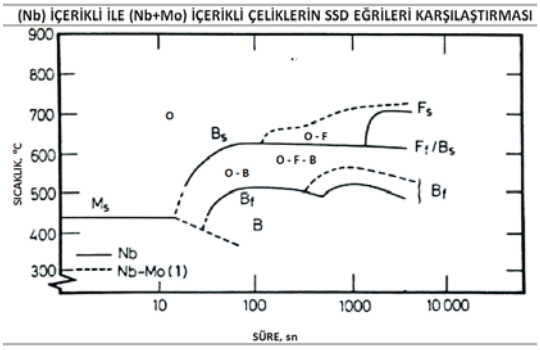
Şekil 24

Soğuma hızının etkilerini anlayabilmek için soğumanın, sürekli soğumada dönüşüm (SSD) eğrilerine göre yorumlanması gerekir. Bunun bir örneği Şekil 25'de verilmektedir.



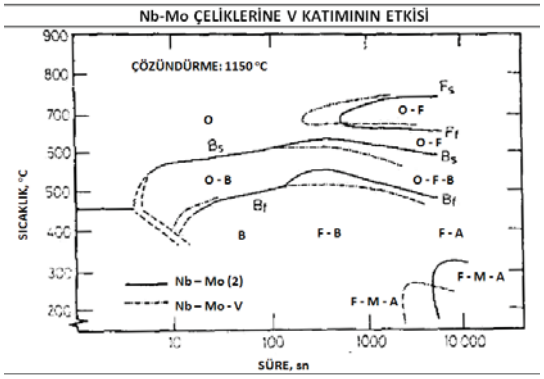
Şekil 25

Alaşım elementi katımları, karbonun atom yayınım hızını düşürdüklerinden, SSD eğrilerinin konumlarını değiştirmektedir. Örneğin Nb içerikli ile Nb+Mo içerikli çeliklerin SSD eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 26'da görülmektedir.



Şekil 26

Benzer biçimde Nb-Mo çeliklerine V katımının SSD eğrileri üzerindeki yarattığı fark da Şekil 27'de görülmektedir.

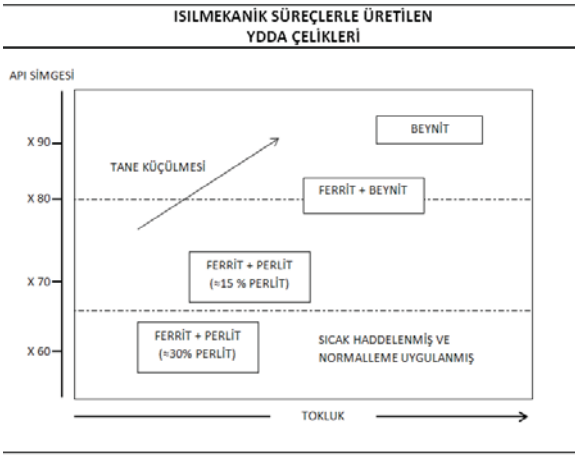


Şekil 27

Anlaşılacağı gibi, soğuma hızını ayarlayıp değişik içyapılar ve dolayısıyla da değişik mekanik özellikler oluşturmak olasıdır. Öyleki, çoğunluğu ferritli içyapılar, α+perlitli, α+perlitli+beynitli, α+beynitli ve hatta az miktarda martensit içeren ferritli içyapılar bile üretmek olasıdır. Şekil 28 dikkatlice incelendiğinde, büyük çoğunluğu ferritli olan içyapıda, soğuma hızına bağlı olarak kısmen beynit ve hatta martensit de oluşturmak olasıdır. Bunun bir örneği Şekil 28'de özetlenmiştir.

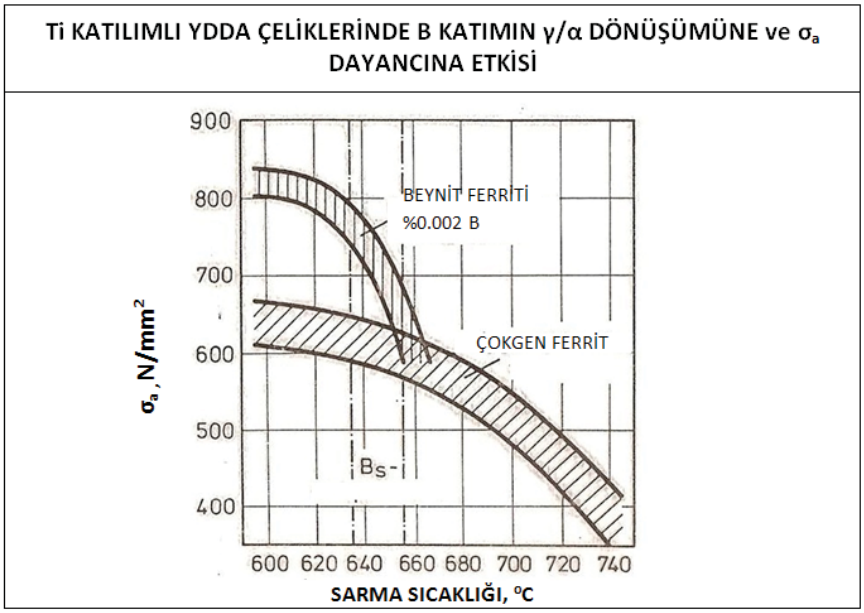
Şekil 28

Daha yüksek tokluk ve daha yüksek dayanç düzeylerine erişebilmek için ferrit+perlitli içyapılardan ferrit+beynitli içyapılara doğru kayma sözkonusudur. Isılmekanik süreçler ve hızlandırılmış soğuma uygulanarak gerçekleştirilen bu içyapıların API X simgeli çelik eşdeğerleri Şekil 29'da görülmektedir.



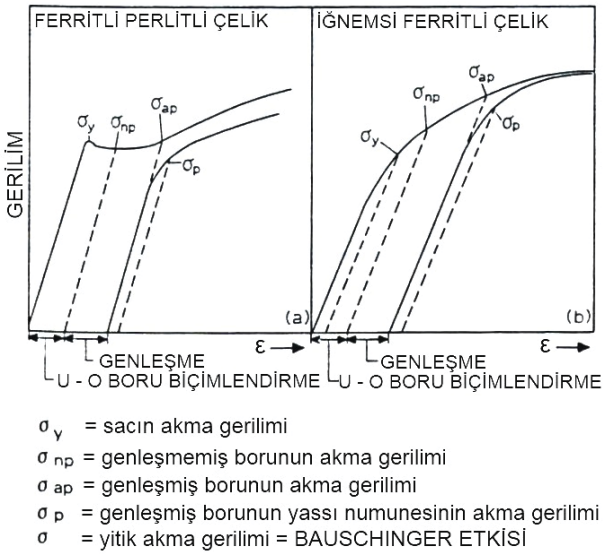
Şekil 29

Bu çeliklerde "beynit" olarak tanımlanan içyapı evresi çoğunlukla karbür içermeyen ve beynit ferriti olarak tanımlanan iğnemsi biçimli aşırı doymuş ferrittir. Ti katımlı YDDA çeliklerine B katımları ile oluşturulabilen bu tür içyapılar, olağan çokgensel ferritli içyapılara göre üstün mekanik özellikler sergileyebilmektedir (Şekil 30).



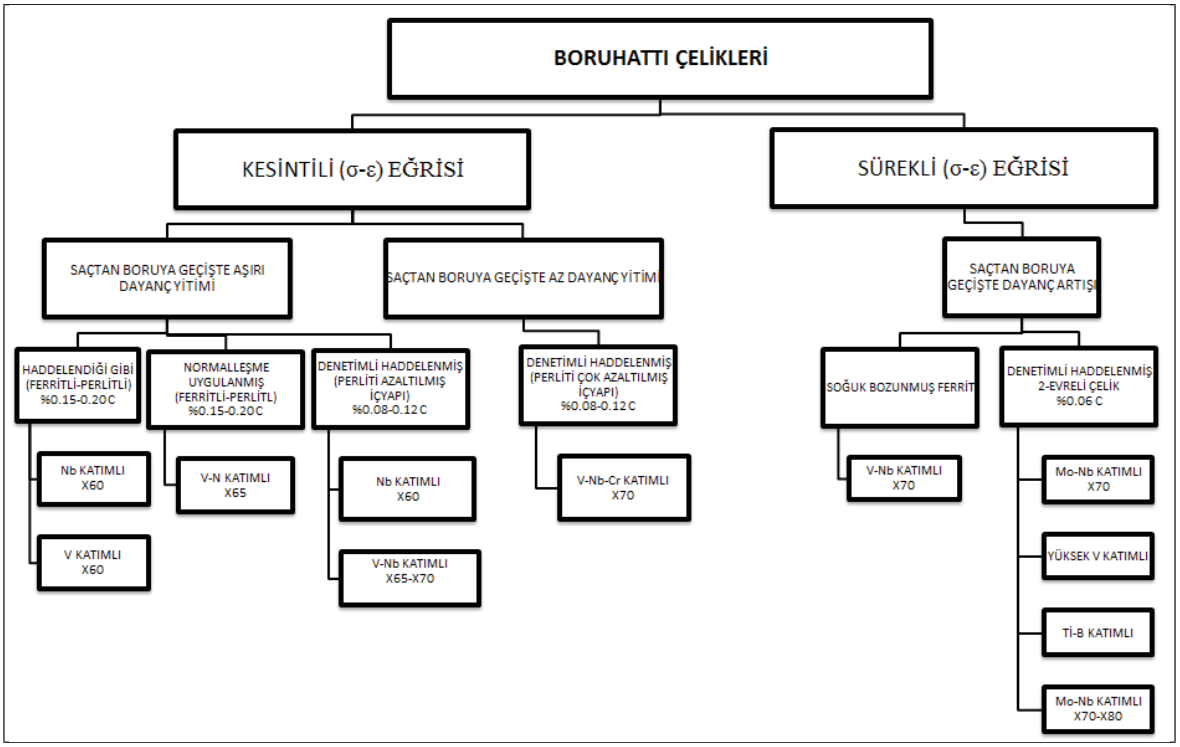
Şekil 30

İğnemsi ferritli çeliklerin en büyük üstünlüklerinden birisi de BAUSCHINGER OLGUSU'nu göstermemeleridir (Şekil 31).



Şekil 31

Saclardan boru üretiminde dayanç yitimine neden olan bu olgu sürekli σ-ε eğrisi sergileyen iğnemsi ferritli çeliklerde görülmemektedir. Bu özellik temelinde, hem çokazalaşımlamaya ve hem de içyapılara göre bir sınıflandırma yapıldığında Şekil 32'deki gibi bir görüntü ortaya çıkmaktadır.



Şekil 32

14. SON ARAŞTIRMALARA ÖRNEKLER

Guo v.d. Nb+V+Ti+Mo+Ni içerikli bir YDDA çeliğinde, kalınlığı 200 nm boyutlu çok küçük alt beynit oluşturarak akma dayancını 900 MPa düzeyine ulaştırdılar (10). Jun v.d. sürekli dökümle üretilmiş Nb-Ti içerikli YDDA çeliklerinde çökelim sertleşmesini niyobyumca varsıl (Nb,Ti)CN çökeltilerinin gerçekleştirdiğini kanıtladı (11). Benzer biçimde bir Nb-Ti içerikli YDDA çeliğinde Jung v.d. (12) (Ti,Nb)C çökeltilerinin, gerinimli ostenit tanelerinin yenilenmesine bağlı olarak, çözünmemiş (Ti,Nb)CN çökeltilerinin arayüzeylerinde oluştuğunu ve 850°C – 900°C sıcaklık aralığında da yenilenmiş ostenitte yalın Nb, Ti ve V karbürleri ile (Ti,Nb)C çökeltilerini gözlemlediler.

Ti-Nb içerikli YDDA çelikleri ile çalışan Craven v.d. (13) ilk TiN çökeltilerinin ve daha sonra da Nb(CN) ve AlN çökeltilerinin çökeldiğini belirlediler. Misra. v.d. (14) yeni geliştirdikleri Nb-Ti içerikli 770 MPa akma dayançlı bir YDDA çeliğinde 120-500 nm boyutlarında TiN, rastgele dağılmış ve 10-200 nm boyutlarında (Nb,Ti)C ve ayrıca küresel ya da iğnemsi görünümlü 3-5 nm boyutlarında çok küçük (Nb,Ti)C çökeltileri gözlemlediler. Mishra v.d. (15) ise HSLA-100 çeliğinde karmaşık (Cr,Mn,Mo,Nb)CN çökeltileri buldular. Atom sondalı tomograf (APT) kullanarak Timokhina v.d. (16) Ti-Mo içerikli çeliklerde hem karbürlerin kesin bileşimini $Ti_{0,96}Mo_{0,02}C_{0,6}$ ve hem de çökeltilerin ortalama büyüklüğünü ölçerek 2,0±0,5 nm olduğunu saptadılar.

Nb-V içerikli YDDA çelikleri üzerine çalışan Olasolo v.d. (17) iğnemsi ferritli içyapıların en yüksek akma dayancını sağladığını; B-katımlı Nb-V içerikli YDDA çelikleri ile çalışan Rodriguez v.d. (18) ise denetimli haddeleme sonrası hızlandırılmış soğuma uygulamalarının akma dayancını daha da arttırdığını gözlemlediler. Lee v.d. (19) Nb+Mo içerikli YDDA çeliklerinin Nb+V içeriklilere oranla daha üstün mekanik özelliklere sahip olduklarını kanıtladı. YDDA çeliklerinde V ve Ti katımlarının içyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerini Show v.d. incelediler (20). Reip v.d. (21) yeni geliştirilen bir ince yassıkütük üretim teknolojisi olan CSP (compact strip production) uygulamasıyla ürettikleri V-Nb ve V-Nb-Ti içerikli YDDA çeliklerini araştırdılar.

Das v.d. (22), Ar_3 sıcaklığına yakın sıcaklıklarda denetimli haddelenen Ti-katımlı bir HSLA-80 çeliğinin, hızlandırılmış soğutmalı içyapısında martensit/ostenit (M/O) adacıkları gözlemledi; soğuma hızı düştükçe iğnemsi ferrit oranının görece azaldığını, çokgensi ferrit oranının arttığını belirledi. Mn-Mo-Nb katımlı YDDA çeliklerinde iğnemsi ferritli içyapılar en iyi sonucu vermektedir (23).

Byoungchul v.d. (24,25) 2 evreli (α+γ) bölgesi yerine tek evreli (α) bölgede uygulanan denetimli haddelemenin daha yüksek mekanik özellikler oluşturduğunu belirledi. Jang ve Stumpf (26), Ni-Ti içerikli YDDA çeliklerinde Mo katımlarının ve önceki yoğruk bozunumların iğnemsi ferrit oluşumuna etkilerini araştırdılar; hızlandırılmış soğuma sonucu oluşan içyapılar hem iğnemsi ve hem de çokgensel ferrit içermekte idi. Ancak, bunların düzeni karmakarışık ve ayrıca M/O adacıkları içermekte idi. Gomez v.d. (27) ise X-80 çelikleri ile çalışarak çok yüksek dislokasyon yoğunluğu içeren birbiri içine geçmiş karmaşık düzenli, iğnemsi ferritli içyapılar gözlemlediler ve bu tür içyapıların kesintisiz akma gösterdiğini kanıtladılar.

Diğer yandan Cuddy (28) YDDA çeliklerinde en uygun iğnemsi ferritli içyapı oluşturabilmek için düşük sıcaklıklarda bitirme bozunumlarını artırarak öncelikle ince uzun bazlamamsı ostenit taneleri oluşturmak gerektiğine dikkat çekti.

Nb-V-Mo içerikli X-70 ve X-80 çeliklerinde oluşan içyapıların iğnemsi ferrit, çokgensi ferrit ve (M/O) adacıkları içerdiklerini belirleyen Shin v.d. (29) bu tür içyapılı çeliklerin Charpy çarpma tokluğu ilişkisini araştırdılar.

Anlaşılacağı gibi petrol ve doğalgaz boruları çelikleri üzerine yapılan araştırmalar daha yüksek akma dayancı ve daha üstün tokluk düzeylerine erişebilmek üzere sürdürülmek zorundadır.

15. SON DEĞERLENDİRMELER

En az 50 yıl daha yeni petrol ve doğalgaz yatakları bulunup işletileceği, petrol ve doğal gazın da yataklarından, kullanım bölgelerine daha çok ve etkin olarak taşınımlarının yapılacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, daha büyük çaplı ve daha yüksek dayançlı petrol ve doğalgaz borularının kullanımı da kaçınılmazdır.

Bunların gerçekleştirilebilmesi daha yüksek dayançlı daha tok çeliklerin üretimini zorunlu kılmaktadır. Bunun için metalbilimsel yöntemler kullanılarak bilimsel verilere ulaşılması gerekir. Bugüne dek bilinenlere ek farklı, değişik ve yeni bilgilere ulaşmak için AR-GE etkinliği zorunludur. Türkiye çelik sanayii de bu alanda şimdiye değin çok gerilerde kalmasına karşın, ileriye dönük akıllı planlarla ve üniversitelerle işbirliği içinde bu alanda yeni ve taze bir atılım yapabilir.

TEŞEKKÜR

Bu bildirinin zamanında hazırlanması için gerek bilgisayarda kaynak tarama ve gerekse yazım konusunda bana, asistanlarım Ozan Özkan ve Oğuzhan Temel çok yardımcı oldular. Kendilerine teşekkürü borç bilirim.

KAYNAKÇA

[1] Morrison, W.B. "The Influence of Small Nb Additions on Properties of C-Mn Steels" J.I.S.I vol 201, 1963, 317-325

[2] Microalloying 75 Conference Proceedings, October 1-3 1975, Washington, Union Carbide 1977

[3] Steels for line pipe and pipeline fittings – Proceesings of an international conference, The Metals Society 21-23 October 1981, London

[4] HSLA Steels - Technology and Applications, ASM, 1984.

[5] Microalloyed HSLA Steels, ASM International 1988.

[6] "High strength structural and high strength low-alloy steels" Metals Handbook Vol 1, Tenth Edition, 1990, 389-423

[7] Tekin, E., "Yüksek Dayançlı Düşük Alaşımlı Çelikler Metalbilimine bir Bakış" 3. Ulusal Metalurji Kongresi, 5-7 Aralık 1979, ODTÜ/Ankara, Bildiriler Kitabı 683-726

[8] Tekin, E., Modern Yapı Çelikleri Semineri 12-14 Nisan 1995 ODTÜ-Ankara

[9] Tekin, E., HSLA STEELS: Thermomechanical treatment, accelerated cooling and microstructures, (seminer) Haz. 2006 Erdemir/Ereğli

[10] Guo, A., et. al. "Ultrahigh strength and low yield ratio of niobium-microalloyed 900 MPa pipeline steel with nano/ultrafine bainitic lath" "Material Science and Engineering A527 (2010) 3886-3892

[11] Jun, H.J. et.al. "Effects of cooling rate and isothermal holding on the precipitation behaviour during continuous casting of Nb-Ti bearing HSLA steels. " Scripta Materialia, 49 (2003) 1081-1086

[12] Jung J., et. al., "Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-Ti-V microalloyed steel" Materials Science and Engineering A528 (2011) 5529-5535

[13] Craven, A.J. et. al., "Complex Heterogeneous Precipitation in Ti-Nb Microalloyed Al-Killed HSLA Steels-II. Non-Ti Based Particles" Acta Materialia 48 (2000) 3869-3878

[14] Misra, R.D.K, et.al., "Microstructural evolution in a new 770 MPa hot-rolled Nb-Ti microalloyed steel" Material Science and Engineering A394 (2005) 339-352

[15] Mishra (Pathak), S.K et.al. "Precipitation in high strength low alloy (HSLA) steel: a TEM Study" Material Science and Engineering A323 (2002) 285-292

[16] Timokhina, I.B., et.al., "Precipitate characterisation of an advanced high strength low alloy (HSLA) steel using atom probe tomography." Scripta Materialia, 56 (2007) 601-604

[17] Olasolo, M., et.al. "Effect of austenite microstructure and cooling rate on transformation characteristics in a low carbon Nb-V microalloyed steel", Material Science and Engineering A528 (2011) 2559-2569

[18] Rodrigues, P.C.M., et.al., "Mechanical Properties of an HSLA bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling" Material Science and Engineering A 283 (2000) 136-143

[19] Lee W.B. et.al., "Influence of Mo on Precipitation Hardening in Hot Rolled HSLA Steels Containing Nb" Scripta Materialia, 43 (2000) 319-324

[20] Show, B.K. et. al., "Effect of vanadium and titanium modification on the microstructure and mechanical properties of microalloyed HSLA steels" Material Science and Engineering A 527 (2010) 1595-1604

[21] Reip, C.P., et. al. "High strength microalloyed CMn (V-Nb-Ti) and CMn (V-Nb) pipeline steels processed through CSP thin slab technology: Microstructure, precipitation and mechnanical properties "Material Science and Engineering A424 (2006) 307-317

[22] Das, S. et.al., Microstructural characterization of controlled forged HSLA-80 steel by transmission electron microscopy" Materials Characterization, 50 (2003) 305-315

[23] Xiao, F., et. al. "Acicular ferritic microstructure of a low-carbon Mn-Mo-Nb microalloyed pipeline steel" Materials Characterization 54 (2005) 305-314

[24] Byoungchul, H., et.al. "Correlation of Microstructure and Fracture Properties of API X70 Pipeline Steels" Metallurgical and Materials Transactions A, vol 36A, March 2005, 705-739

[25] Byoungchul, H., et.al. "Effective Grain Size nad Charpy Impact Proporties of High-Toughness X70 Pipeline Steels" Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 36A, August 2005, 2107-2114

[26] Tang, Z and Stumpf, W "The role of molybdenum additions and prior deformation on acicular ferrite formation in microalloyed Nb-Ti low-carbon line-pipe steels" Materials Characterization, 59 (2008) 717-728

[27] Gomez M., et. al. "Evolution of microstructure and precipitation state during thermoprocessing of a X80 microalloyed steel", Materials Science and Engineering A X528 (2011) 4761-4773

[28] Cuddy, L.J., "Microstructures Developed During Thermomechanical Processing of HSLA Steels" Metallurgical Transactions, Vol 12A, July 1981, 1313-1320

[29] Shin S.Y., et. al. "Correlation of microstructure and charpy impact proporties in API X70 and X80 line-pipe steels," Materials Science and Engineering, A458 (2007) 281-289