

AVALIAÇÃO POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DA SEGREGAÇÃO EM AÇOS ALTA-RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL) PARA APLICAÇÕES EM SERVIÇO COM H₂S¹

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva²

Resumo

A quantidade, tipo e distribuição de inclusões não-metálicas assim como a segregação de solidificação tem grande importância no desempenho dos aços ARBL empregados na indústria do petróleo em serviço com H₂S (*sour service*). Embora o efeito do manganês na segregação e na limpeza interna tenha sido estudado experimentalmente e, parcialmente, através de modelos matemáticos de solidificação, o efeito de outros elementos relevantes, especialmente o silício, são empregados como adições relevantes nestes aços sem um conhecimento mais preciso de seu comportamento na solidificação, especialmente sob o ponto de vista da segregação. Neste trabalho a extensão da segregação dos principais elementos de liga em aços ARBL para *sour service* é avaliada através de diferentes modelos de termodinâmica computacional. Em particular, são empregados dois casos limites para comparação: a solidificação em equilíbrio e o caso extremo do modelo de Scheil, em que o líquido é considerado homogêneo e assume-se que não ocorre homogeneização no sólido, durante o processo de solidificação. Modelos considerando a difusão no sólido são aplicados para algumas composições mais interessantes. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis para alguns aços e alguns elementos e servem como base para uma primeira avaliação do potencial da alteração do projeto destas ligas, sob o aspecto da segregação e limpeza interna.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; H₂S; Aços; Solidificação.

SEGREGATION IN HSLA STEELS FOR SOUR SERVICE- AN EVALUATION USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

Abstract

The amount, type and distribution of non-metallic inclusions as well as the solidification segregation, which influences inclusion type and distribution, have great influence on the performance of High Strength Low Alloy (HSLA) steels used in sour service in the oil industry. The effects of manganese, both on segregation and on steel cleanness have been studied through experiments and, to a lesser extent, through mathematical modeling of solidification. However, the effect of some other relevant elements added to these steels, in special those effects caused by solidification segregation, have not been extensively studied. In the present work, the extent of segregation and the probable effect on inclusion distribution of the main elements in HSLA steels used in sour service are evaluated through different computational thermodynamic models. In particular, two limiting cases bound the comparison: equilibrium solidification and the Scheil model, in which no homogenization in the solid phase is assumed. Special attention is given to silicon. For relevant compositions, models considering solid and liquid state diffusion are used. The results are compared with experimental data available for some steel compositions and serve as basis for a first evaluation of the alloy design strategy currently applied to these steels, from the point of view of segregation and internal cleanness.

Key words: computational thermodynamics; sour service; steels; solidification.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da EEIMVR, UFF, Diretor Técnico do IBQN, Membro da ABM, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Em alguns depósitos de petróleo a ocorrência de gás sulfídrico (H_2S) pode ser significativa. O efeito negativo deste ácido sobre o desempenho de diversos materiais é conhecido e levado em consideração há vários anos pela indústria do petróleo.⁽¹⁾ Ainda assim, a completa compreensão dos fenômenos de corrosão e fragilização associados a estes meios e, especialmente, o projeto de ligas otimizadas para a resistência a tais meios é assunto de pesquisas até hoje, inclusive no caso de aços ARBL microligados, largamente empregados no transporte de petróleo contendo H_2S .⁽²⁾ Os estudos das últimas décadas, consolidados por vários trabalhos apresentados no Seminário da CBMM,⁽²⁾ tem demonstrado que a quantidade, tipo e distribuição de inclusões não-metálicas assim como a segregação de solidificação tem grande importância no desempenho dos aços ARBL empregados em serviço com H_2S (*sour service*). Em particular, a ocorrência de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) freqüentemente associadas à segregação, tem sido apontada como causa de vários dos problemas encontrados nestes aços,⁽³⁾ em aplicações em *sour service*.^(4,5) Embora o efeito do manganês na segregação e na limpeza interna tenha sido estudado experimentalmente⁽⁶⁾ e, parcialmente, através de modelos matemáticos de solidificação,⁽⁷⁾ o efeito de outros elementos empregados como adições relevantes nestes aços não tem sido muito estudado^(7,8) nos aspectos ligados a segregação e limpeza interna. Neste trabalho a possibilidade de previsão da extensão da segregação dos principais elementos de liga em aços ARBL para *sour service* é avaliada através de diferentes modelos de termodinâmica computacional. Como os fenômenos de solidificação em escala industrial ocorrem fora do equilíbrio, este estudo é relativamente complexo. No presente estudo são empregados dois casos limites para comparação: a solidificação em equilíbrio e o caso extremo do modelo de Scheil,⁽⁹⁾ em que o líquido é considerado homogêneo e assume-se que não ocorre homogeneização no sólido, durante o processo de solidificação. Modelos considerando a difusão no sólido e no líquido⁽¹⁰⁾ são aplicados para algumas composições mais interessantes. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis para alguns aços e alguns elementos e servem como base para uma primeira avaliação do potencial da alteração do projeto destas ligas, sob o aspecto da segregação e limpeza interna.

2 SOLIDIFICAÇÃO, SEGREGAÇÃO E FORMAÇÃO DE INCLUSÕES NÃO-METÁLICAS

2.1 Segregação

Durante a solidificação, em função da diferença de solubilidade dos solutos nas diferentes fases, ocorre redistribuição do soluto entre as fases. Se a taxa com a qual a solidificação de um líquido inicialmente homogêneo se passa é tal que o tempo é insuficiente para que as fases se homogeneizem e, ao longo do resfriamento, se mantenham com as composições de equilíbrio, ao final da solidificação a composição não será mais homogênea como no líquido inicial,⁽¹¹⁾ obtendo-se um produto segregado. Em função da escala, há dois tipos de segregação: (a) a microsegregação, associada a redistribuição de soluto na escala do processo de solidificação (usualmente na escala do espaçamento interdendrítico) e a (b) macrosegregação, envolvendo maiores distâncias, normalmente associada ao movimento convectivo do líquido segregado, durante o processo de solidificação.^(11,12)

2.1.1 Microsegregação

O modelo mais simples para a previsão da segregação é o modelo de Scheil⁽⁹⁾ em que se considera a homogeneização completa do líquido e nenhuma homogeneização dos solutos nas fases sólidas durante o processo de solidificação. Este modelo resulta em uma estimativa extrema da segregação já que alguma difusão ocorre no sólido durante a solidificação. Nas implementações mais simples, o modelo de Scheil lineariza as linhas *liquidus* e *solidus* de cada diagrama de equilíbrio de fases e trabalha com um “coeficiente de partição”, k , que relaciona a composição química do líquido em equilíbrio com o sólido a uma certa temperatura. Na implementação no programa Thermo-calc⁽¹³⁾ a partição efetiva no diagrama de equilíbrio de fase da liga em questão é considerada, ao invés de uma partição simplificada, obtida do diagrama binário.

Modelos derivados do modelo de Scheil foram desenvolvidos, incluindo ajustes aproximados para considerar a difusão no sólido, sendo os de Brody e Flemings e de Clyne e Kurz os mais empregados.^(14,15) Ainda assim, coeficientes de partição aproximados são empregados. Outros autores desenvolveram programas contendo aproximações semelhantes, dedicados ao cálculo da redistribuição de solutos a partir destes modelos.^(8,16) Recentemente, Qing e Sundman⁽¹⁷⁾ desenvolveram uma implementação, no programa Thermo-calc de um modelo de Scheil modificado que permite que elementos selecionados (em geral, os intersticiais) sejam considerados como “elementos de rápida difusão”) mantendo-se sempre homogêneos nas fases sólidas.

2.1.2 Macrosegreação

Dois aspectos fundamentais dominam a macrosegreação: (a) o tempo local de solidificação, tempos mais longos resultando em maior possibilidade de que movimentos do líquido interdendrítico, mesmo que lentos, resultem em variações macroscópicas de composição⁽¹⁸⁾ e (b) fontes de convecção, sendo as duas mais importantes forças e acelerações impostas a região sólido-líquido⁽¹¹⁾ (exemplos em lingotamento contínuo são rolos de suportação mal regulados, por exemplo⁽¹⁵⁾) e variações de densidade do líquido segregado, pela segregação de solutos que afetem significativamente a densidade do líquido.⁽¹⁸⁾ A segregação causada pelo movimento macroscópico do líquido enriquecido em soluto para a frente da interface e a deformação ou movimentação no final da solidificação podem dar origem à chamada segregação central (centerline segregation). Um dos métodos eficazes na redução da segregação central em produtos planos é a aplicação de uma deformação controlada no final da solidificação, chamada de *soft reduction*.⁽¹⁹⁻²¹⁾ A maior parte das manifestações de macrosegreação é difícil de modelar matematicamente, em vista da dependência de instabilidades locais para que se iniciem.

2.2 Parâmetros de Solidificação

Quando se considera as transformações relacionadas à difusão, dois parâmetros são especialmente importantes: distância e tempo. Tanto os cálculos de equilíbrio como o modelo de Scheil, naturalmente, prescindem desta informação, pois não consideram qualquer limitação associada à difusão, seja por a homogeneização dos sólidos ser completa (equilíbrio) ou nenhuma (Scheil).

A solidificação dos aços em escala industrial (lingotamento convencional ou contínuo) ocorre na região de condições térmicas e composicionais que conduz a

solidificação dendrítica.^(11,22) Na solidificação dendrítica, o espaçamento dos braços secundários das dendritas é considerado a unidade dimensional mais representativa para caracterizar a estrutura e a segregação, por essencialmente todos os autores. É razoavelmente fácil de demonstrar a existência de uma relação teórica entre o chamado “tempo local de solidificação” e o espaçamento dos braços secundários das dendritas.⁽²²⁾ Vários autores^(23,24) derivaram relações experimentais entre a velocidade de resfriamento do aço e o espaçamento interdendrítico. Naturalmente, a relação entre a velocidade de resfriamento e o “tempo local de solidificação” depende da composição química do aço, de forma que tais relações dependem do aço estudado (Figura 1).

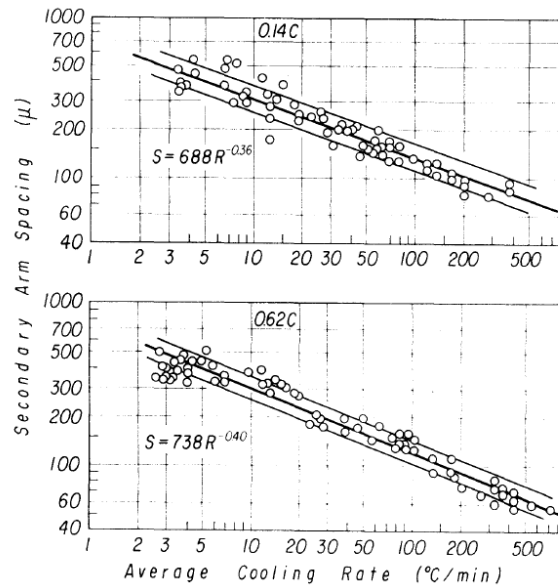


Figura 1. Relação entre o espaçamento dos braços secundários das dendritas com a velocidade de resfriamento, para dois aços.⁽²⁴⁾

O modelo geométrico usualmente empregado para o modelamento da segregação, quando tempo e dimensões são importantes, consiste em selecionar um volume dos braços secundários das dendritas (Figura 2).

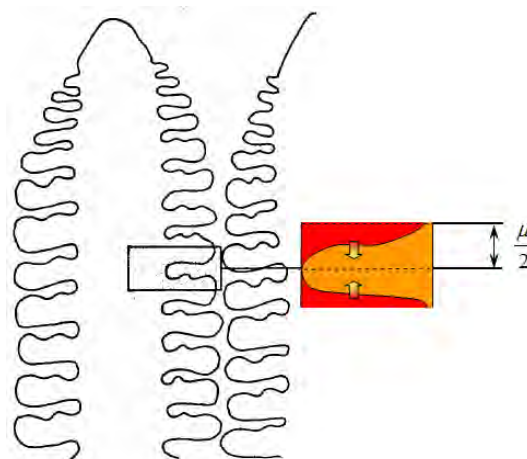


Figura 2. Crescimento dendrítico, espaçamento dos braços secundários (μ) e região usual para modelamento ($\mu/2$).

Para associar esta informação ao processo industrial de lingotamento dos aços objeto deste estudo, entretanto, é necessário conhecer as velocidades de

resfriamento localmente, em placas de lingotamento contínuo. Estas velocidades podem ser determinadas de duas formas: (a) por modelamento matemático da extração de calor no lingotamento contínuo ou por medidas diretas do espaçamento interdendríticos em macrografias de placas lingotadas. Para placas de espessura aproximada de 250 mm, lingotadas às velocidades relativamente baixas empregadas para os aços em questão, a Tabela 1 apresenta um resumo de velocidades de resfriamento publicadas para o centro da placa.

Tabela 1. Velocidade de resfriamento em lingotamento contínuo de placas de aços ARBL

Taxa de Resfriamento	Espaçamento dos Braços secundários (calculado ou medido)	Fonte e detalhes
0.13 K/s	328 micron	^(25,26) 250mm, 0.9m/min
0.1 K/s	361 micron	⁽²³⁾ 260-300 mm, 0.35-0.45 m/min
0.1K/s		⁽²⁷⁾ 240mm

2.3 Formação de inclusões não-metálicas

Em geral, as barreiras de nucleação para a precipitação de inclusões não-metálicas a partir do líquido são consideradas pequenas.⁽²⁸⁾ Desta forma, a condição de precipitação é normalmente expressa como a temperatura na qual o produto de solubilidade da inclusão, no líquido, é excedido.⁽¹⁵⁾ Para a maior parte dos óxidos presentes em aços, isto ocorre já com as concentrações médias do aço líquido. O sulfeto de manganês, entretanto, é um exemplo clássico de uma inclusão que precipita durante a solidificação, por causa da segregação de Mn e S no líquido interdendrítico. Assim, os cálculos de segregação tem importância fundamental na previsão das condições mais exatas de precipitação de inclusões não-metálicas, como demonstrado, por exemplo, por Matsumiya.⁽⁷⁾

3 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO EMPREGADOS

Quatro métodos de cálculo foram utilizados: (a) cálculos de equilíbrio, (b) cálculos com o modelo de Scheil “clássico”, (b) cálculos com o modelo de Scheil “modificado” por Chen e Sundman,⁽¹⁷⁾ (c) cálculos com simulação de difusão, unidirecional, com a possibilidade de transformação peritética e (d) cálculos com simulação de difusão, unidirecional, sem a possibilidade de transformação peritética. Os cálculos de equilíbrio e Scheil foram realizados com o programa Thermo-calc⁽¹³⁾ e os cálculos de difusão com o programa DICTRA.⁽¹⁰⁾ Nos cálculos de difusão a geometria unidimensional considerada foi à geometria cilíndrica, uma aproximação razoável para os braços secundários das dendritas. Foram usados os bancos de dados termodinâmicos TCFE7 e SLAG3 e o banco de dados de mobilidades MOBFE2.^(13,29) Nos cálculos de difusão a composição química dos aços estudados foi simplificada para o sistema Fe-Mn-Si-P, visando viabilizar os cálculos em tempos razoáveis. Nos cálculos usando o programa Thermo-calc foram incluídos, adicionalmente, quando necessário, os elementos Al, O, Ca e S.

Para validar as diversas técnicas de cálculo foram escolhidos dois aços (C2 e C5) testados por Mizoguchi,⁽⁶⁾ Matsumiya et al.⁽⁸⁾ e Ueshima et al.⁽¹⁶⁾ em várias experiências de solidificação direcional. Embora, nos testes, a solidificação tenha sido celular ao invés de dendrítica, nos experimentos, considerou-se que o modelo descrito no item 2, acima, se aplicaria, também, a uma célula, a mesma hipótese adotada por aqueles autores.

Para avaliar os fenômenos relevantes na solidificação dos aços destinados ao emprego em sour service foram escolhidas composições representativas, publicadas,⁽³⁰⁻³³⁾ do grau X65-X70 da norma API 5L.

Tabela 2. Composição química dos aços considerados neste trabalho

Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S*	Ca* (ppm)	O* (ppm)	%Al*
C5 ⁽¹⁶⁾	0,16	1,00	0,20	0,012	0,0019			
C2 ⁽¹⁶⁾	0,13	1,52	0,35	0,016	0,0022			
API médio	0,05	1,28	0,25	0,010	0,0006	17	20	0,03
API Alto-C	0.10	1,28	0,25	0,010				
API Alto-Si	0.05	1,28	0,35	0,010				

* Elementos não considerados nas simulações de difusão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comparação com Dados Experimentais de Laboratório

Em um estudo visando descrever a solidificação de aços ARBL, Schneider et al.⁽³⁴⁾ consideraram os resultados do modelo de Scheil mais próximos aos resultados de observações estruturais de placas de lingotamento contínuo. Por este motivo, na etapa inicial deste trabalho comparou-se os resultados dos diferentes métodos de cálculo com a distribuição de Mn medida pelos pesquisadores da Nippon Steel⁽¹⁶⁾ para os aços C2 e C5 listados na Tabela 2.

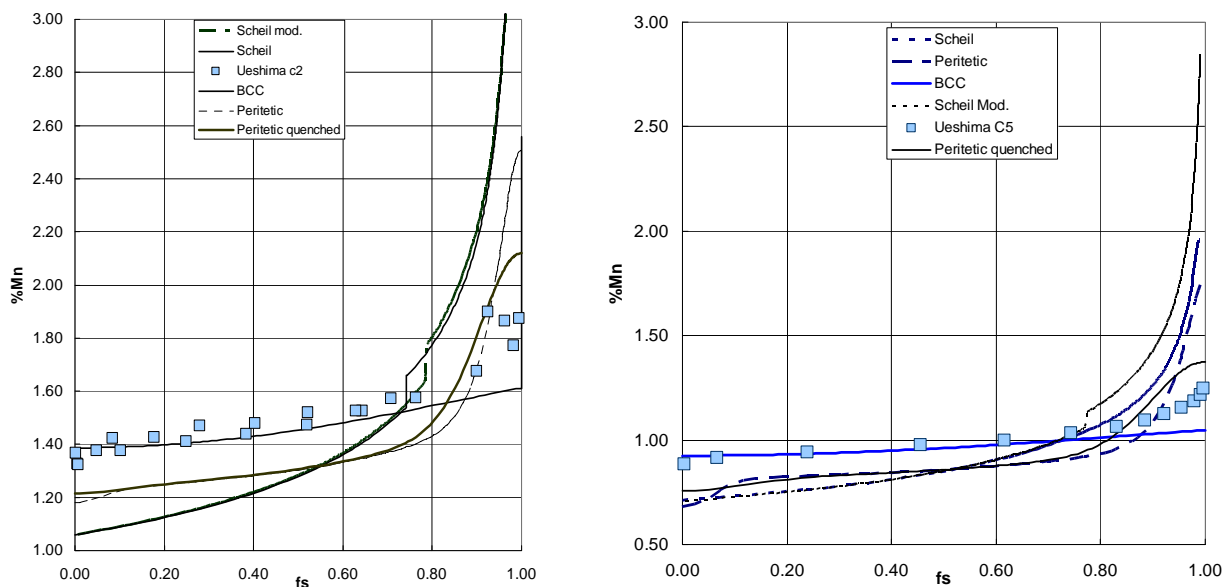


Figura 3. Variação do teor de Mn em função da fração solidificada, para os diferentes métodos empregados neste trabalho. A esquerda, dados do aço C2⁽¹⁶⁾ solidificado direcionalmente a 0.45K/s e resfriado em água de 1.300°C. À direita, dados do aço C5, nas mesmas condições.

Os resultados da Figura 3 indicam que o melhor ajuste com os dados experimentais da segregação de Mn é obtido considerando a difusão, permitindo a transformação peritética e a difusão até a temperatura em que a amostra experimental foi resfriada em água. A discrepância observada nos cálculos aqui apresentada é equivalente a apresentada no modelo de Matsumiya et al.⁽⁸⁾ e Ueshima et al.⁽¹⁶⁾ Para a segregação de P o resultado das comparações dos cálculos de difusão são apresentados na Figura 4.

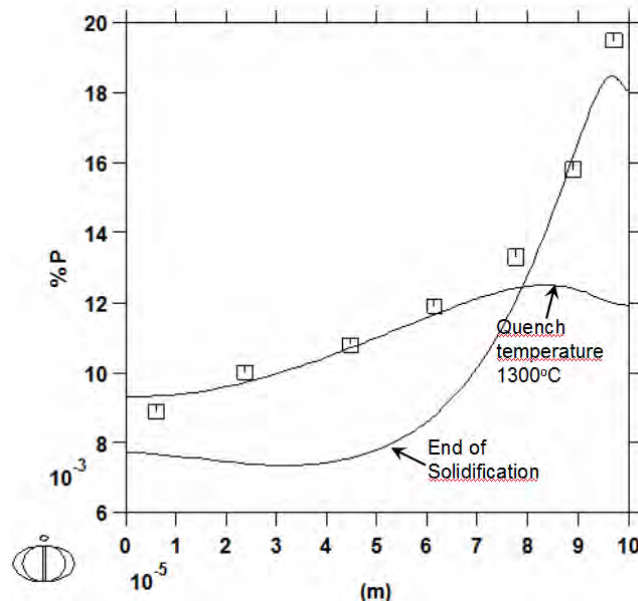


Figura 4. Comparação entre os resultados de Ueshima et al.⁽³⁵⁾ para distribuição do P após resfriamento rápido de 1300°C e as simulações realizadas até o final da solidificação e até a temperatura de resfriamento rápido.

Os resultados indicam que a redistribuição do P, simulada, é mais rápida do que a observada nos experimentos relatados por Ueshima et al.⁽³⁵⁾ Os resultados da amostra resfriada até 1300°C e seguida de resfriamento rápido indicam, ainda, uma segregação considerável, não observada nos resultados da simulação, diferentemente dos resultados da redistribuição do Mn.

4.2 Comparação da Segregação de Mn com Resultados “Industriais”

Barbaro⁽³⁶⁾ compilou diversas medidas industriais de segregação de Mn em produtos de aço. A compilação dividiu os valores medidos em teor de Mn médio na região segregada e eventuais picos de segregação (que podem estar associados a macrosegregação e a segregação central, por exemplo). A Figura 5 apresenta os resultados dos diversos métodos de cálculo empregados neste trabalho com a compilação de Barbaro. Os resultados calculados empregando o modelo de difusão com reação peritética (DICTRA, no gráfico) aproximam-se bem dos dados compilados pelo autor. É interessante notar que, para a composição “API médio” deste trabalho, o cálculo foi repetido com o teor de carbono mais elevado, API Alto-C (Tabela 1). Observa-se que a segregação de Mn é bastante influenciada pelo teor de C do aço. Esta possibilidade é mencionada, para os elementos P e S por Wang et al.⁽²⁵⁾ Os aço C2, C5 e API Alto-C apresentam valores calculados de segregação de Mn em uma mesma região do gráfico, enquanto que a segregação de Mn no aço “API médio” é bastante menor. O efeito da velocidade de resfriamento é pequeno, como se pode notar no gráfico (para os dois pontos na região “low C”, a única diferença é a velocidade de resfriamento) e será discutido adiante.

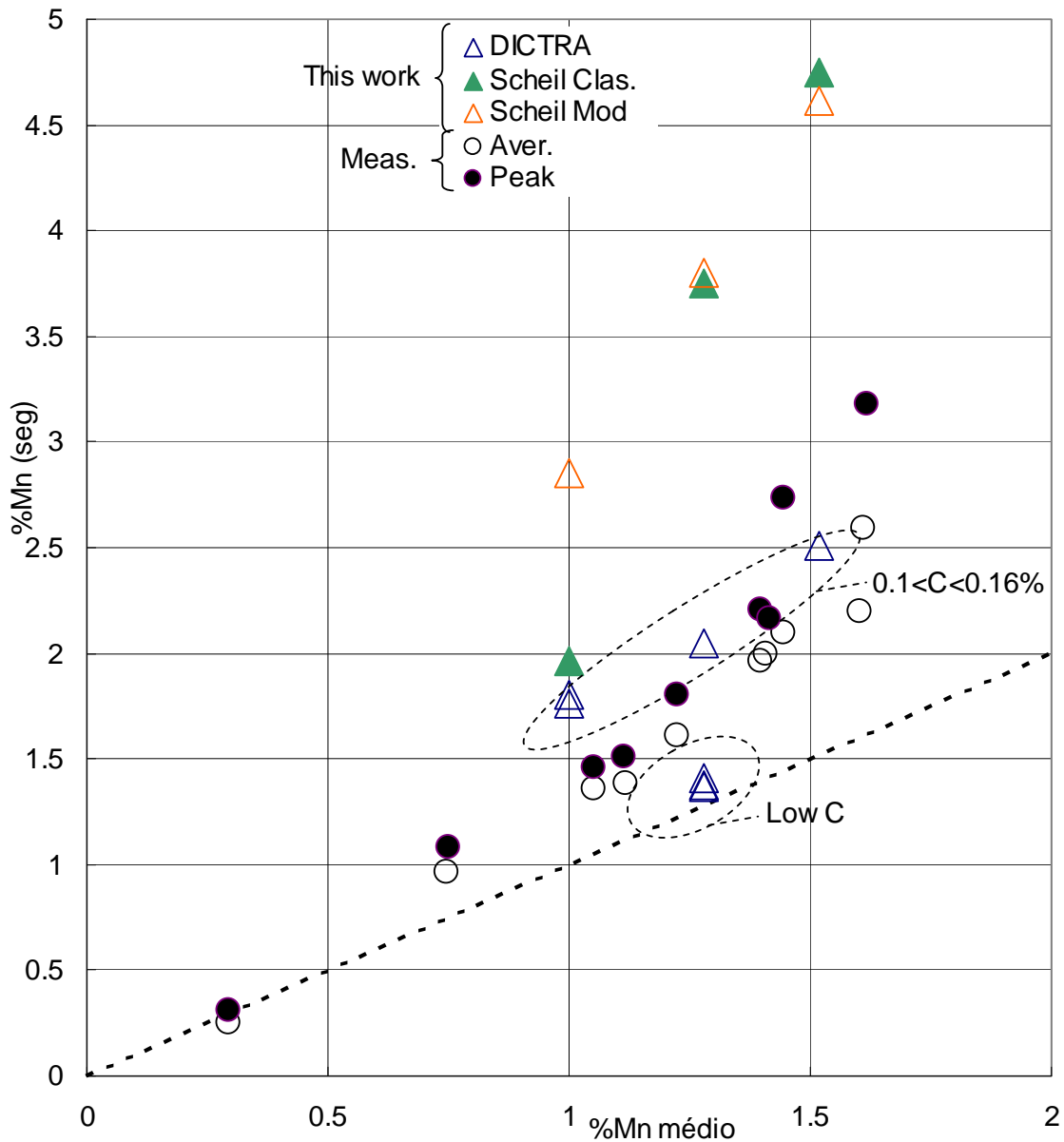


Figura 5. Teor de Mn em regiões segregadas em função do teor médio de Mn no aço. Comparação dos valores calculados neste trabalho com valores medidos em vários aços por⁽³⁶⁾. Ver texto para discussão.

4.3 Efeito da Composição e das Variáveis de Processo Sobre a Microsegregação

4.3.1 Efeito da velocidade de resfriamento

A Figura 5 apresenta a comparação da microsegregação de Mn próximo ao centro de placas de 250 mm para o aço “API médio” para duas condições de lingotamento descritas na Tabela 1.

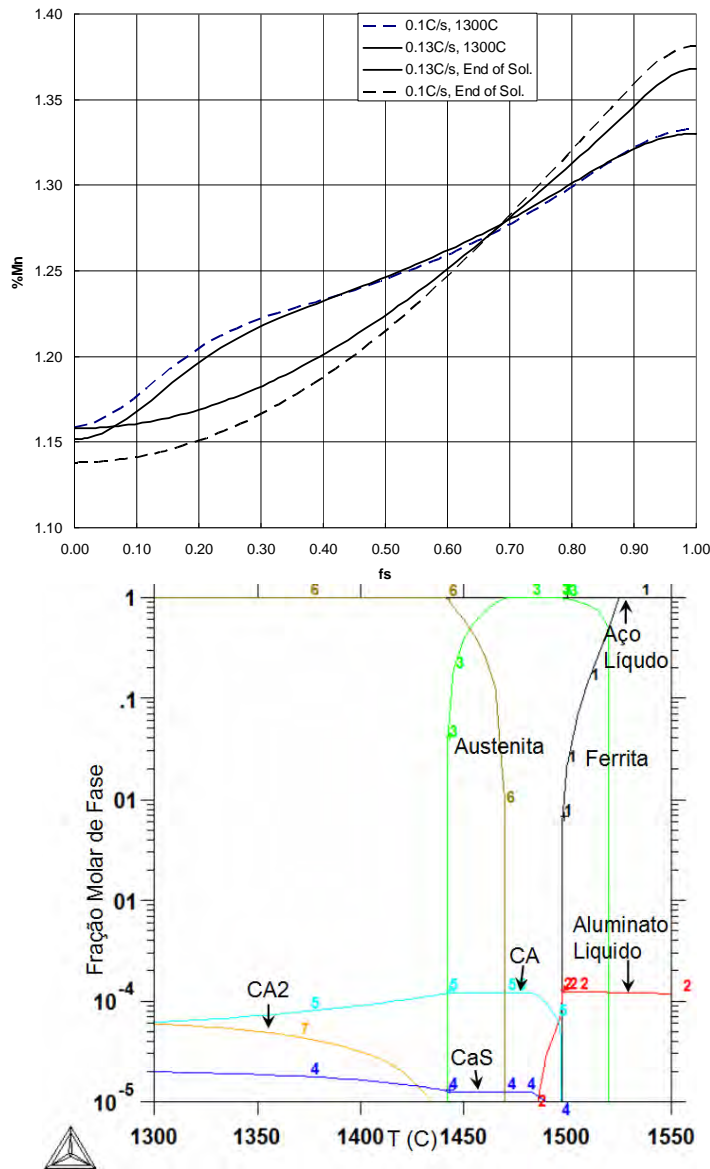


Figura 6. (a) Microsegregação de Mn calculada para condições de resfriamento do centro de placa de 250 mm. Ver o texto para discussão; e (b) Fases em equilíbrio no aço “API médio” com adição de 17ppm Ca. (CA2 e CA são aluminatos sólidos).

O efeito da velocidade de lingotamento sobre a microsegregação é mais notável no final da solidificação. A redução da segregação no resfriamento posterior promove significativa redução nas diferenças observadas. É evidente que, se o nível de segregação atingido na solidificação for suficiente para a precipitação de inclusões não-metálicas indesejadas (Item 4.3.2) esta homogeneização não será observada.

4.3.2 Formação de inclusões não-metálicas – efeito do Ca

O software DICTRA, na versão atual, não pode modelar a formação de fases dispersas em conjunto com a solução de um problema de interface móvel. Assim, não é possível descrever de uma maneira razoável, a precipitação de inclusões não-metálicas à frente da interface de solidificação, nestes cálculos. Por este motivo, optou-se por empregar as simulações pelo modelo Scheil, mesmo que menos próximas da realidade como discutido acima.

A Figura 6 mostra a distribuição de fases em equilíbrio no aço “API médio” com ou sem adição de Ca. É evidente que, não ocorrendo segregação, a precipitação de

MnS ocorreria no estado sólido e, possivelmente, com distribuição uniforme, podendo não representar problema tão grave nos fenômenos de HIC e similares.^(2,6) A adição de cálcio, altera significativamente as inclusões não-metálicas presentes e, nos cálculos e equilíbrio, teria o efeito benéfico de evitar a precipitação de Al_2O_3 e, conseqüentemente, seria favorável, apenas, na prevenção de entupimento de válvula no lingotamento.^(37,38) O efeito simulado da segregação é apresentado na Figura 7. É evidente que, quando a segregação é levada em conta, o enriquecimento interdendrítico em Mn e S leva a precipitação de MnS no final da solidificação, criando regiões concentradas neste sulfeto, muito desfavoráveis a resistência a HIC.⁽³⁹⁾ A adição de Ca, além de garantir a lingotabilidade, leva a formação de CaS, considerado o melhor sulfeto, nestes aços.^(2,6)

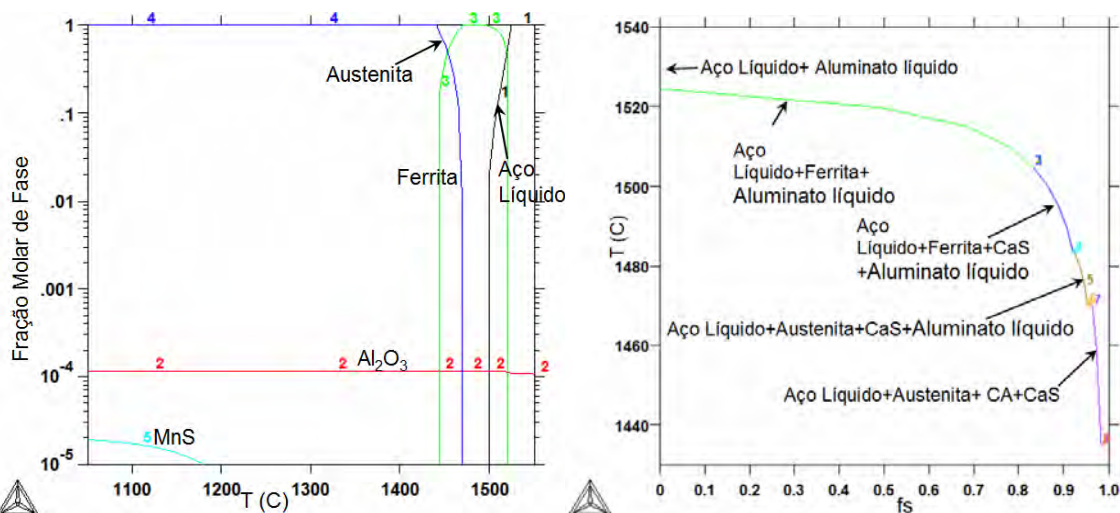


Figura 7. (a) Fases em equilíbrio no aço “API médio” sem adição de Ca; (b) Fases formadas em função da fração solidificada (modelo de Scheil) no aço “API médio” com adição de 17ppm Ca.

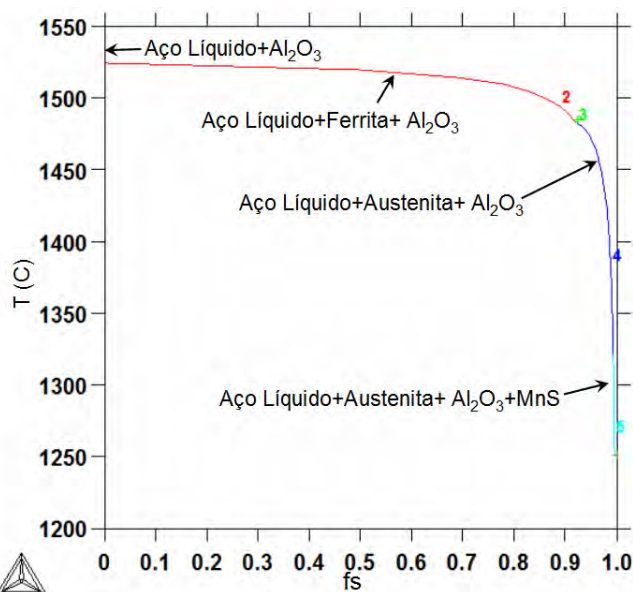


Figura 8. (a) Fases formadas em função da fração solidificada (modelo de Scheil) no aço “API médio” sem adição de Ca.

4.3.3 Efeito do P

- Microsegregação do P – os resultados calculados pelo modelo de difusão indicam, aparentemente, segregação menor do que a realmente observada (Figura 4). Ainda assim, quando se analisa a amplitude da variação do teor de P no produto lingotado, estas são significativas (Figura 9).

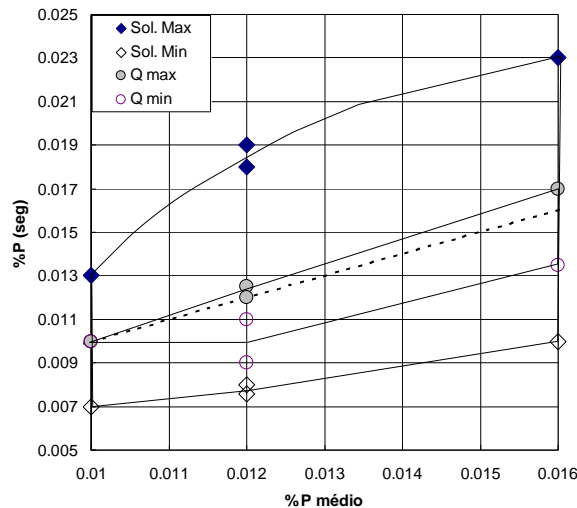


Figura 9. Teor de P em regiões segregadas em função do teor médio de P no aço. Valores máximos e mínimos encontrados no produto, calculados no final da solidificação (Sol, área cinza clara) e após resfriamento acelerado de 1300°C (Q, área cinza escura). A amplitude de variação do teor de P é significativa, aumenta com o teor de P médio e está associada à segregação negativa significativa. Ver texto para discussão.

- Variação de densidade e macrosegregação – as variações de densidade que podem dar origem a eventuais correntes de convecção e macrosegregação (na ausência de movimentos externos) são mostradas na Figura 8. Embora pequenas tais diferenças podem ser suficientes para causar convecção, removendo líquido segregado para frente da interface de solidificação. O P aumenta a variação de densidade do líquido e, portanto, deve ser controlado para minimizar o potencial para a macrosegregação.⁽¹⁸⁾

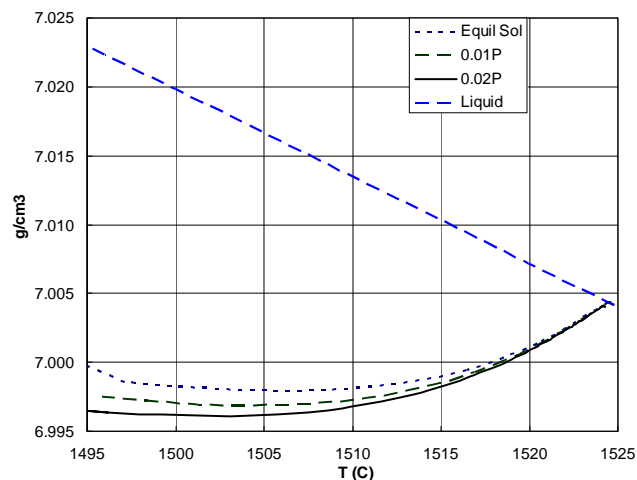


Figura 10. Densidade do líquido segregado, calculado no equilíbrio e no modelo de difusão (ambas para 0.01%P) comparadas com a densidade do líquido de composição constante (a frente da interface de solidificação) e calculada no modelo de difusão para 0.02%P no aço “API médio”.

4.3.4 Efeito do C

A análise dos resultados do item 4.2 indicaram que a segregação de Mn é sensível ao teor de carbono, especialmente em razão da proximidade do ponto peritético. Por este motivo, variou-se o teor de carbono no aço API médio entre 0.05 e 0.015% e avaliou-se, em conjunto com os aços C2 e C5, o efeito do teor de C sobre a microsegregação de Mn, Si e P. Os resultados, sobre a forma de razão de segregação (%max/%min) são apresentados na Figura 11. É evidente que o efeito do teor de carbono é extremamente relevante para a extensão da microsegregação dos elementos considerados. É claro, também, que parte da dispersão dos resultados sumarizados por Barbaro⁽³⁶⁾ para a segregação do Mn (Figura 5). É evidente, também, que não se pode considerar um único “coeficiente de partição” para estudar a microsegregação de um elemento e que o Si, dependendo do teor de C, pode ter importante segregação, também.

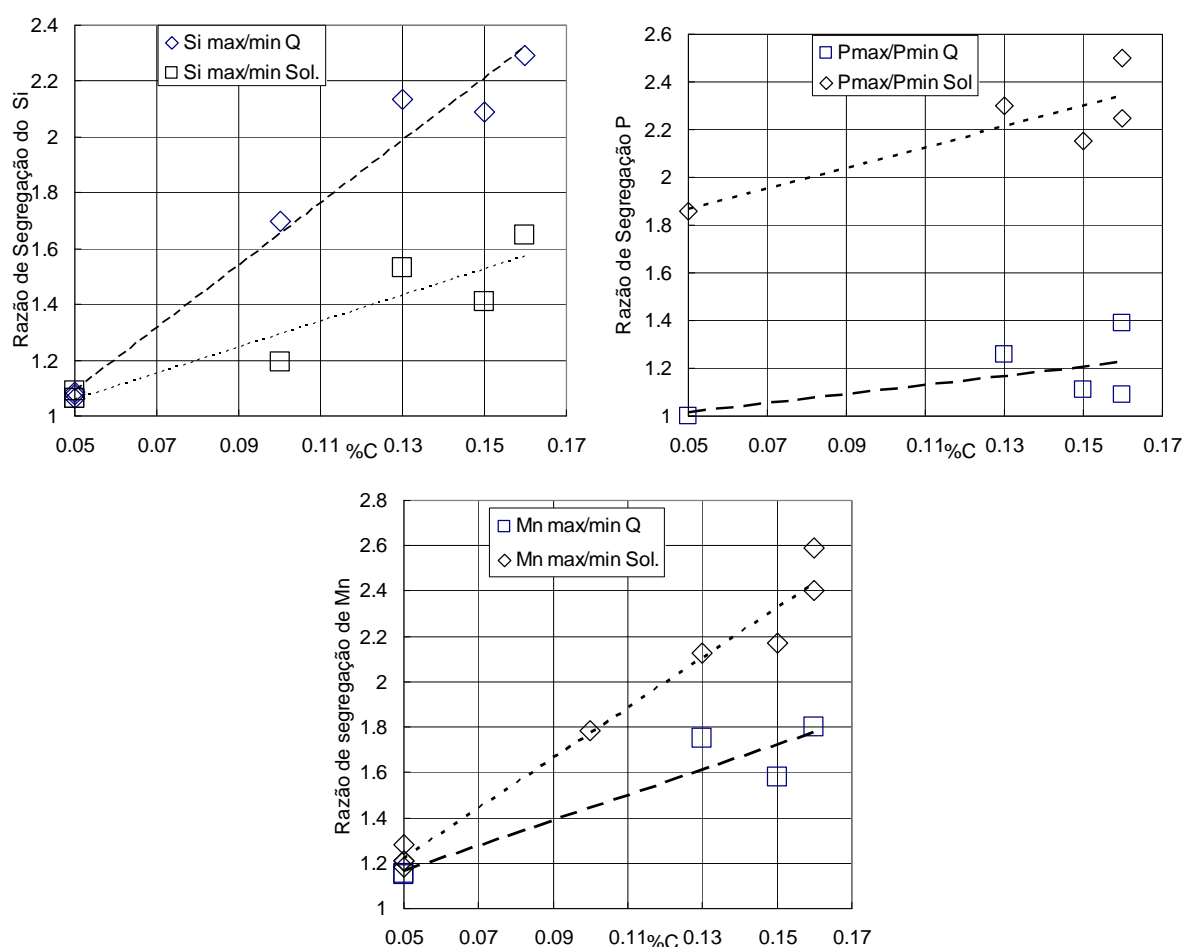


Figura 11. Razão de segregação (%Max/%Min) para o final da solidificação (Sol.) e para o início do resfriamento acelerado (ou fim da difusão significativa dos intersticiais (Q) para os elementos Mn, Si e P, em função do teor de carbono, nos aços ARBL deste estudo. A influência do teor de C no nível de segregação, na faixa considerada, é evidente.

5 CONCLUSÕES

Os resultados das simulações indicam que o modelo de difusão unidimensional do programa DICTRA realiza previsões aceitáveis da microsegregação em aços ARBL. As previsões de microsegregação pelo modelo de Scheil são, como esperado, exageradas. A previsão da segregação de Mn parece ser mais próxima da realidade

do que a do P, embora os dados experimentais sejam limitados. O aumento do teor de C resulta, na faixa de composicao estudada, em um aumento significativo da segregacao de Mn, Si e P. Empregar o conceito de um “coeficiente de partição médio” para estes aços é, portanto, pouco correto. O silicio pode segregar consideravelmente em acos ARBL, mais em funcao do teor de C do que do próprio teor de Si, nas faixas avaliadas neste estudo. O modelo empregado não se propoe a prever “centerline segregation” e outros fenomenos de macrosegregação, mas permite estimar o efeito da segregacao interdendritica na densidade do líquido. Neste ponto, o efeito negativo do P fica claro, também. Usando o modelo de Scheil foi possivel demonstrar a importancia da adicao de Ca para eliminar a formacao de MnS concentrado nas regioes segregadas, no produto final.

Agradecimentos

ACS agradece a Faperj, CNPq e Capes por apoio durante diversos projetos, a CBMM pela inspiração para a realização deste trabalho e a F Barbaro e C Cicutti pelas valiosas informações.

REFERÊNCIAS

- 1 NACE. ANSI/NACE MR0175/ ISO 15156-1 Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials. NACE, Houston, TX, USA; 2009.
- 2 CBMM-CBMM Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. São Paulo Brasil: CBMM; 2012.
- 3 G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-Garcia. Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science*. 2001;43:325–39.
- 4 H. Jacobi. Qualitaetentwicklung bei sauergasbestaendigen Grossrohrstaehlen-vermeidung der Mittenseigerung sowie der Auscheidung von Mangansulfid und primaeren Niobcarbonitrid, Doctoral Thesis. Clausthal U.: Clausthal; 1991.
- 5 R.A. Carneiro, Ratnapuli RC, Lins VFC. The influence of chemical composition and microstructura of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering A*. 2003;A357:104–10.
- 6 S. Mizoguchi. A study on segregation and oxide inclusions for the control of steel properties, Ph.D. Thesis. University of Tokyo; 1996.
- 7 T. Matsumiya Mathematical Analyses of Segregations and Chemical Compositional Changes of Nonmetallic Inclusions During Solidification of Steels. *MATERIALS TRANSACTIONS JIM*. 1992;33(9):783–94.
- 8 T. Matsumiya, H Kajioka, S Mizoguchi, Y Ueshima, H Esaka. Mathematical analysis of segregations in continuous cast slabs. *Transaction ISIJ*. 1987;
- 9 E. Scheil. Uber die eutektische kristallisation. *Zeitschrift Fur Metallkunde*. 1942;34:70.
- 10 TCAB. DICTRA User’s Guide, version 26. TCAB, Stockholm, Sweden; 2010.
- 11 H. Colpaert, A. Costa e Silva. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4.ed. São Paulo: Editora Blucher; 2008.
- 12 A Costa e Silva, P R Mei. *Aços e Ligas Especiais*. 3a ed. Sao Paulo, Brasil: Edgard Blücher; 2010.
- 13 TCAB. TCC Thermo-calc Software Users guide, version Q. Stockholm: TCAB Software; 2004.
- 14 M. Rappaz. Modelling of microstructure formation in solidification processes. *International Materials Reviews*. 1989;34(1):93–124.

- 15 A. Cramb, editor. The Making, Shaping and Treating of Steel, Casting Volume. 11th Edition. Pittsburgh, PA: AISE; 2003.
- 16 Y. Ueshima, Mizoguchi S, Matsumiya T, Kajioaka H. Analysis of solute distribution in dendrites of carbon steel with delta/ gamma transformation during solidification. Metallurgical Transactions B. 1986;17B(December):845–59.
- 17 Q. Chen, Sundman B. Computation of partial equilibrium solidification with complete interstitial and negligible substitutional back diffusion. MATERIALS TRANSACTIONS JIM. 2002;43(3):551–9.
- 18 W.H. Bailey. Refining and casting of large forging ingots. Ironmaking & Steelmaking. 1977;4(2):72–80.
- 19 C.L. Davis, Strangwood M. Segregation behaviour in Nb microalloyed steels. Materials Science and Technology. 2009;25(9):1126–33.
- 20 G. Lesoult. Macro segregation in steel strands and ingots: Characterisation, formation and consequences. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 2005;413:19–29.
- 21 NSC. Soft Reduction of CC Strand to Improve Centerline Segregation. ISIJ International. 1988;413.
- 22 M.C. Flemings, Solidification. In: Sano N, Lu W-K, Riboud PV, Maeda M, editors. Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy. San Diego, CA: Academic Press; 1997. p. 151–82.
- 23 B. Weisgerber, M Hecht, K Harste. Investigations of the solidification structure of continuously cast slab. STEEL RESEARCH. 1999;70(10):403.
- 24 A. Suzuki, Takeshi Suzuki, Yutaka Nagaoka, Yoshihiro Iwata. On secondary dendrite arm spacing in commercial carbon steels with different carbon content. Transactions JIM. 1968;(12):1301–5.
- 25 W. Wang, Zhu M, Cai Z, Luo S, Ji C. Micro-Segregation Behavior of Solute Elements in the Mushy Zone of Continuous Casting Wide-Thick Slab. steel research international. 2012 Dec;83(12):1152–62.
- 26 C Cicutti. Casting parameters, private communication. 2013.
- 27 H. Goto, Miyazawa K, Kadoya T. Effect of the composition of oxides on the reaction between oxide and sulfur during solidification of steel. ISIJ International. 1995;35(12):1477–82.
- 28 J. Lehmann, Rocabois P, Gaye H. Kinetic model of non-metallic inclusions precipitation during steel solidification. Journal of Non-Crystalline Solids. 2001;282:61–71.
- 29 TCAB. MOBFE2 Database. Stockholm: TCAB; 2011.
- 30 T S Khatayat, Prasanta K. Mukherjee, Rajesh K Goyal, J Raghu Shant, Richard Hill. HIGH WALL THICK DLSAW PIPES FOR SOUR SERVICE APPLICATION BY JCOE PROCESS. São Paulo Brasil: CBMM; 2012.
- 31 R. Silva, M. Souza, L. Chad, M. Teixeira. DEVELOPMENT OF HIGH TOUGHNESS API 5L X70MS PIPE FOR OFFSHORE ULTRADEEP WATER APPLICATION. São Paulo Brasil: CBMM; 2012.
- 32 J Nieto, T Elías, G López, G Campos, F López, A K De. PROCESS AND QUALITY CONTROLS FOR PRODUCTION OF LINEPIPE SLABS FOR SOUR SERVICE APPLICATIONS AT ARCELORMITTAL LAZARO CARDENAS, MEXICO. São Paulo Brasil: CBMM; 2012.
- 33 N. Ishikawa, S. Endo, R.Muraoka, S.Kakahara, J. Kondo. MATERIAL DESIGN OF HIGH STRENGTH HEAVY GAUGE LINEPIPES FOR SOUR SERVICE. Sao Paulo, Brasil: CBMM; 2012.
- 34 A. Schneider, Stallybrass C, Konrad J, Kulgemeyer A, Meuser H, Meimeth S. Formation of primary TiN precipitates during solidification of microalloyed steels—Scheil versus DICTRA simulations. Int. J. Mat. Res.(formerly Z. Metallkd.). 2008;99(6):675.
- 35 Y.Ueshima, N. Komatsu, S. Mizoguchi, H. Kajioaka. Effects of Alloying Elements on Interdendritic Microsegregation of Carbon Steel. Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 1987;73(11):1551.
- 36 F. Barbaro. Private communication. 2013.

- 37 A Costa e Silva. Calcium and magnesium thermodynamics in steel and its impacts on secondary steelmaking: a computational thermodynamics approach. *Revue de Metallurgie - CIT*. 2008;105(4):181–93.
- 38 A. Costa e Silva. Controle de Inclusões não-metálicas em aços - Passado, presente e futuro. Keynote Lecture. In: 60 Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte, MG: ABM, São Paulo, SP; 2005.
- 39 D. Hejazi, Haq AJ, Yazdipour N, Dunne DP, Calka A, Barbaro F, et al. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking. *Materials Science and Engineering: A*. 2012 Aug;551:40–9.