



CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS EM REGIÕES SEGREGADAS DE UM AÇO API-X70 MICROLIGADO AO Nb¹

Marcelo Carboneri Carboni²

Rafael Agnelli Mesquita³

Edmundo Burgos Cruz⁴

Daniel Pallos Fridman⁵

Marcos Alexandre Stuart Nogueira⁶

Resumo

Mesmo com os avanços tecnológicos dos equipamentos e processos de aciaria, a formação de precipitados com dimensões superiores a 1 μm ainda é observada em alguns casos de chapas de aços microligados. Mesmo com os controles atuais, variações de processo podem levar à formação desses precipitados, prejudiciais às propriedades do material. Este trabalho objetiva caracterizar a natureza de precipitados encontrados em regiões centrais segregadas de uma chapa de aço API-X70 e recomendar procedimentos que eliminem a formação desses precipitados. Para a caracterização foram utilizados: microscopia óptica, MEV com análise por EDS e MET em amostras obtidas com FIB. Com essas técnicas os precipitados foram caracterizados como partículas de NbC e TiN formadas durante a solidificação. São atribuídos à presença de segregação central da placa. Cálculos termodinâmicos mostram que a concentração de formadores de carbonetos e nitretos nas regiões centrais segregadas, impede sua dissolução no reaquecimento, uma vez que estão em teores acima do limite de solubilidade para as temperaturas usuais de laminação.

Palavras-chave: Aço API-X70; Segregação; Nióbio; Precipitados

CHARACTERIZATION OF PRECIPITATES IN SEGREGATED REGIONS OF A Nb BEARING API-X70 MICROALLOYED STEEL

Abstract

Despite technological advances in steelmaking equipment and processes, the formation of precipitates with sizes higher than 1 μm is still observed in some cases of microalloyed steel plates. Even with the current controls, process variations can lead to formation of precipitates harmful to the material properties. This work aims at characterizing the nature of precipitates found in the central segregated regions of API-X70 steel. It also aims to recommend procedures that eliminate or minimize the formation of these precipitates. For the characterization were used: optical microscopy, SEM with EDS analysis and TEM in the samples obtained with FIB. With these techniques the precipitates were characterized as particles of NbC and TiN formed during solidification. These are attributed to the presence of central segregation of the plate. Thermodynamic calculations show that the concentration of carbide and nitride formers in the central segregated regions preclude its dissolution during reheating, since they are at levels above the solubility limit for the usual rolling temperatures.

Keywords: API-X70 steel; Segregation; Niobium; Precipitates.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, M. Eng., Gerente de Desenvolvimento de Tecnologia da CBMM, São Paulo, SP, Brasil. Email: marcelo.carboni@cbmm.com.br

³ Engenheiro de Materiais, M. Eng., Dr. Eng., Professor da Universidade Nove de Julho, São Paulo, SP, Brasil. Email: rafael.mesquita@uninove.br

⁴ Engenheiro Metalurgista, M.Eng., Dr. Eng., Coordenador de Processos Metalúrgicos da CBMM, Araxá, MG, Brasil. Email: edmundo@cbmm.com.br.

⁵ Engenheiro Metalurgista. Engenheiro de Processos da CBMM, Araxá, MG, Brasil. Email: daniel.fridman@cbmm.com.br.

⁶ Engenheiro Metalurgista, M.Eng., Diretor de Tecnologia da CBMM, São Paulo, SP, Brasil. Email: marcos.stuart@cbmm.com.br.



1 INTRODUÇÃO

]

No início do desenvolvimento de aços microligados (ARBL), sua tecnologia de produção foi baseada em fornos Siemens-Martin ou fornos elétricos a arco simples, seguidos de lingotamento convencional.⁽¹⁻³⁾ Assim, havia várias limitações para sua produção. Aços microligados para tubulações de óleo ou gás demandam baixo teor de carbono a fim de melhorar a soldabilidade e tenacidade, além de promover maior a solubilidade de nióbio e titânio. O nível de impurezas e gases dissolvidos são também controlados, por serem muito prejudiciais para os aços de alta resistência, uma vez que eles tendem a segregar e formar inclusões não metálicas. Essas inclusões e regiões segregadas atuam como concentradores de tensão e podem levar à formação de trincas e ruptura do aço. A redução do teor de carbono e impurezas como fósforo, enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio tem sido uma busca contínua no desenvolvimento siderúrgico dos anos 70 até os dias de hoje.

O início das modernas aciarias pode ser marcado pela instalação dos primeiros conversores LD durante os anos 60 até início dos anos 70. Grandes novos conversores foram substituindo as antigas instalações, com um aumento drástico da produtividade e da qualidade do aço.⁽¹⁾ Os progressos de lingotamento também contribuíram para os aços de qualidade pois exigem o fornecimento estável de aço quanto a composição química e temperatura. Portanto, a tecnologia de controle de refino teve a necessidade de ser melhorada, resultando em melhor estabilidade de processo e da qualidade do produto final. Novos desenvolvimentos nos processos de produção primária de aço, como etapas de pré-tratamento de gusa (dessiliconização, desfosforação e dessulfuração), permitiram reduzir drasticamente os teores de elementos residuais considerados impurezas, propiciando a redução do volume de escória no conversor e a obtenção de teores mais baixos de carbono, nitrogênio e hidrogênio no aço.

No refino secundário, a degaseificação a vácuo tornou-se uma operação importante para reduzir o teor de carbono do aço. Com estações de refino secundário, foi criada uma tecnologia que possibilitou atingir teores de carbono e enxofre abaixo de 10 ppm.⁽¹⁾ A taxa de descarburização em RH tornou-se um parâmetro importante do processo. Trabalhos recentes⁽⁴⁾ desenvolveram modelos para entender as taxas de descarburização e propor meios para a obtenção de maiores valores para essas taxas, como a redução da pressão do reservatório, a injeção de Ar sob vácuo e aumento do diâmetro interno do snorkel. Exemplos dos melhores resultados obtidos com estes desenvolvimentos tecnológicos são (C) = 8 ppm, (P) = 25 ppm, (S) = 3 ppm, (N) = 15 ppm, (H) = 1 ppm, (O) = 5 ppm.⁽⁴⁾ Estes níveis de impurezas garantem a minimização da formação de inclusões e o tratamento de modificação de inclusões com Ca tornou-se mais reprodutivo e mais fácil de ser realizado, resultando em produtos de maior qualidade.⁽⁴⁾

A macro-segregação central durante o lingotamento contínuo foi ponto central de muitos estudos pois afeta a estrutura e propriedades mecânicas dos materiais. A abordagem tradicional para a redução da segregação durante a solidificação é a aplicação de agitação eletromagnética, baixo superaquecimento e a utilização de refrigeração intensiva na faixa superior do resfriamento secundário.⁽⁵⁾

A utilização de *soft-reduction* nos estágios finais de solidificação em lingotamento contínuo é um método de sucesso para reduzir a segregação central e a porosidade, especialmente no caso dos aços que, devido às sua susceptibilidade a distorção e trincas, não pode sofrer intenso resfriamento⁽⁵⁾. Na região de solidificação final, a contração de solidificação conduz a um forte fluxo de sucção do líquido restante na



direção de lingotamento. O fluxo de líquido interdendrítico ocorre do exterior para o centro do veio em decorrência da porosidade da zona pastosa. Somando ambos os efeitos, o resultado é a segregação ao longo dos canais em forma de V produzindo macro-segregação. A idéia básica do soft-reduction é minimizar a formação de macro-segregação por compensação da retração que ocorre durante a solidificação e interromper o fluxo de sucção do líquido interdendrítico residual.⁽⁵⁾

Apesar desses avanços tecnológicos dos equipamentos, dos processos de aciaria e de lingotamento contínuo, a formação de precipitados com dimensões acima de 1 micrón ainda é observada em alguns casos de chapas ou tiras de aços microligados. Com os controles atuais a ocorrência desses precipitados é rara, mas variações de processo ainda podem causar a deterioração das propriedades do material devido a esses precipitados.⁽¹⁾ Dentro desta faixa de tamanho, os precipitados não causam endurecimento apreciável e ainda podem gerar trincamento do aço. Para a obtenção de propriedades otimizadas, os precipitados presentes em aços microligados devem ter dimensões da ordem de alguns nanômetros e devem estar finamente distribuídos na matriz.⁽¹⁾ Grandes partículas favorecem a nucleação de trincas e ainda podem prejudicar as propriedades de ductilidade, tenacidade e provocar a redução da resistência à fadiga.⁽⁶⁾ Precipitados de grandes dimensões, como carbonetos e nitretos, podem produzir o mesmo efeito de inclusões, uma vez que eles são geralmente tão duros e frágeis quanto inclusões não-metálicas.⁽⁷⁾ O tamanho e a distribuição dos pontos de nucleação de trincas são as variáveis mais importantes.⁽⁸⁾ Assim o controle do tamanho máximo de qualquer partícula é o fator determinante das propriedades finais dos aços. O passo inicial para esse controle é a identificação correta de uma dada partícula, a fim de apontar para a etapa do processo relacionado à sua formação.

2 OBJETIVOS

Este trabalho objetiva caracterizar a natureza de precipitados com dimensões superiores a 1 micrón encontrados em regiões centrais segregadas de uma chapa de aço API-X70 utilizada para a fabricação de tubulações de gás. Uma vez realizada a caracterização dos precipitados, o trabalho tem também o objetivo de identificar possíveis origens para sua formação, bem como recomendar procedimentos relacionados aos processos de aciaria, que eliminem ou minimizem sua formação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material avaliado foi composto de amostras da região central de uma placa de aço API-X70 de 15 mm de espessura cuja composição química é mostrada na Tabela 1, que apresentou a formação de precipitados maiores que 1 micrón. Apenas para comparação da análise dos precipitados, foram analisados os precipitados muito finos, da ordem de 4 nanômetros presentes em uma amostra de tira de aço HSLA laminado a frio.

Tabela 1 – Composição química da placa de aço API-X70 (% em peso)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Ti	Nb	Al	B	N
0,05	0,11	1,55	0,013	0,004	0,17	0,04	0,19	0,04	0,001	0,011	0,051	0,035	<0,005	0,0028



Visando a completa caracterização dos precipitados, foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise por EDS e WDS, microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras obtidas com focussed íon beam (FIB). Para as avaliações quantitativas em MEV, especialmente nas regiões segregadas, foram utilizados padrões internos, nas mesmas condições de feixe das análises, calibrados tanto para o EDS quanto para o WDS. Após, as análises foram ajustadas pelo teor dos elementos presentes na matriz (C_{∞}).

As amostras da região central da chapa grossa foram preparadas segundo orientação paralela à direção de laminação para promover a correlação entre as partículas e as bandas de segregação da microestrutura. Para a análise da microestrutura, utilizou-se polimento com diamante de 1 microm e com alumina por 2 minutos a fim de se ter diferenças topográficas entre matriz e as partículas a serem analisadas, o que é útil para a observação sem ataque. Excesso de polimento com alumina foi evitado, por provocar a formação de vazios devido ao arrancamento de partículas e contaminação da amostra.

Foram feitas micro análises de carbono por EDS em adição ao sistema WDS tomando-se os seguintes cuidados: utilização de bombas de vácuo turbo-molecular em vez de bombas difusoras que podem contaminar com carbono e utilização de janelas de polímero em vez de janelas de berílio. Os elementos carbono e nitrogênio foram quantificados com WDS para uma melhor precisão utilizando padrões de grafita e de nitreto de boro.

Para a extração das amostras a serem analisadas no MET utilizou-se um equipamento FEI – Philips Dual – FIB Quanta 3D da Universidade Federal de Minas Gerais. Para identificação, foram empregados fichas de difração JCPDS 38-1364 e 38-1420 para os valores teóricos do NbC e do TiN. Como será mostrado adiante, as partículas ricas em Ti mostraram a presença de Nb em solução sólida e, assim, uma ficha do TiN contendo ambos elementos foi empregada (ficha número 71-0301), que se refere a um TiN com 83% dos átomos de Ti sendo substituídos por Nb, o que causa um aumento de cerca de 2% no parâmetro de rede. Uma regra de mistura simples foi, portanto, empregada e no parâmetro de rede do TiN foi considerado um aumento de 0,6%.

4 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a região central segregada com forte alinhamento de precipitados na direção da laminação. Esses precipitados têm tamanhos de 1 microm a 10 microns. Essas regiões correspondem a larguras da ordem de 50 microns e comprimentos de 150 microns. Nas amostras sem ataque, notam-se partículas escuras alongadas na direção de laminação e partículas de coloração alaranjada com tonalidades clara e mais escura. As partículas alaranjadas são mais duras que a matriz apresentando relevo após polimento com alumina. As partículas alaranjadas são facetadas. A presença de segregação pode ser confirmada por microsonda, com o aumento do teor de todos os elementos presentes no aço: S, P, Ti, C, Si, Mn e Nb, conforme exemplificado para o Si, Mn e o Nb (Figura 1c).

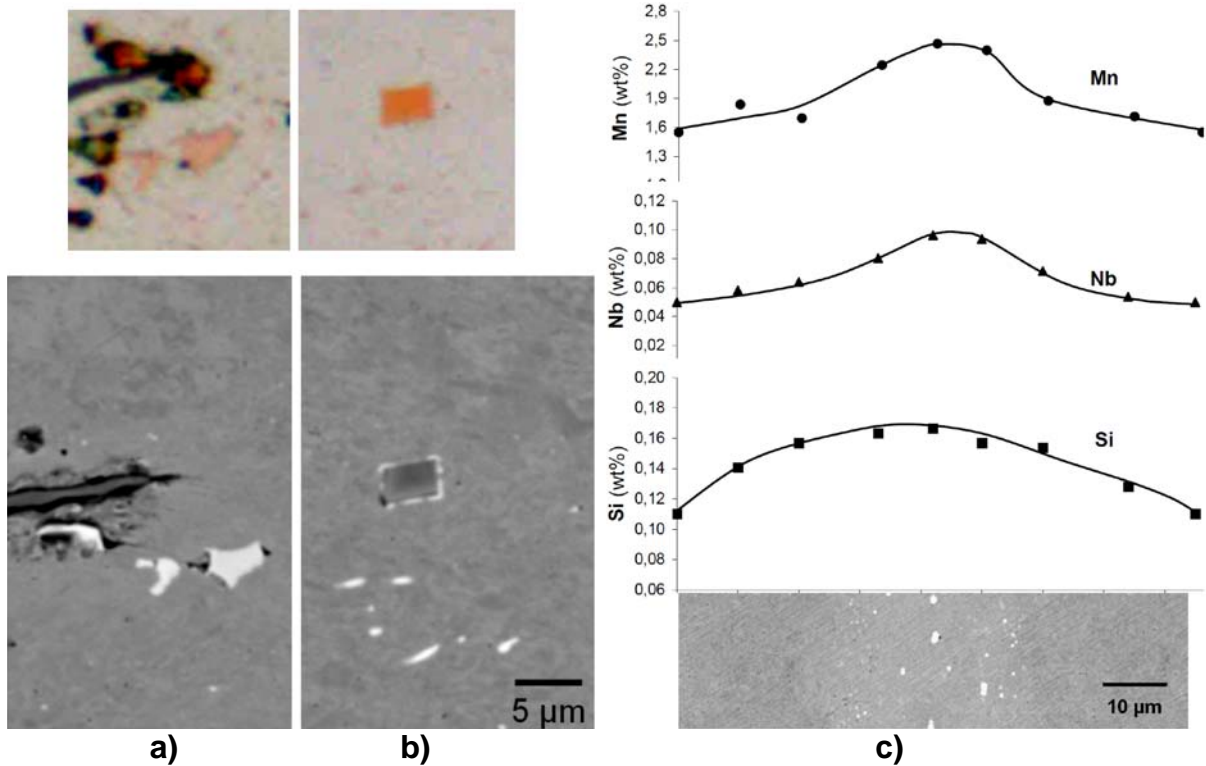


Figura 1- Região segregada avaliada por microscopia óptica (fotos acima) e microscopia eletrônica de varredura (fotos abaixo), com elétrons retroespalhados (fases com elementos pesados são mais claras). **a)** Presença de precipitados acima de 1 µm de tamanho ricos em Nb (mais claros pelo alto peso atômico do Nb) e **b)** precipitados do mesmo tamanho ricos em Titânio (mais escuros devido ao menor peso atômico do Ti). **c)** análise da matriz (evitando as partículas) por MEV da região segregada, mostrando aumento na concentração de todos os elementos na região central da chapa.

As análises de microsonda revelaram que as partículas escuras eram inclusões de MnS e as alaranjadas apresentam Nb, Ti, C e N, como mostra a Figura 2.

A matriz também acaba sendo atingida na análise por MEV, revelando pequenos sinais de Fe. Com a remoção dos precipitados por FIB, o efeito da matriz é eliminado. A Figura 3 mostra a remoção do precipitado por FIB para análise posterior em MET.

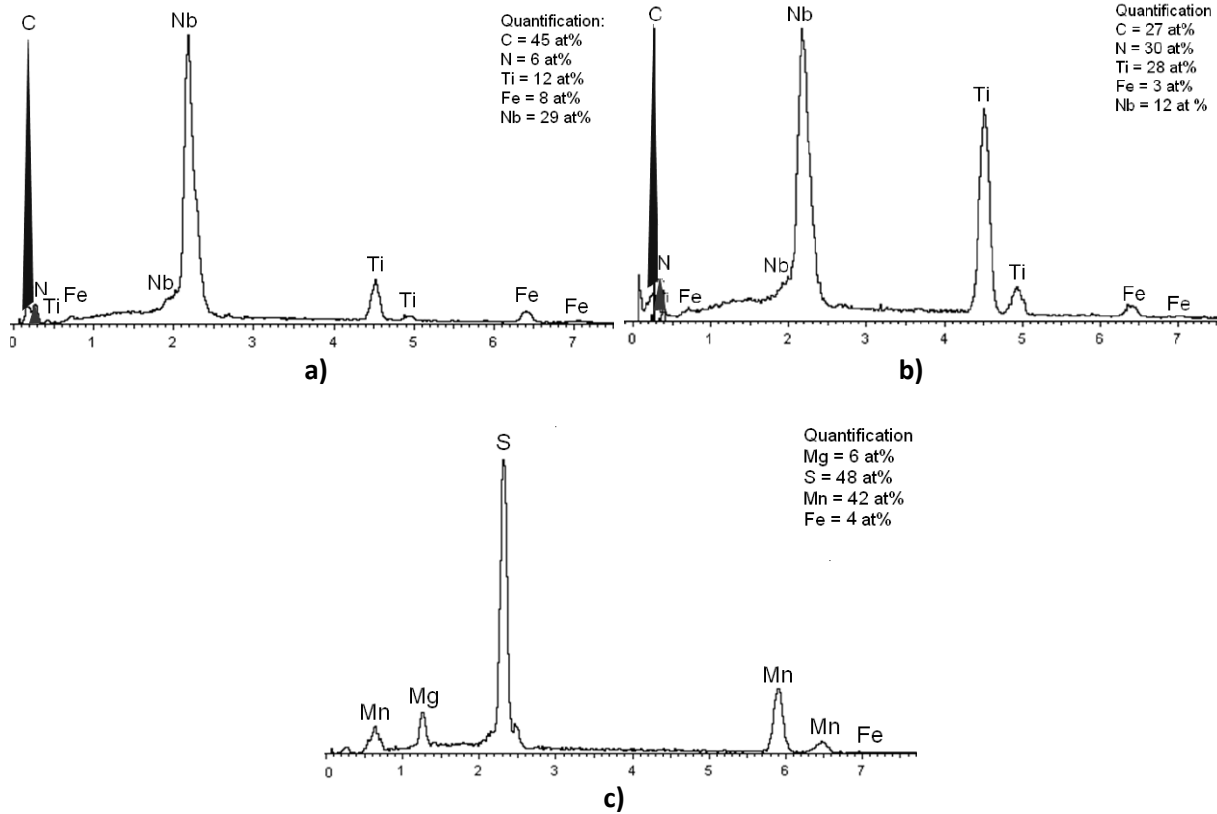


Figura 2 – Análise por microsonda de partículas de coloração alaranjada (a) e (b) e de partículas escuras (c) mostrando a presença de diferentes elementos respectivamente. Os picos de carbono e nitrogênio foram obtidos por WDS e foram adicionados digitalmente ao espectro obtido por EDS para os demais elementos.

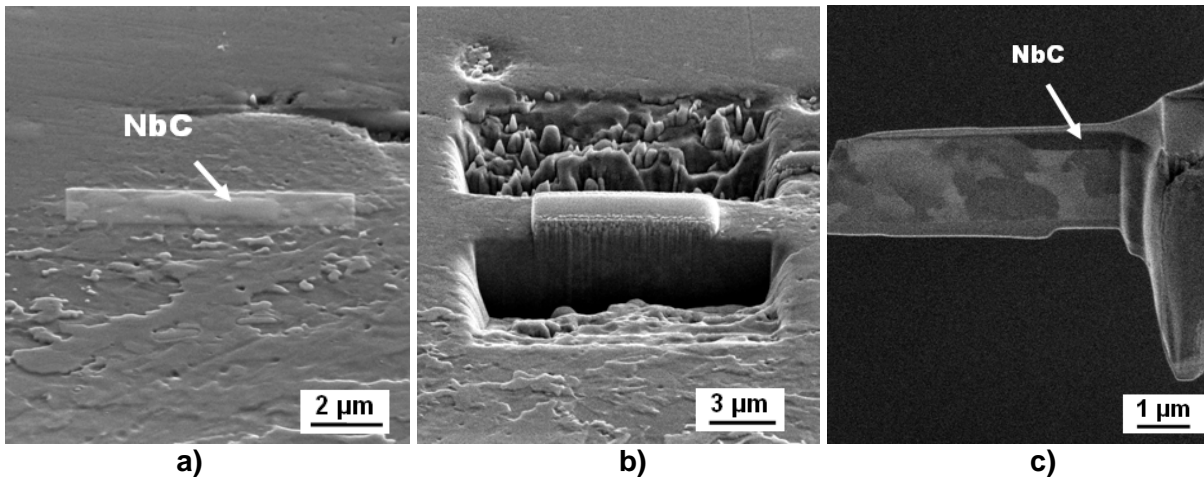


Figura 3 – Extração do carboneto por FIB para obtenção da folha fina analisada por MET. **a)** identificação do precipitado e recobrimento com Pt para evitar sua erosão durante o *ion-milling*; **b)** corte do precipitado com o feixe de íons do FIB; **c)** precipitado após remoção e afinamento, pronto para análise de MET. Nas imagens a partícula já é denominada NbC, devido aos resultados da Figura 4.

Após remoção da partícula no FIB, sua observação e identificação em MET passam a ser triviais. Ou seja, é possível realizar um ou mais padrões de difração para as partículas, sem interferência da matriz. Também, podem ser obtidos resultados de microanálise por EDS (no microscópio de transmissão) específicos da partícula. Isto



foi realizado para duas partículas extraídas conforme a técnica mostrada na Figura 3, sendo os resultados mostrados nas Figuras 4 e 5.

Na Figura 4, vários planos recíprocos foram obtidos girando a partícula rica em Nb ao longo do eixo (110). A tabela de valores mostra que tanto as distâncias interatômicas quanto os ângulos são coerentes com o NbC. Ou seja, as análises de MEV, que indicaram alto teor de Nb e C, são confirmadas pela análise da estrutura cristalina promovida pelo MET. Na Figura 5 o mesmo é realizado para outra partícula, rica em Ti, permitindo sua identificação estrutural como TiN. Os difratogramas obtidos correspondem a um giro ao longo de (010).

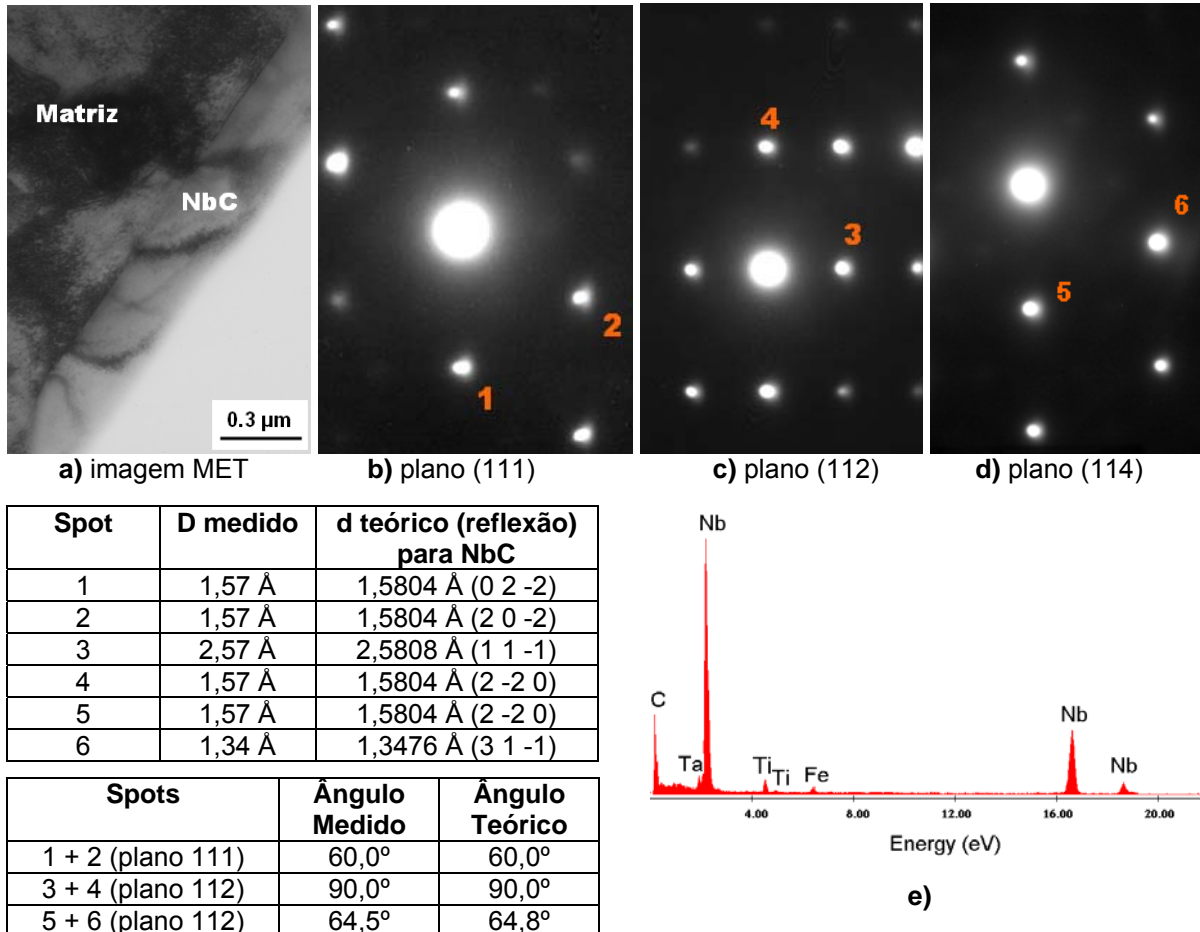
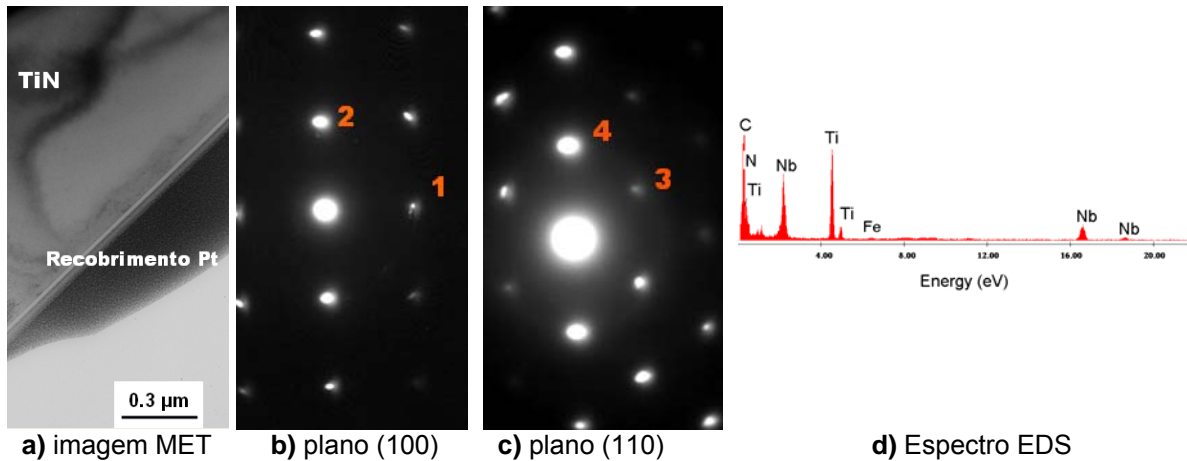


Figura 4: Identificação da partícula rica em Nb como carboneto NbC, sendo mostrados os planos, as distâncias interplanares e os ângulos entre planos. Abaixo das identificações é apresentado o espectro de EDS obtido no microscópio de transmissão.



Spot	d medido	d teórico (reflexão) para TiN
1	2,12 Å	2,1334 Å (0 2 0)
2	2,12 Å	2,1334 Å (0 0 2)
3	2,46 Å	2,4638 Å (1 -1 1)
4	2,13 Å	2,1334 Å (0 0 2)

Spots	Ang. Medido	Ang. Teórico
1 + 2 (plano 100)	90,0°	90,0°
3 + 4 (plano 110)	53,5°	54,7°

Figura 5: Identificação da partícula rica em Ti como nitrato TiN, sendo mostrados os planos, as distâncias interplanares e os ângulos entre planos.

A Figura 6 mostra que os carbonetos de nióbio encontrados na região segregada possuem a mesma estrutura dos carbonetos finos, formados por precipitação no estado sólido, durante o tratamento termomecânico na amostra do aço laminado a frio. Os precipitados finos foram identificados utilizando difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão. A ficha de difração foi a mesma empregada na Figura 4, evidenciando assim a mesma estrutura cristalina. A distância interplanar medida nesse carboneto de nióbio foi de 2,238 Å, que está muito próximo da difração teórica do plano (200) NbCN, com 2,23 Å.

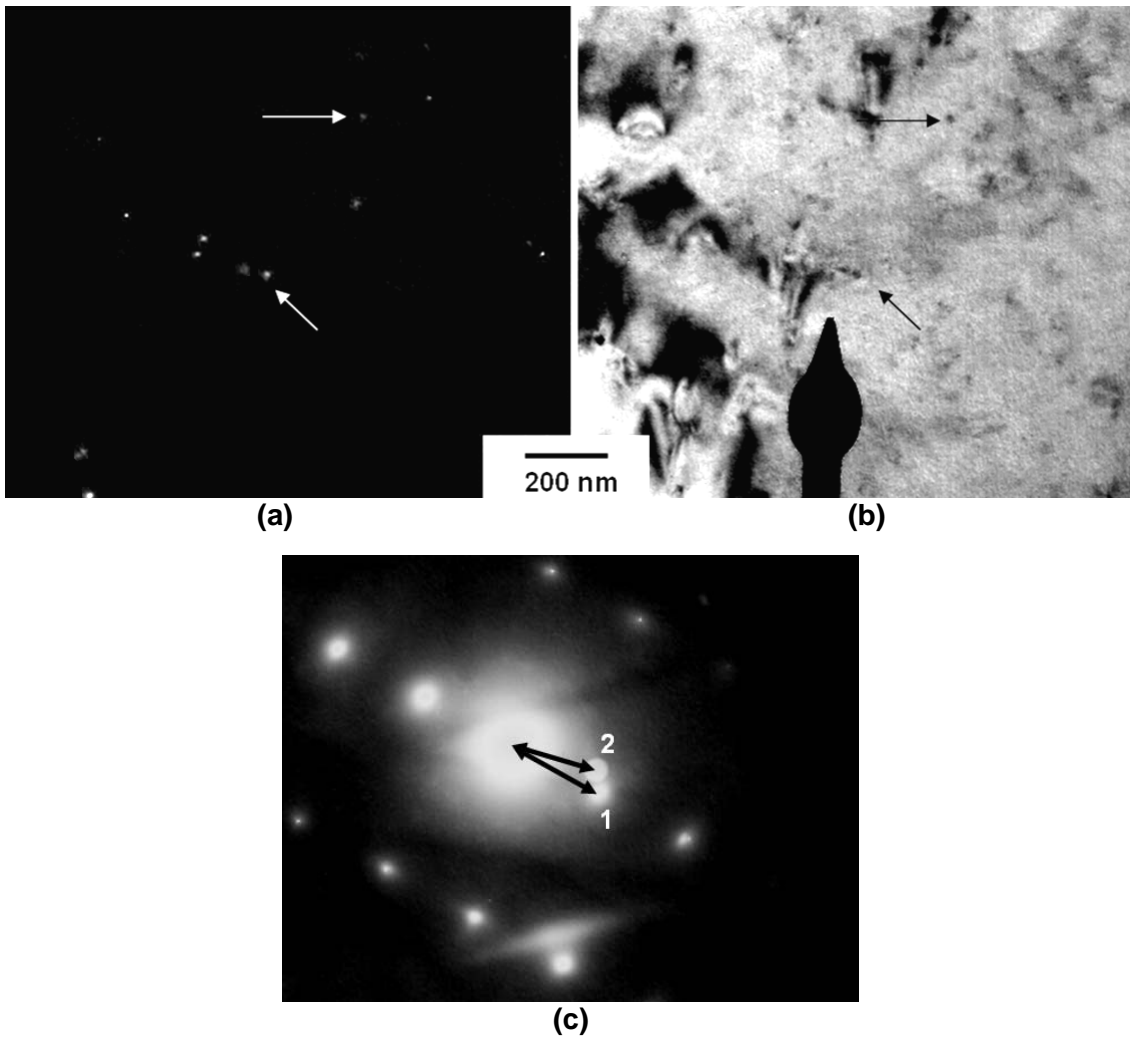


Figura 6: Resultados de microscopia de transmissão, observando carbonetos finos, precipitados no tratamento termomecânico, com tamanhos de alguns nanômetros. **(a)** Campo escuro, imagem gerada pelos elétrons difratados nos carbonetos; **(b)** imagem em campo claro, ou seja, elétrons difratados são desviados e os carbonetos ficam mais escuros. As setas nos itens (a) e (b) indicam os mesmos carbonetos, permitindo relacionar as duas imagens. Em **(c)** o plano de difração (311) da ferrita e a posição da abertura utilizada para as imagens de campo claro e campo escuro. Cálculos precisos podem ser realizados via comparação com o a difração da ferrita: spot 1, difração plano (110).

5 DISCUSSÃO

A segregação é resultado da contínua rejeição dos solutos na frente de solidificação seguida da sua redistribuição por difusão no sólido formado.⁽⁹⁾ A segregação é causada pela movimentação dessa frente com líquido enriquecido em soluto que, no caso da amostra analisada, ficou totalmente concentrada na região central correspondente à uma faixa da ordem de 50 microns de largura em relação à direção da laminação. Os precipitados com dimensões superiores a 1 micron e os sulfetos de manganês estavam apenas nessa região segregada. Isso é decorrência dos maiores teores de carbono, enxofre e dos demais elementos nessa região segregada.^(10,11) Resta saber o motivo dos precipitados contendo Nb, Ti, N e C não dissolverem durante o aquecimento para a laminação. A explicação pode ser dada por meio de cálculos termodinâmicos efetuados para estimar a temperatura teórica de dissolução dos carbonetos de nióbio em equilíbrio. Esta estimativa foi realizada



utilizando-se o modelo de produto de solubilidade de Lakshmanan e Kirkaldy.⁽¹²⁾ Houve em aumento de 120°C na temperatura de solubilização dos carbonetos de nióbio na região segregada em relação à matriz:

- solubilidade NbC na matriz (0,05%Nb e 0,05%C) = 1.120°C; e
- solubilidade NbC na região segregada (0,10%Nb e 0,08%C) = 1.240°C.

Esses resultados mostram que as partículas maiores que 1 micron, precipitadas durante a solidificação nas regiões segregadas, não poderiam ser dissolvidas no reaquecimento para a laminação com produtividade. Portanto, o modo de eliminar a ocorrência deste tipo de precipitado é eliminar ou minimizar a segregação central. Diversos fatores afetam a segregação central em lingotamento contínuo,⁽⁹⁻¹⁷⁾ sendo os principais: composição química do aço, superaquecimento no distribuidor, seção de lingotamento (fatores geométricos), agitação eletromagnética, soft-reduction e velocidade de lingotamento.

Um dos fatores mais preponderantes na segregação central é a composição química do aço. No caso de aços baixa liga, o teor de carbono é um item decisivo. Para estes aços, o tamanho de grão austenítico e o mecanismo de crescimento da casca solidificada variam significativamente com o teor de carbono.⁽¹⁷⁾ Valores na faixa de 0,09% a 0,16% de carbono correspondem à reação peritética. Esta ocorre com maiores contrações em relação a uma solidificação onde o líquido se transforma unicamente em ferrita delta, prejudicando o contato entre a casca solidificada e o molde, retardando localmente a extração de calor. Com isso tem-se um menor número de núcleos formados, resultando em um crescimento acentuado dos grãos colunares.⁽¹⁵⁾ A segregação fica favorecida por esse menor número e maior tamanho dos grãos colunares dos aços que apresentam reação peritética, pois elementos como C, S e P são rejeitados preferencialmente para o líquido que está na frente de solidificação, uma vez que há um menor número de interfaces entre esses grãos maiores. Correlações entre os coeficientes de segregação destes elementos foram estabelecidas por Moore⁽¹³⁾ e estão ilustradas na Figura 7a. O comportamento destes elementos é similar ao do C em relação à segregação. A intensidade da tendência à segregação decresce na seguinte ordem: S, P, C, Mn (Figura 7a). Para o caso de aços API-X70, estratégias de composição química com teores de C abaixo de 0,06% são recomendáveis, conciliando menor tendência à segregação com maior soldabilidade.^(3,15)

No lingotamento contínuo, grande parte do superaquecimento é removido por transferência de calor nas regiões superiores do molde (início de solidificação). Desta forma, o superaquecimento do aço no distribuidor torna-se um fator muito mais relevante para a estrutura de solidificação formada do que no caso de lingotamento convencional. Superaquecimentos mais baixos, da ordem de 15°C, favorecem a nucleação dentro do molde, aumentando consideravelmente a percentagem de zona equiaxial na placa solidificada. Por outro lado, superaquecimentos elevados, acentuam a formação de grão colunares, possibilitando a formação de pontes entre as frentes de solidificação, seguida de criação de regiões isoladas da alimentação de metal líquido, formando intensa segregação e porosidades (teoria do mini-lingote). A Figura 7b apresenta correlações entre superaquecimento, percentagem de zona equiaxial e segregação.

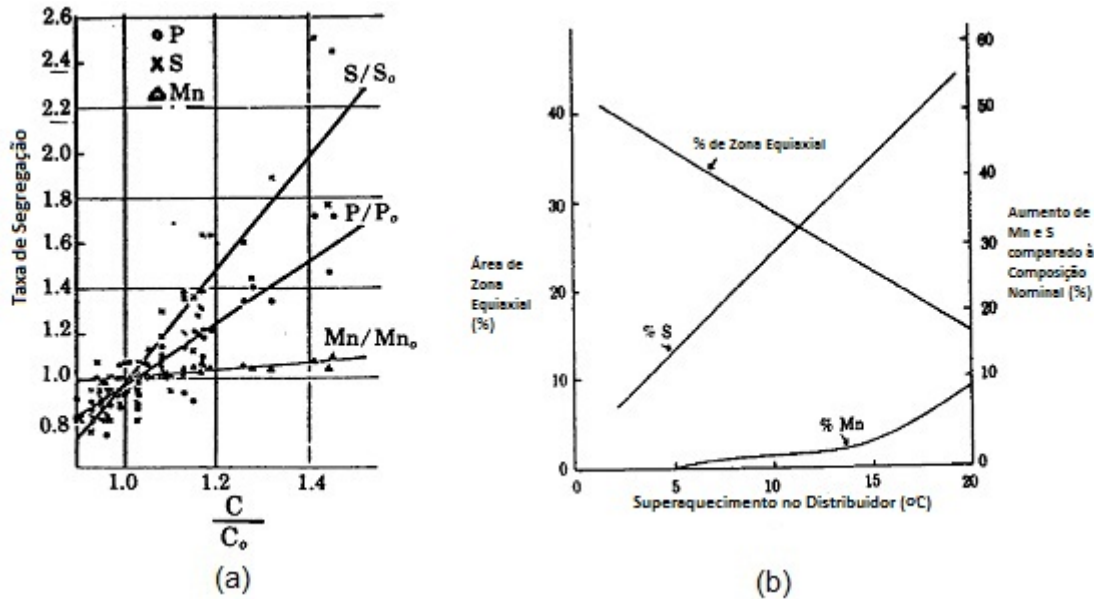


Figura 7 – Correlações entre parâmetros de lingotamento segundo Moore⁽¹³⁾ (a) correlação entre a taxa de segregação de diferentes elementos (b) correlação entre superaquecimento, zona equiaxial e segregação.

Seções maiores de lingotamento apresentam tempos mais elevados de solidificação, permitindo extração do superaquecimento mais homogênea, que resulta em redução da zona colunar e, portanto, reduz a segregação central. Todavia seções maiores resultam em maior consumo de energia e custos.⁽¹⁴⁾ Portanto é preciso estabelecer-se um balanço entre o nível de qualidade desejado e os custos decorrentes da escolha da seção de lingotamento.

O movimento rotacional do aço líquido causado pela agitação eletromagnética auxilia na remoção do superaquecimento por melhorar as trocas entre sólido e líquido. Isso reduz o gradiente de temperatura na frente de solidificação, o que resulta em condições desfavoráveis ao crescimento colunar. Assim a nucleação de grãos equiaxiais é favorecida no ponto onde a agitação eletromagnética atua. Portanto é muito importante a definição não apenas da intensidade da agitação, mas também de sua posição na máquina de lingotamento. Outra opção para minimizar a segregação é a aplicação de *soft-reduction*. A *soft-reduction* objetiva reduzir a movimentação do líquido segregado dentro da zona pastosa pelo fato de compensar com deformação a contração de solidificação. *Soft-reduction* reduz a extensão da zona segregada.

A profundidade da poça líquida da solidificação é aumentada com o aumento da velocidade de lingotamento.⁽¹⁰⁻¹²⁾ Desta forma, a sanidade interna do material pode ser comprometida, uma vez que o aumento na poça líquida resulta em maior necessidade de extração de calor ao longo do veio para poder manter a taxa de solidificação transversal. Assim, este aumento da extração de calor, favorece o crescimento da zona colunar e conseqüentemente o fenômeno de formação de mini lingote. Como resultado obtém-se maior segregação e porosidade central. Aumentando-se a velocidade de lingotamento, o tempo de permanência da placa no molde é reduzido, o que resulta em menor extração de calor pela refrigeração primária, deixando uma grande quantidade de superaquecimento a ser removido pela refrigeração secundária. Isto aumenta o tempo para a extração de calor, retardando a nucleação de grãos equiaxiais e assim aumentando a zona colunar da microestrutura. A ótima velocidade de lingotamento depende de características



construtivas da máquina de lingotamento, mas também de parâmetros de processo como o superaquecimento no distribuidor, seção de lingotamento, composição química do aço e refrigeração secundária. A velocidade de lingotamento afeta fortemente a tendência ao trincamento superficial e é uma variável a ser administrada com cuidado.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos com análise detalhada, utilizando-se MET em amostra extraída por FIB, foi possível estabelecer-se correlações com os resultados de análises mais simples como microscopia óptica e MEV com EDS. Com essas técnicas constatou-se a presença de MnS e de partículas de NbC e TiN formadas durante a solidificação em decorrência da segregação central de uma placa de aço API-X70. Muitos precipitados de NbC foram nucleados sobre partículas de TiN. Cálculos termodinâmicos mostraram que a concentração de formadores de carbonetos e nitretos, nas regiões centrais segregadas, impede sua dissolução no reaquecimento, uma vez que estão em teores acima do limite de solubilidade para as temperaturas usuais de laminação. A formação desses precipitados pode ser eliminada com otimização de composição química e de variáveis de lingotamento contínuo.

Recomendam-se as seguintes ações na produção de aço API-X70:

- utilização de especificação de composição química com teores de C abaixo da faixa em que ocorre reação peritética. Teores menores que 0,06% são recomendados, pois além de serem menos sensíveis a segregação, proporcionam melhor soldabilidade ao material. O Nb compensa plenamente essa redução de carbono;
- redução dos níveis de P e S;
- controle do superaquecimento no distribuidor limitando-se a máximo 15°C. A agitação eletromagnética auxilia na remoção do superaquecimento; e
- redução da velocidade de lingotamento de acordo com as características de cada máquina e demais parâmetros de processo.

REFERÊNCIAS

- 1 ENDOH, K. - *Recent Advances and Future Prospects of Refining Technology* – **Nippon Steel Technical Report**, no. 61, pp. 1 – 8, april 1994
- 2 YANO, M.; HARASHIMA, K.; AZUMA, K.; KITAMURA, S.; INOMOTO, T.; NAGAHAMA, H. – *Recent Advances in Ultralow-Carbon Steel Refining Technology by Vacuum degassing Processes* - **Nippon Steel Technical Report**, no. 61, pp. 15 – 21, april 1994
- 3 GRAY, J. M.; SICILIANO, F. - *High strength microalloyed linepipe: half a Century of evolution* - **Pipeline Technology Conference**, Ostend, 12-14 October 2009
- 4 LIU, B.; ZHU, G.; LI, H.; LI, B.; CUI, Y.; CUI, A. - *Decarburization rate of RH refining for ultra low carbon steel* - **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials** - Volume 17, Number 1, pp. 22 - 27, February 2010
- 5 THOME, R.; HARSTE, K. - *Principles of Billet Soft-reduction and Consequences for Continuous Casting* - **ISIJ International**, Vol. 46 (2006), No. 12, pp. 1839–1844, 2006
- 6 **ASM Handbook**, 10th Edition, Volume 1, Section: Service Characteristics of Carbon and Low-Alloy Steels, Item: Fatigue Resistance of Steels, 1990
- 7 GOLDSCHMIDT, H. J. **Interstitial Alloys**. London: Butterworths, pp. 92 - 98, 1967



- 8 DIETER, E. D. **Mechanical Metallurgy**, McGraw-Hill; 3rd edition (SI Metric Edition), Chapter 12: Fatigue of Metals, p. 415 – 419 (Effect of Metallurgical Variables on Fatigue), 1986
- 9 KAJITANI, T.; DREZET, J.-M.; RAPPAZ, M., *Numerical Simulation of Deformation-Induced Segregation in Continuous Casting of Steel* - **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A** vol. 32A, pp. 1479 – 1491, jun 2001
- 10 EISERMANN, H.; SCHWERDTFEGER, K., *Squeezing Segregation in Continuous Casting of Steel Slabs Caused by In-line Thickness Reduction* - **ISIJ International**, vol. 46 (2006), No. 1, pp. 75 – 81, 2006
- 11 BERNETIC, J.; BRADSKJA, B.; KOSEC, G.; BRICELJ, E., *Centreline Formation of the Nb(C, N) Eutectic in 0,15% C; 0,0071% N; 0,022% Nb; 0,033% Al and 0,003% S Structural Steel* – **Materials and technology** no. 42, vol. 6, pp. 291 - 294, 2008
- 12 LAKSHMANAN, V. K.; KIRKALDY, J. S. – *Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite* – **Metallurgical Transactions A**, Vol. 15A, pp 541, march 1984
- 13 MOORE, J. J. - *Review of Axial Segregation in Continuously Cast Steel* - **Continuous Casting**, vol. 2, pp. 185 - 192, Iron and Steel Society of AIME, Chelsea, MI, 1984
- 14 EL-BEALY, M.; FREDRIKSSON, H. – *On the Formation of a Fluctuated Macrossegregation Phenomenon in the Continous Casting Process* – **Scandinavian Journal of Metallurgy**, 23, pp 140 - 150, 1994
- 15 HOH, B., *Aspects of Alloying and Continuous Casting of Niobium Micro-alloyed Steel*, **Symposium on Micro-alloyed Steel**, Cairo/Alexandria, Egypt, March 15-16, 2004
- 16 KOTHE, A.; KUNZE, J.; BACKMANN, G.; MICKEL, C., *Precipitation of TIN and (Ti,Nb)(C,N) during Solidification, Cooling and Hot Direct Deformation* - **Materials Science Forum**, vol. 284 - 286 (1998) pp. 493 - 500, 1998
- 17 KOBAYASHI, K.; OMURA, T.; TAKAHASHI, N.; MINATO, I.; YAMAMOTO, A., *High strength sour grade line pipe X70* - **Pipeline Technology Conference**, Ostend, 12-14, October 2009