

SEGREGAÇÃO EM AÇOS ALTA-RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL) PARA APLICAÇÕES EM SERVIÇO COM H₂S: AVALIAÇÃO POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL*

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva¹

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, de outros elementos, 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; *Sour service*; 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 cleanliness 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 cleanliness.

Keywords: Computational thermodynamics; *Sour service*; Steels; Solidification.

*Dedicado à Memória do Prof. Carlos de Moura Neto

¹Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor, Diretor Técnico do IBQN, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: andre@metal.eeimvr.uff.br

I 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 . Os estudos das últimas décadas, consolidados por vários trabalhos apresentados em [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) frequentemente associadas à segregação, tem sido apontada como causa de vários dos problemas encontrados nestes aços [3], em aplicações em *sour service* [4,5], colaborando na nucleação destas trincas. 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, levando em conta o efeito e interação entre os diversos solutos, ao invés de uma partição simplificada, normalmente o valor médio obtido 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 [14] e de Clyne e Kurz [15] os mais empregados [16,17]. 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 [8,18]. Recentemente, Chen e Sundman [19] 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 Macrosegregação

Dois aspectos fundamentais dominam a macrosegregação: (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 [20] e (b) fontes de convecção, sendo as duas

fontes mais importantes, forças e acelerações impostas a região sólido-líquido [11] (um exemplo em lingotamento contínuo são as forças causadas por rolos de suportaço mal regulados [15] e as variações de densidade do líquido segregado, ocasionadas pela segregação de solutos que afetem significativamente a densidade do líquido [20]). 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 (*center-line 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* [21-23]. A maior parte das manifestações de macrosegregação 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 [11,23]. 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 [24]. Vários autores [25,26] 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, como mostra a Figura 1.

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).

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 (b) por medidas diretas do

espaçamento interdendrítico 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 I apresenta um resumo de velocidades de resfriamento publicadas para o centro da placa.

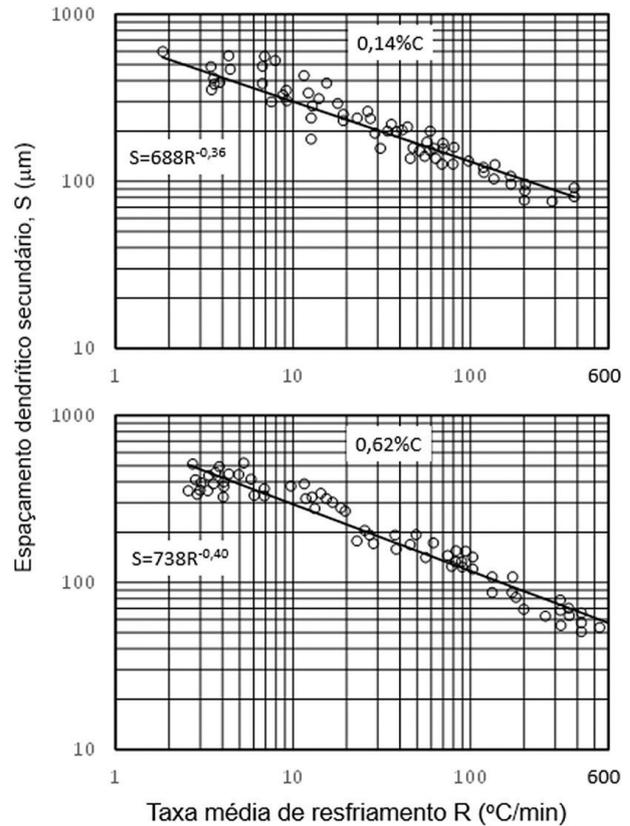


Figura 1. Relação entre o espaçamento dos braços secundários das dendritas com a velocidade de resfriamento, para dois aços. Dados e regressão de Suzuki e colaboradores [26].

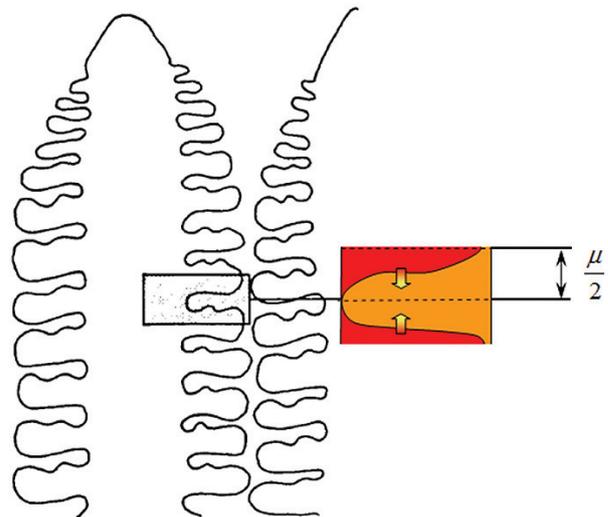


Figura 2. Crescimento dendrítico, espaçamento dos braços secundários (μ) e região usual para modelamento ($\mu/2$).

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

Taxa de Resfriamento	Espaçamento dos Braços secundários (calculado ou medido)	Detalhes e Fonte
0,13 K/s	328 μm	Espessura 250 mm, vel. 0,9 m/min [27,28]
0,1 K/s	361 μm	Espessura 260-300 mm, vel. 0,35-0,45 m/min [24]
0,1K/s		Espessura 240 mm [29]

Tabela 2. Composição química dos aços considerados neste trabalho

Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S*	Ca* (ppm)	O* (ppm)	%Al*
C5 [18]	0,16	1,00	0,20	0,012	0,0019			
C2 [18]	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.

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 [30]. Desta forma, a condição de precipitação é normalmente expressa como a temperatura na qual o produto de solubilidade da inclusão, no líquido, é excedido [17]. 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 e colaboradores [7].

3 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO EMPREGADOS

Cinco métodos de cálculo foram utilizados: (a) cálculos de equilíbrio, (b) cálculos com o modelo de Scheil “clássico”, (c) cálculos com o modelo de Scheil “modificado” por Chen e Sundman [19], (d) cálculos com simulação de difusão, unidirecional, com a possibilidade de transformação peritética e (e) 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 a 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 [13,31].

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 necessários, os elementos Al, O, Ca e S.

Para validar as diversas técnicas de cálculo foram escolhidos dois aços (C2 e C5) testados por Ueshima, Mizoguchi, Matsumiya e colaboradores [6,8,18] 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 [32-35], do grau X65-X70 da norma API 5L.

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.* [36] 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 para os aços C2 e C5 listados na Tabela 2 [18].

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

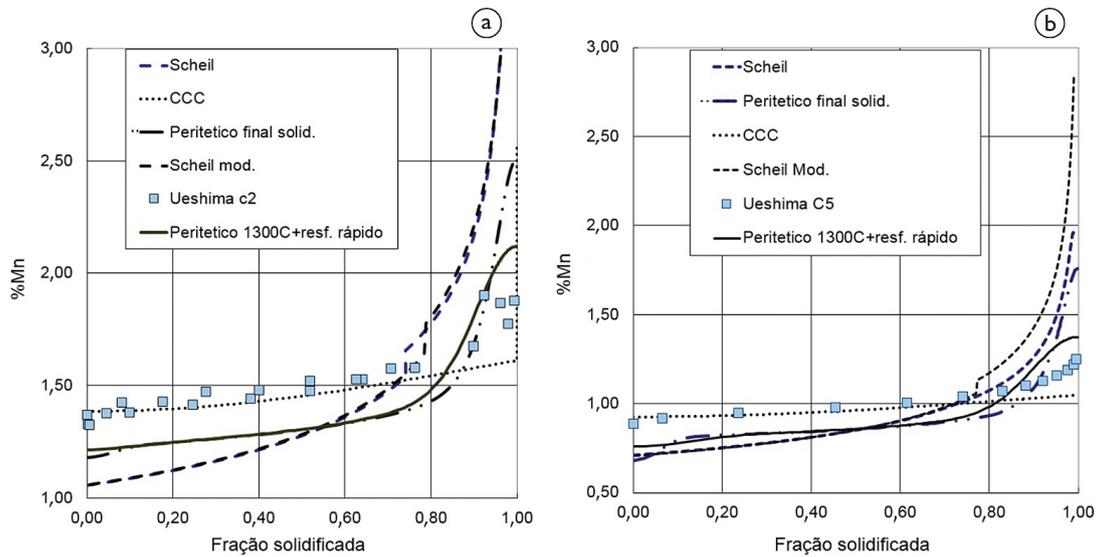


Figura 3. Variação do teor de Mn em função da fração solidificada, para os diferentes métodos empregados neste trabalho. (a) Comparação com os dados do aço C2 [18] solidificado direcionalmente a 0,45 K/s e resfriado em água de 1.300°C. (b) Comparação com os dados do aço C5, nas mesmas condições.

amostra experimental foi resfriada em água. A discrepância observada nos cálculos aqui apresentada é equivalente a apresentada no modelo de Matsumiya e Ueshima e seus colaboradores [8, 18].

Para a segregação de P o resultado das comparações dos cálculos de difusão são apresentados na Figura 4.

Os resultados indicam que a redistribuição do P, simulada, é mais rápida do que a observada nos experimentos relatados por Ueshima [37]. Os resultados da amostra resfriada até 1.300°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 Manganês com Resultados Industriais

Barbaro [38] 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 2. 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

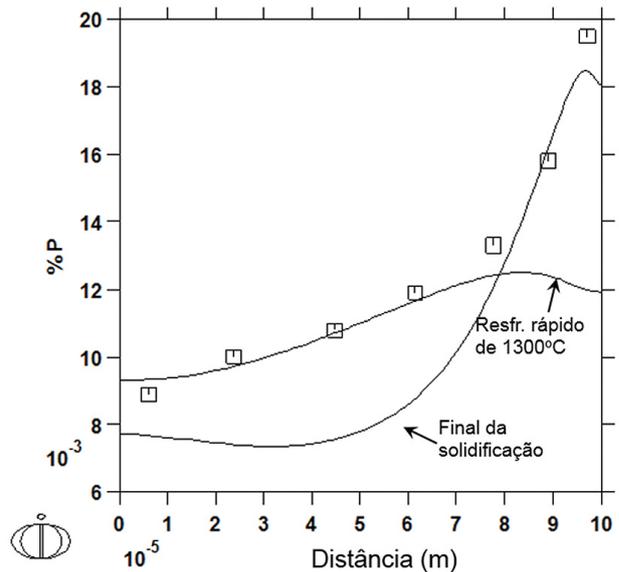


Figura 4. Comparação entre os resultados de Ueshima [37] para distribuição do P após solidificação seguida de resfriamento rápido desde 1.300°C e as simulações realizadas até o final da solidificação e até a temperatura de resfriamento rápido (aço C5, Tabela 2). À esquerda, eixo da dendrita; a direita, posição correspondente ao final da solidificação.

Wang [27]. Os aços 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 “baixo C”, a única diferença é a velocidade de resfriamento) e será discutido adiante.

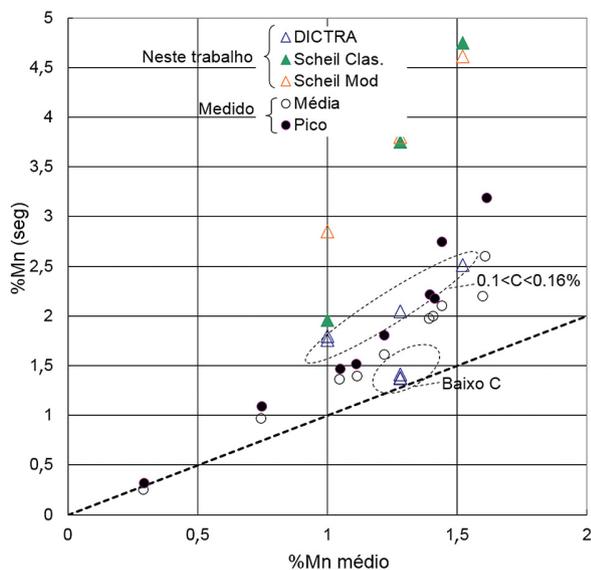


Figura 5. Teor de Mn em regiões segregadas em função do teor médio de Mn no aço. Comparação dos valores calculados neste trabalho com valores medidos em vários aços por [38]. Ver texto para discussão.

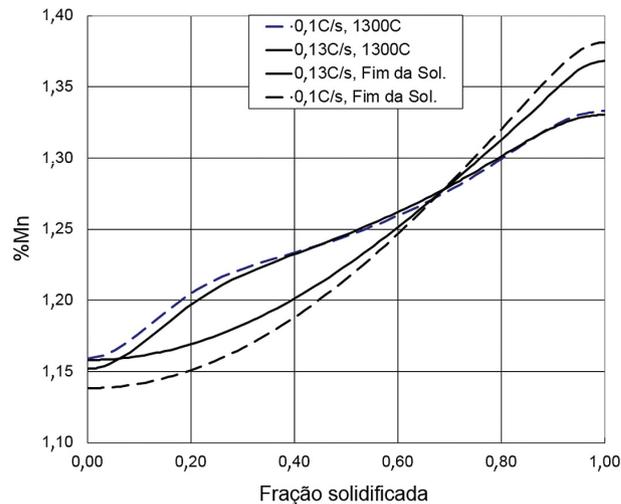


Figura 6. Microsegregação de Mn calculada para condições de resfriamento do centro de placa de 250 mm (Simulação até o final da solidificação (Fim da Sol.) e até 1.300°C seguida de resfriamento rápido (1.300°C)). Ver o texto para discussão.

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

4.3.1 Efeito da velocidade de resfriamento

A Figura 6 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 I.

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 cálcio

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 de Scheil, mesmo que menos próximas da realidade como discutido acima.

A Figura 7 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 “hydrogen induced cracking” HIC e similares [2,6]. A adição de cálcio, altera significativamente as inclusões não-metálicas presentes e, nos cálculos de 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 [39,40]. O efeito simulado da segregação é apresentado na Figura 8. 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 [41]. A adição de Ca, além de garantir a lingotabilidade, leva a formação de CaS, considerado o melhor sulfeto, nestes aços [2,6].

4.3.3 Efeito do teor de fósforo

4.3.3.1 Microsegregação do fósforo

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).

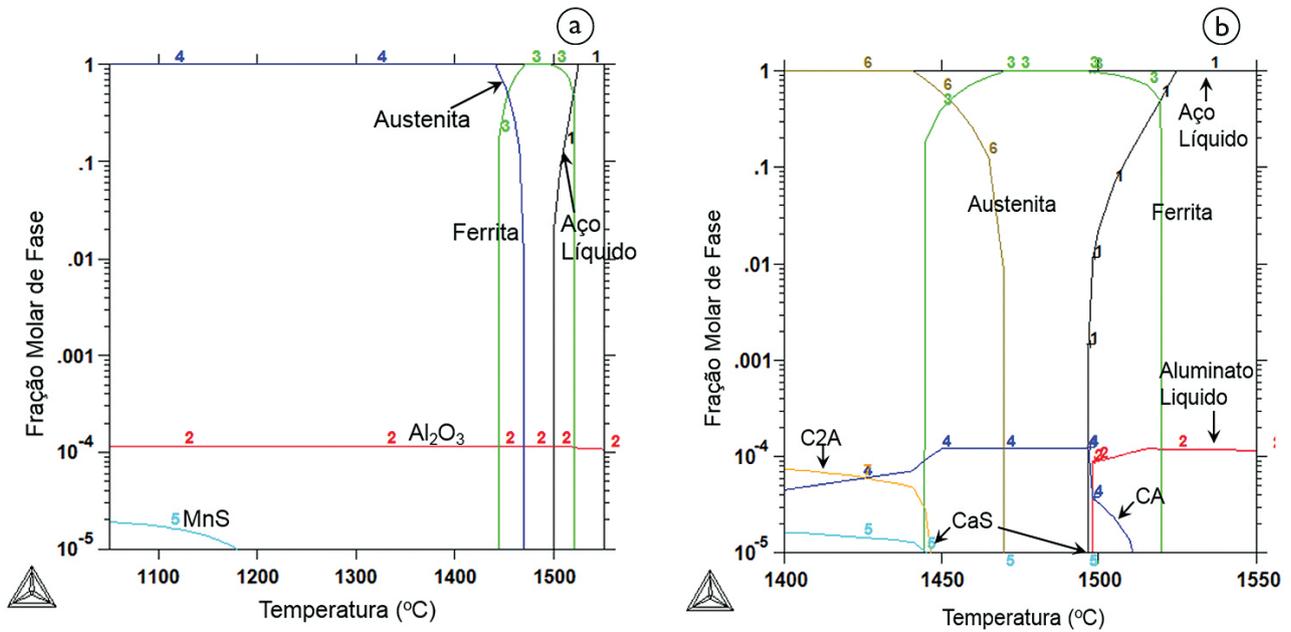


Figura 7. (a) Fases em equilíbrio no aço “API médio” sem adição de Ca; e (b) fases em equilíbrio no aço “API médio” com adição de 17 ppm de Ca. (CA2 e CA são aluminatos sólidos).

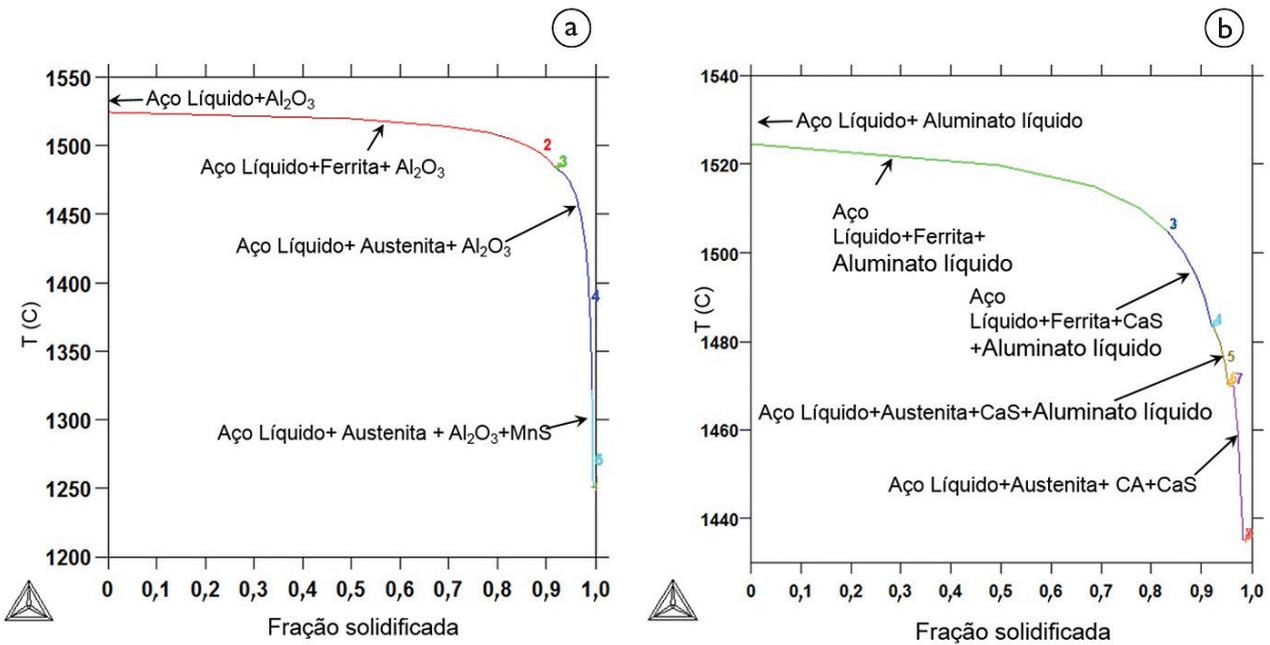


Figura 8. (a) Fases formadas em função da fração solidificada (modelo de Scheil) no aço “API médio” sem adição de Ca; e (b) fases formadas em função da fração solidificada (modelo de Scheil) no aço “API médio” com adição de 17 ppm de Ca.

4.3.3.2 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 10. Embora pequenas tais diferenças podem ser suficientes para causar convecção, removendo líquido segregado para frente da interface de solidificação. O P

umenta a variação de densidade do líquido e, portanto, deve ser controlado para minimizar o potencial para a macrosegregação [20].

4.3.4 Efeito do teor de carbono

A análise dos resultados do item 4.2 indicaram que a segregação de Mn é sensível ao teor de carbono,

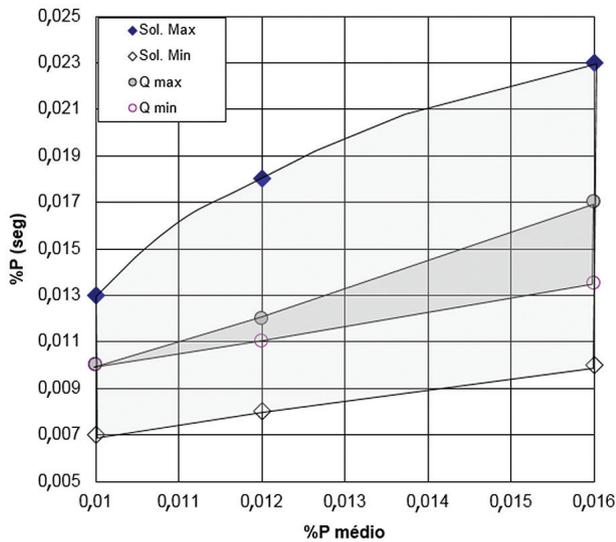


Figura 9. Teor de P em regiões segregadas em função do teor médio de P no aço. Valores máximos e mínimos encontrados no produto, calculados no final da solidificação (Sol, área cinza clara) e após resfriamento acelerado de 1.300°C (Q, área cinza escura). A amplitude de variação do teor de P é significativa, aumenta com o teor de P médio e está associada à segregação negativa significativa. Ver texto para discussão.

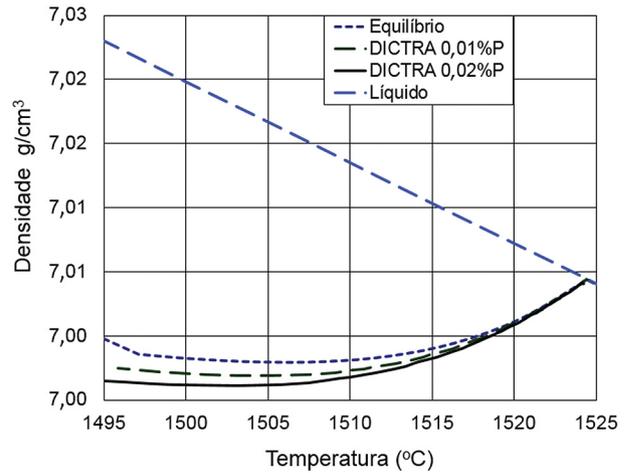


Figura 10. Densidade do líquido segregado, calculada no equilíbrio e no modelo de difusão (ambas para 0,01%P) comparadas com a densidade do líquido de composição constante (à frente da interface de solidificação) e calculada no modelo de difusão para 0,02%P no aço “API médio”.

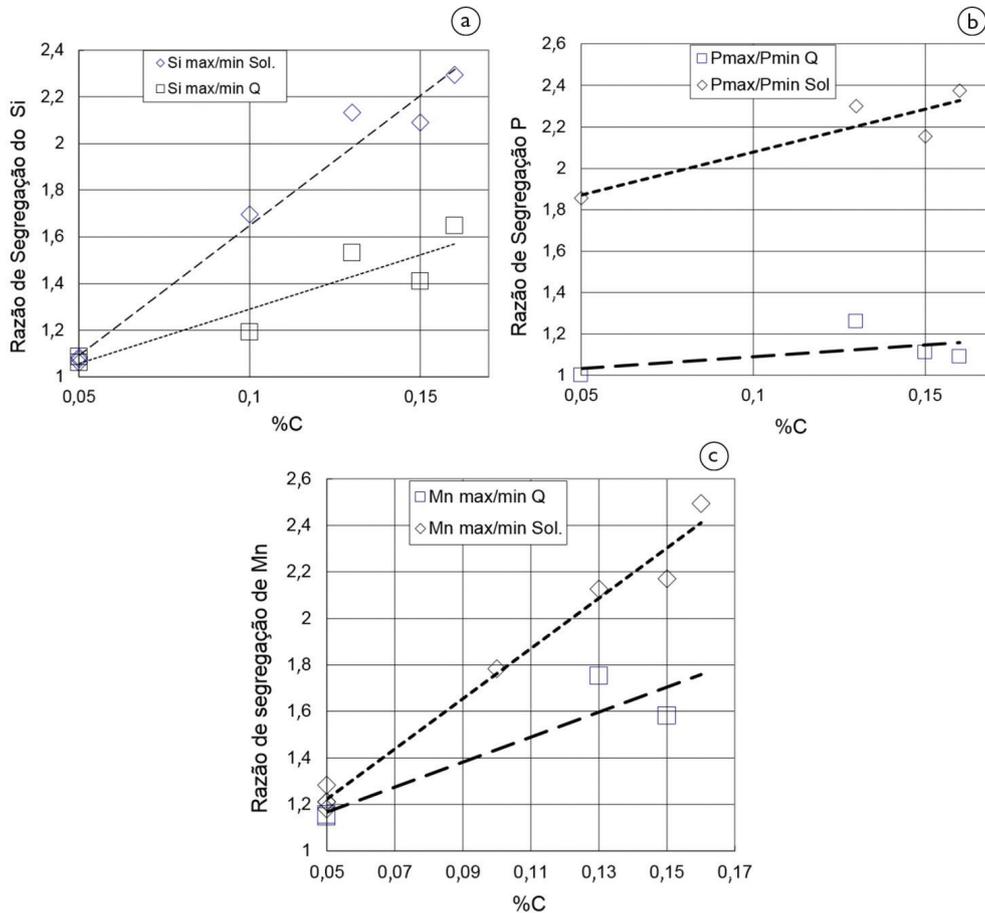


Figura 11. Razão de segregação calculada (%Max/%Min) para o final da solidificação (Sol.) e para o início do resfriamento acelerado (ou fim da difusão significativa dos intersticiais (Q)) para os elementos Mn, Si e P, em função do teor de carbono, nos aços ARBL deste estudo. A influência do teor de C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

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 0,16% 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, consistente com o efeito qualitativo discutido por Hulka *et al.* [42]. É claro, também, que parte da dispersão dos resultados sumarizados por Barbaro [38] para a segregação do Mn (Figura 5) é causada pela variação do teor de C. Por fim, nota-se, 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.

5 CONCLUSÃO

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 medida experimentalmente do que a do P, embora a quantidade de dados experimentais seja limitada. O aumento do teor de C resulta, na faixa de composição estudada, em um aumento significativo da segregação de Mn, Si e P. Empregar o conceito de um “coeficiente de partição médio” para estes aços é, portanto, pouco adequado. O silício pode segregar consideravelmente em aços ARBL, mais em função do teor de C do que do próprio teor de Si, nas faixas avaliadas neste estudo. O modelo empregado não se propõe a prever “centerline segregation” e outros fenômenos de macrosegregação, mas permite estimar o efeito da segregação interdendrítica na densidade do líquido. Neste ponto, o efeito negativo do P fica claro, também. Usando o modelo de Scheil foi possível demonstrar a importância da adição de Ca para eliminar a formação de MnS concentrado nas regiões segregadas, no produto final.

Agradecimentos

ACS agradece a FAPERJ, CNPq e CAPES por apoio durante diversos projetos, à CBMM pela inspiração para este trabalho e a F Barbaro e C Cicutti pelas valiosas informações.

REFERÊNCIAS

- 1 National Association of Corrosion Engineers International Institute - 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. Houston: NACE; 2009.
- 2 Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.
- 3 Domizzi G, Anteri G, Ovejero-Garcia J. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00084-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00084-6)
- 4 Jacobi H. Qualitaetentwicklung bei sauergasbestaendigen Grossrohrstaehlen- vermeidung der Mittenseigerung sowie der Auscheidung von Mangansulfid und primaeren Niobcarbonitrid [thesis]. Clausthal: Clausthal University; 1991.
- 5 Carneiro RA, Ratnapuli RC, Lins VFC. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering A*. 2003;A357:104-10. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00217-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00217-X)
- 6 Mizoguchi S. A study on segregation and oxide inclusions for the control of steel properties [thesis]. Tokio: University of Tokyo; 1996.
- 7 Matsumiya T. Mathematical analyses of segregations and chemical compositional changes of nonmetallic inclusions during solidification of steels. *Materials Transactions JIM*. 1992;33(9):783-94.
- 8 Matsumiya T, Kajioaka H, Mizoguchi S, Ueshima Y, Esaka H. Mathematical analysis of segregations in continuous cast slabs. *Transaction ISIJ*. 1984;24:873-882. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational1966.24.873>
- 9 Scheil E. Über die eutektische kristallisation. *Zeitschrift Fur Metallkunde*. 1942;34:70-72.
- 10 Thermo-calc Software AB - TCAB. DICTRA User's Guide. version 26. Stockholm: TCAB; 2010.
- 11 Colpaert H, Costa e Silva A. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4. ed. São Paulo: Editora Blucher; 2008.
- 12 Costa e Silva A, Mei PR. Aços e ligas especiais. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher; 2010.
- 13 Thermo-calc Software AB - TCAB. TCC Thermo-calc Software Users guide. version Q. Stockholm: TCAB; 2004.
- 14 Brody HD, Flemings MC, Solute Redistribution in Dendritic Solidification. *Transactions AIME*. 1966;236:615-624.

- 15 Clyne TW, Kurz W. Solute Redistribution During Solidification with Rapid Solid State Diffusion. *Metallurgical Transactions A*. 1981;12A:965-971.
- 16 Rappaz M. Modelling of microstructure formation in solidification processes. *International Materials Reviews*. 1989;34(1):93-124. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1989.34.1.93>
- 17 Cramb A, editor. The making, shaping and treating of steel, casting volume. 11th ed. Pittsburgh: AISE; 2003.
- 18 Ueshima Y, 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:845-59.
- 19 Chen Q, Sundman B. Computation of partial equilibrium solidification with complete interstitial and negligible substitutional back diffusion. *Materials Transactions JIM*. 2002;43(3):551-9. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.43.551>
- 20 Bailey WH. Refining and casting of large forging ingots. *Ironmaking & Steelmaking*. 1977;4(2):72-80.
- 21 Davis CL, Strangwood M. Segregation behaviour in Nb microalloyed steels. *Materials Science and Technology*. 2009;25(9):1126-33. <http://dx.doi.org/10.1179/174328409X453262>
- 22 Lesoult G. Macro segregation in steel strands and ingots: Characterization, formation and consequences. *Materials Science and Engineering A*. 2005;413:19-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.203>
- 23 Nippon Kokan. Soft reduction of CC strand to improve centerline segregation. *Transactions ISIJ*. 1988;28:413. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational1966.28.413>
- 24 Flemings MC. Solidification. In: Sano N, Lu W-K, Riboud PV, Maeda M, editors. *Advanced physical chemistry for process metallurgy*. San Diego: Academic Press; 1997. p.151-82.
- 25 Weisgerber B, Hecht M, Harste K. Investigations of the solidification structure of continuously cast slab. *Steel Research*. 1999;70(10):403.
- 26 Suzuki A, Suzuki T, Nagaoka Y, Iwata Y. On secondary dendrite arm spacing in commercial carbon steels with different carbon content. *Journal of JIM*. 1968;9(12):1301-5.
- 27 Wang W, 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;83(12):1152-62. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.201200102>
- 28 Cicutti C. Casting parameters. 2013. [Comunicação pessoal].
- 29 Goto H, Miyazawa K, Kadoya T. Effect of the composition of oxides on the reaction between oxide and sulfur during solidification of steel. *ISIJ International*. 1995;35:1477-82. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.35.1477>
- 30 Lehmann J, Rocabois P, Gaye H. Kinetic model of non-metallic inclusions precipitation during steel solidification. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001;282:61-71. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00329-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00329-5)
- 31 Thermo-calc Software AB - TCAB. MOBFE2 Database. Stockholm: TCAB; 2011.
- 32 Khatayat TS, Mukherjee PK, Goyal RK, Shant JR, Hill R. High wall thick DLSAW pipes for sour service application by JCOE process. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.*
- 33 Silva R, Souza M, Chad L, Teixeira M. Development of high toughness API 5L X70MS pipe for offshore ultradeep water application. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.*
- 34 Nieto J, Elías T, López G, Campos G, López F, De AK. Process and quality controls for the production of linepipe slabs for sour service applications at ArcelorMittal Lazaro Cardenas, Mexico. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.*
- 35 Ishikawa N, Endo S, Muraoka R, Kakihara S, Kondo J. Material design of high strength heavy gauge linepipes for sour service. In: *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.*
- 36 Schneider A, Stallybrass C, Konrad J, Kulgemeyer A, Meuser H, Meimeth S. Formation of primary TiN precipitates during solidification of microalloyed steels—Scheil versus DICTRA simulations. *International Journal of Materials Research*. 2008;99(6):675-679.
- 37 Ueshima Y, Komatsu N, Mizoguchi S, Kajioaka H. Effects of alloying elements on interdendritic microsegregation of carbon steel. *Tetsu to Hagane*. 1987;73(11):1551-1558.
- 38 Barbaro F. 2013. [Comunicação pessoal].
- 39 Costa e Silva A. 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. <http://dx.doi.org/10.1051/metal:2008030>

- 40 Costa e Silva A. Controle de Inclusões não-metálicas em aços - Passado, presente e futuro. Keynote Lecture. In: 60 Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do Congresso Anual da ABM. São Paulo: ABM; 2005. PMCID:PMC1087878.
- 41 Hejazi D, 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;551:40-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.076>
- 42 Hulka K, Bordignon P, Gray JM. Experience with low carbon HSLA Steel containing 0.06 to 0.1 percent Niobium [Niobium Technical Report 1/04]. São Paulo: CBMM; 2004.

Recebido em: 17/11/2013

Aceito em: 24/02/2014