

ANA CAROLINA ZACHARIAS DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ALUMÍNIO E CÁLCIO-SILÍCIO NA
DESOXIDAÇÃO E ENGENHARIA DE INCLUSÕES DE AÇOS
BAIXO CARBONO**

São Paulo

2015

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

ANA CAROLINA ZACHARIAS DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ALUMÍNIO E CÁLCIO-SILÍCIO NA
DESOXIDAÇÃO E ENGENHARIA DE INCLUSÕES DE AÇOS
BAIXO CARBONO**

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. Dr. Guilherme Frederico
Bernardo Lenz e Silva

São Paulo

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Prof Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva, pela dedicação, por me inspirar e motivar a seguir em frente apesar das dificuldades.

À empresa Voith Hydro, por ceder equipamentos e amostras que permitiram o desenvolvimento deste trabalho; em especial aos colegas Herbert Toth, Décio Filho, Fernando Martins, Ideraldo Camolez, Roberto Carlos Souza, Cristiane Oliveira de Jesus e Flávio Gonçalves pelo apoio e aprendizado.

Agradeço o Prof Dr. Flávio Beneduce Neto pelo auxílio e orientação técnica.

Aos Docentes, Prof Dra. Neusa Alonso-Falleiros, Prof Dr. Cesar R. F. Azevedo, Prof Dr. Marcelo B. Mourão, Prof Dr. Sergio D. Brandi pelos ensinamentos transmitidos ao longo da minha vivência acadêmica.

A todos os meus amigos que sempre compartilharam os momentos, sorrisos, lágrimas e experiências; em especial Mariane, Yuri, Israel e Priscilla.

Aos técnicos do PMT, Rafael Rocha Maia, Antônio Lívio da S. Nunes e José Veríssimo S. dos Santos, pela paciência e disposição em me auxiliar na utilização dos equipamentos de laboratório.

Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para este projeto.

*Viva como se fosse morrer
amanhã. Aprenda como se
fosse viver para sempre.
(Mahatma Gandhi)*

RESUMO

Com o crescimento da demanda por aços especiais e com maior limpeza, a desoxidação e o controle de inclusões tornaram-se peças-chave para se atingir as propriedades mecânicas desejadas. A desoxidação é necessária para que o aço seja lingotado, fundido e usinado, enquanto que o controle de inclusões é preciso para assegurar boas propriedades mecânicas. No presente trabalho foi estudada a desoxidação com alumínio e modificação de inclusões com cálcio silício. Comparou-se duas amostras, uma desoxidada somente com alumínio e a outra desoxidada com alumínio e cálcio silício, em relação à limpeza do aço e modificação de inclusões. Foram realizadas análises de microscopia óptica de luz refletida e microscopia eletrônica de varredura a fim de se identificar quais as inclusões presentes e de quantificá-las, bem como analisar a escória do processo. Realizou-se um tratamento estatístico das composições químicas para correlacionar o teor de oxigênio no aço com os elementos de liga e adições de alumínio e cálcio silício, comparando-se as relações de equilíbrio encontradas por meio de termodinâmica computacional com a literatura. As amostras desoxidadas com alumínio e cálcio silício apresentaram menor média de inclusões e melhor correlação linear na análise de regressão, enquanto que a escória analisada é composta por óxidos de alumínio, manganês e silício. Desse modo, concluiu-se que a amostra desoxidada com Al e CaSi apresentou uma maior limpeza do aço e um melhor ajuste linear dos elementos dissolvidos no aço em relação ao oxigênio. Além disso, verificou-se que os dados termodinâmicos da literatura são condizentes com os da termodinâmica computacional e que a escória analisada não participa do equilíbrio estudado.

ABSTRACT

With the growing demand for special steels with greater cleanliness, the deoxidation process and inclusions control have become key pieces to achieve the desired mechanical properties. The deoxidation is necessary for the steel to be castable (continuous casting and foundry processes) and machined, while the inclusions control is required to ensure good mechanical properties. In the present work, the deoxidation with aluminium and inclusions modification with CaSi were studied. Two samples were compared with respect to steel cleanliness and inclusions modification, one of them deoxidized with aluminium and the other with aluminium and CaSi. Analysis with reflected-light optical microscopy and scanning electron microscopy were performed in order to identify the current inclusions and to quantify them, as well as to analyze the process slag. Statistical analysis of the chemical composition of the steel were conducted for correlating the oxygen content in steel with the alloying elements and aluminium and CaSi additions, comparing the founded equilibrium relationships obtained through computation thermodynamics with the literature. The sample that was deoxidized with aluminium and CaSi showed a smaller inclusions average and a better linear correlation in the regression analysis, whereas the analyzed slag is composed by aluminium oxide, manganese oxide and silicon oxide. Therefore, it was concluded that the sample deoxidized with aluminium and CaSi showed a higher steel cleanliness and a better linear fit of the dissolved elements in the steel in relation to the oxygen. Furthermore, it was found that the thermodynamic data from the literature are in agreement with the computational thermodynamics and the analyzed slag doesn't take part of the studied equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação do poder de desoxidação de diferentes elementos a uma temperatura de 1600°C. a_o representa a atividade final do oxigênio no aço e a_i representa a atividade do elemento desoxidante adicionado. [6].....	4
Figura 2: Representação da célula galvânica utilizada em sensores de oxigênio (A). Em B tem-se um exemplo de sensor de oxigênio utilizado pela Heraeus Electro-Nite. [13] [14].....	5
Figura 3: Equilíbrio de desoxidação de diversos desoxidantes com o ferro puro a 1600°C. [11]	7
Figura 4: Teores de Mn e O no ferro em equilíbrio com FeO-MnO líquido ou em solução sólida a 1600°C.[15].....	8
Figura 5: Relação de equilíbrio da desoxidação de aço com Si e Mn, concentração de oxigênio e os produtos de desoxidação formados a 1600°C (a) e entre o Si e Mn e os produtos de desoxidação em diversas temperaturas (b) .[15]	9
Figura 6: Comparação entre o equilíbrio de desoxidação com alumínio e com a adição de CaSi, na proporção 1:1 Al_2O_3/CaO . [5]	10
Figura 7: Superfície <i>liquidus</i> do diagrama ternário do sistema $Al_2O_3-MnO-SiO_2$. [17].....	11
Figura 8: Comparação entre o equilíbrio de desoxidação com Si/Mn e Si/Mn/Al, em função da temperatura e do teor de oxigênio no banho para diferentes porcentagens de Si e Mn adicionados. [15]	11
Figura 9: Etapas de formação de inclusões de SiO_2 (A) e Al_2O_3 (B) no aço. ...	13
Figura 10: Exemplo de formação de inclusões endógenas secundárias a partir da perda de solubilidade de elementos dissolvidos no aço durante a solidificação.[22].....	13
Figura 11: Esquema geral de formação de inclusões endógenas. A representa as reações de desoxidação e dessulfuração, B as reações metal-escória, C a oxidação pelo ar, D as reações refratário-escória e E as reações metal-refratário.[23]	14
Figura 12: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3-CaO . [30].....	19

Figura 13: Exemplo de defeito formado no aço após a laminação. É possível ver a formação de um vazio de e trincas, na direção de laminação, e a partícula de CA não deformada. [6]	20
Figura 14: Representação das inclusões modificadas no aço após o tratamento com Ca. [7]	21
Figura 15: Relação entre o teor total de oxigênio no aço e a basicidade da escória. [33]	23
Figura 16: Micrografias do aço A216 grau WCC, Amostra A, obtidas por microscopia óptica. Aumento de 200x sem ataque.	31
Figura 17: Micrografias do aço A216 grau WCC, Amostra B, obtidas por microscopia óptica. Aumento de 200x sem ataque.	32
Figura 18: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE) para a amostra A.	33
Figura 19: Análise de EDS correspondente à Figura 19-B. Foram analisados três pontos da inclusão	34
Figura 20: Análise de EDS correspondente à Figura 19-C. Foram analisados dois pontos da inclusão.	35
Figura 21: Análise de EDS correspondente à Figura 19-D. Foi analisado um ponto da inclusão.	35
Figura 22: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE) para a amostra B.	36
Figura 23: Análise de EDS correspondente à Figura 22-B. Foram analisados dois pontos da inclusão.	37
Figura 24: Análise de EDS correspondente à Figura 22-A. Foram analisados três pontos da inclusão.	37
Figura 25: Análise de EDS correspondente à Figura 23-D. Foram analisados dois pontos da inclusão.	38
Figura 26: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE em A e B; SE em C e D) para a amostra de escória.	39
Figura 27 Análise de EDS correspondente à Figura 26-A. Foram analisados dois pontos da inclusão	40
Figura 28: Análise de EDS correspondente à Figura 26-C. Foram analisados quatro pontos da inclusão.	40

Figura 29: Análise de EDS correspondente à Figura 26-D. Foram analisados três pontos da inclusão	41
Figura 30: Superfície <i>liquidus</i> do diagrama ternário Al_2O_3 – MnO - SiO_2 . A composição da escória está indicada pelo ponto verde, enquanto que a composição final após a solidificação está no eutético tridimita-espessartita- $2\text{MnO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$, indicado em azul. [17]	44
Figura 31: Tela das condições iniciais calculadas pelo Thermo-Calc®.....	47
Figura 32: Tela com as composições de equilíbrio calculadas pelo Thermo-Calc®.	47
Figura 33: Curva da porcentagem de alumínio em função da porcentagem de oxigênio no aço em equilíbrio com Al_2O_3 . [37]	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classes de inclusões não contendo Fe presentes no aço. [24].....	15
Tabela 2: Tipos de impurezas e inclusões encontrados no aço e sua influência nas propriedades mecânicas. [27].....	17
Tabela 3: Composição química, temperatura de fusão e estrutura cristalina dos aluminatos de cálcio.[29]	19
Tabela 4: Composição química do aço ASTM A216 grau WCC.[35]	25
Tabela 5: Resumo da estatística de teste para um teste de hipótese entre duas médias.....	29
Tabela 6: Composições químicas utilizadas nos cálculos de equilíbrio com o Thermo-Calc.....	29
Tabela 7: Resultados do teste de hipóteses para a Amostra A e Amostra B. ..	42
Tabela 8: Resultados obtidos para a análise de FRX da amostra de escória. .	43
Tabela 9: Resultados ajustados da análise de FRX da amostra de escória. ...	43
Tabela 10: Resultados da estatística de regressão para a Amostra A.	45
Tabela 11: Resultados da estatística de regressão para a Amostra B.	45
Tabela 12: Resultados do teste de hipóteses aplicado à regressão da Amostra A.....	45
Tabela 13: Resultados do teste de hipóteses aplicado à regressão da Amostra B.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABREVIações

ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Elétrons Retroespalhados
EDS	Espectrômetro por Dispersão de Energia
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FEM	Força eletromotriz
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
OES	Espectrometria de Emissão Óptica
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
ppm	Partes por milhão
SE	Elétrons Secundários
ZAC	Zona Afetada pelo Calor

SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
a_i	Atividade raoultiana do composto i
A_A	Fração em área
e_i^j	Parâmetro de interação do elemento j sobre o elemento i
$\exp(X)$	Exponencial de X
E	Potencial de eletrodo
f_i	Coeficiente de atividade henryana de i
F	Constante de Faraday
FEI	Forno Elétrico a Indução
h_i	Atividade henryana de i
K	Constante de equilíbrio
L_L	Fração linear
n	Número de mols de elétrons
P_P	Fração de pontos

r	Raio da partícula
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
TCW®	Thermo-Calc® for Windows
V_v	Fração volumétrica
$\underline{X}$	Elemento X dissolvido no aço
%X	Porcentagem em massa do elemento X
ΔG°	Energia livre de Gibbs
μ	Viscosidade
μm	Micrômetros
ρ_i	Densidade de i

ELEMENTOS QUÍMICOS

Al	Alumínio
Ar	Argônio
Au	Ouro
C	Carbono
Ca	Cálcio
Ce	Cério
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
La	Lantânio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
S	Enxofre

Si	Silício
Ti	Titânio
V	Vanádio

COMPOSTOS QUÍMICOS

Al ₂ O ₃	Alumina
CA _s	Aluminatos de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaSi	Cálcio silício
CaS	Sulfeto de cálcio
FeMn	Ferro manganês
FeO	Óxido de ferro
FeSi	Ferro silício
FeSiMn	Ferro silício manganês
FeSiZr	Ferro silício zircônio
MgO	Óxido de magnésio
MnO	Óxido de manganês
MnS	Sulfeto de manganês
SiO ₂	Sílica
ZrO ₂	Zircônia

ÓXIDOS

A	Alumina - Al ₂ O ₃
C	Cálcia/Cal - CaO
S	Sílica - SiO ₂
M	Magnésia - MgO
Z	Zircônia - ZrO ₂

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Desoxidação de aços	3
2.1.1	Avaliação do teor de oxigênio dissolvido no aço	4
2.1.2	Termodinâmica da desoxidação	6
2.1.3	Desoxidação com Fe/Mn	7
2.1.4	Desoxidação com Si/Mn	8
2.1.5	Desoxidação com Al	9
2.1.6	Desoxidação com Mn/Si/Al	10
2.1.7	Desoxidação com zircônio e metais de terras raras	12
2.2	Origem e classificação de inclusões não-metálicas	12
2.2.1	Classificação quanto à origem.....	13
2.2.2	Classificação quanto ao tamanho e composição química	14
2.2.3	Avaliação da limpeza do aço e caracterização de inclusões	16
2.2.4	Efeito nas propriedades do aço	17
2.3	Modificação de inclusões e limpeza do aço	17
2.4	Reoxidação e controle da composição da escória	21
3	OBJETIVOS	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Materiais utilizados.....	25
4.1.1	Processo de desoxidação realizado na Voith Hydro.....	25
4.2	Preparo das amostras	26
4.2.1	Amostras metálicas	26
4.2.2	Amostras de escória	26
4.3	Caracterização	27
4.3.1	Microscopia óptica (luz refletida)	27

4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	27
4.3.3	Análises químicas	28
4.4	Análises estatísticas	28
4.4.1	Regressão Linear	28
4.4.2	Teste de hipóteses para duas médias	28
4.5	Termodinâmica computacional – Thermo Calc®	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Análise metalográfica	31
5.2	Microscopia eletrônica de varredura	33
5.2.1	Amostras metálicas – aço ASTM A216 grau WCC	33
5.2.1.1	Desoxidação com Al – Amostra A	33
5.2.1.2	Desoxidação com Al e adição de CaSi – Amostra B	36
5.2.2	Amostra de escória	39
5.3	Contagem de inclusões por fração de pontos	42
5.4	Composição química	43
5.4.1	Composição da escória - FRX	43
5.4.2	Composição do aço – Regressão	45
5.5	Cálculos de equilíbrio	46
5.6	Discussão dos resultados	48
6	CONCLUSÕES	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

ANEXOS

ANEXO I: Resultados da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

ANEXO II: Resumo dos cálculos termodinâmicos

ANEXO III: Resumo dos dados obtidos na regressão linear

ANEXO IV: Regressão linear múltipla

ANEXO V: Diagrama de Ellingham

1 INTRODUÇÃO

A indústria do aço é a segunda maior do mundo, com um volume de negócios estimado em 900 bilhões de dólares em 2014 e ficando apenas atrás da de óleo e gás. No ano de 2014, foram produzidas 1665 milhões de toneladas de aço, que é destinado principalmente à construção civil, produção de energia, indústria automotiva, infraestrutura, indústria de embalagens e produção de máquinas. [1] Paralelamente ao crescimento da produção, aumentou demanda por aços especiais, que possuem requisitos mais estritos com relação a sua qualidade, resistência e durabilidade. Além disso, estes devem atender às atuais exigências do mercado consumidor por produtos de maior vida útil e que não falhem em serviço. Nesse sentido, a produção de aços mais limpos é uma questão fundamental para que os requisitos dos clientes por materiais com maior qualidade e melhores propriedades sejam contemplados. [2]

O termo aço limpo é relativo e depende do tipo de aço e sua aplicação. No geral, é definido como um aço com baixo nível de impurezas, como oxigênio, enxofre fósforo, nitrogênio e hidrogênio, e livre da presença de inclusões não metálicas. [3] Entretanto, nenhum aço produzido está totalmente livre da presença de inclusões, sendo que os números variam de 10^{10} a 10^{15} inclusões por tonelada. Dessa forma, procura-se minimizar a presença de impurezas e modificar as inclusões inevitavelmente presentes, de maneira que as propriedades mecânicas do aço não sejam prejudicadas. [4]

Durante as etapas do processo siderúrgico, a incorporação de oxigênio pelo aço pode ser da ordem 500 ppm. Com tais teores de oxigênio dissolvido pode haver a reação com o carbono e a formação de bolhas de monóxido de carbono (CO) durante a solidificação, além da reação com os demais elementos dissolvidos no aço, como o silício, manganês e o próprio ferro, formando-se inclusões não-metálicas de óxidos. Para evitar a formação de tais compostos, de porosidades e defeitos no produto final, é necessário desoxidar o aço. [5] O processo se dá por meio da adição de elementos com grande afinidade com o oxigênio, como o alumínio, formando-se óxidos que são incorporados pela escória, diminuindo dessa maneira o teor de oxigênio dissolvido no aço.

Caso os óxidos formados permaneçam no banho sob a forma de inclusões, as propriedades mecânicas do aço ainda podem ser afetadas. Além disso, na desoxidação com alumínio, a presença do Al_2O_3 formado pode causar um problema conhecido como *nozzle clogging*, ou entupimento de válvula no lingotamento contínuo.[6] Com o intuito de facilitar a retirada de inclusões, impedindo-se que estas permaneçam no aço, adiciona-se elementos como o cálcio para promover a formação de inclusões de maiores e mais densas, que flutam mais rapidamente para a escória. No lingotamento, também é desejável que haja a reação do cálcio com o óxido de alumínio e que se formem aluminatos de cálcio líquidos, que não causam o *clogging*. [4]

As inclusões modificadas também são prejudiciais às propriedades mecânicas do aço e sua presença deve ser igualmente evitada.[6] Portanto, busca-se aliar uma boa prática de desoxidação à uma modificação efetiva de inclusões e a máxima incorporação possível pela escória, a fim de que os critérios de limpeza e propriedades mecânicas exigidos para os aços sejam alcançados.

O presente trabalho tem a finalidade de analisar a influência da adição de alumínio e cálcio silício no processo de desoxidação e na modificação de inclusões, por meio do estudo dos equilíbrios químicos do processo. Além disso, busca-se analisar a composição da escória formada e sua adequação à fixação de inclusões, bem como a limpeza do aço estudado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desoxidação de aços

A desoxidação de aços é um processo realizado por meio da adição de um elemento com maior afinidade pelo oxigênio do que com o ferro e pela transferência do óxido de ferro (FeO) formado para uma escória adequada.[6] É uma etapa necessária para que o produto final possa ser lingotado ou solidificado, trabalhado a quente e para que possa atingir as propriedades mecânicas e metalúrgicas desejadas. O objetivo final é diminuir o teor final de oxigênio contido no aço antes do início da solidificação, evitando a formação de bolhas de monóxido de carbono (CO) e de inclusões não metálicas. [6], [7]

No ferro puro, a solubilidade do oxigênio na fase líquida é de cerca de 0,16%. A solubilidade aumenta com a temperatura e, quando o ferro solidifica, esta tende a zero, o que comumente resulta na formação de inclusões esféricas de FeO. A solubilidade do oxigênio no ferro puro é dada pela expressão (1): [5]

$$\log \frac{[ppm \ O]}{(p_{O_2})^{1/2}} = \frac{6046}{T} + 4,242 \quad (1)$$

Já no aço, o teor de oxigênio dissolvido na fase líquida depende também dos elementos de liga presentes e das interações entre esses elementos. Dessa forma, o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido é menor do que o no ferro puro e varia de 0,1% a 0,01%. [6] Assim como no caso do ferro puro, durante o resfriamento e início da solidificação a solubilidade do oxigênio diminui e o produto de solubilidade do CO pode ser excedido [8], ocorrendo a formação de bolhas, de acordo com a seguinte reação (2): [9]



A formação de bolhas de CO resulta em porosidades no aço, o que prejudica as propriedades mecânicas e a qualidade do produto final.[9] Esse é um dos principais motivos pelos quais o processo de desoxidação é realizado.

A princípio, quaisquer elementos com uma energia livre de formação de óxidos menor do que a do FeO funcionam como desoxidantes, mas é necessário considerar também as atividades dos demais elementos dissolvidos no aço. A Figura 1 mostra uma comparação entre o poder de desoxidação de alguns elementos no aço numa temperatura de 1600°C. Alguns dos elementos que funcionam como bons desoxidantes são o alumínio e o zircônio.

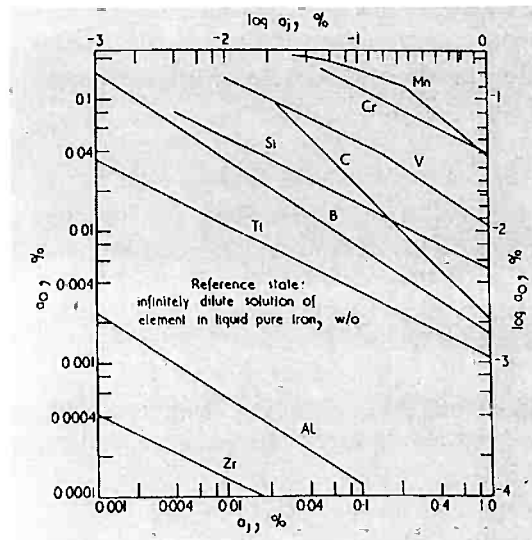


Figura 1: Comparação do poder de desoxidação de diferentes elementos a uma temperatura de 1600°C. a_O representa a atividade final do oxigênio no aço e a_j representa a atividade do elemento desoxidante adicionado. [6]

A desoxidação de aços é denominada simples quando é utilizado apenas um elemento desoxidante, como no caso dos aços acalmados ao alumínio (*aluminium-killed steels*). Quando são utilizados dois ou mais elementos, o processo é denominado desoxidação complexa. Um exemplo é a desoxidação com silício-mangânese-alumínio (Si/Mn/Al) [7], [10]

2.1.1 Avaliação do teor de oxigênio dissolvido no aço

É importante ressaltar que na desoxidação os cálculos termodinâmicos consideram o oxigênio dissolvido no aço, que é denotado por $\underline{O}$. Como o oxigênio pode estar associado a inclusões sob forma de óxidos, o teor de oxigênio total no aço tende a ser maior do que o calculado no equilíbrio (3):[11]

$$O_{total} = \underline{O} + O_{inclusões} \quad (3)$$

O oxigênio total do aço é obtido por meio de análises químicas. Para a avaliação do $\underline{O}$, tradicionalmente utilizam-se sensores de oxigênio. Eles permitem uma diminuição da variabilidade do processo pelo controle das adições de desoxidante de acordo com o teor de oxigênio dissolvido no aço momentos antes da desoxidação.

Os sensores de oxigênio são células galvânicas com eletrólitos sólidos que são condutores de íons de oxigênio. Um dos eletrólitos mais utilizados é o de zircônia (ZrO_2) com de 5 a 10% de óxido de cálcio (CaO) ou de óxido de magnésio (MgO). O eletrodo de referência mais utilizado consiste em uma mistura de cromo (Cr) e óxido de cromo (Cr_2O_3). Dessa forma, a célula galvânica e os sensores podem ser representados da seguinte maneira (Figura 2) [12]:

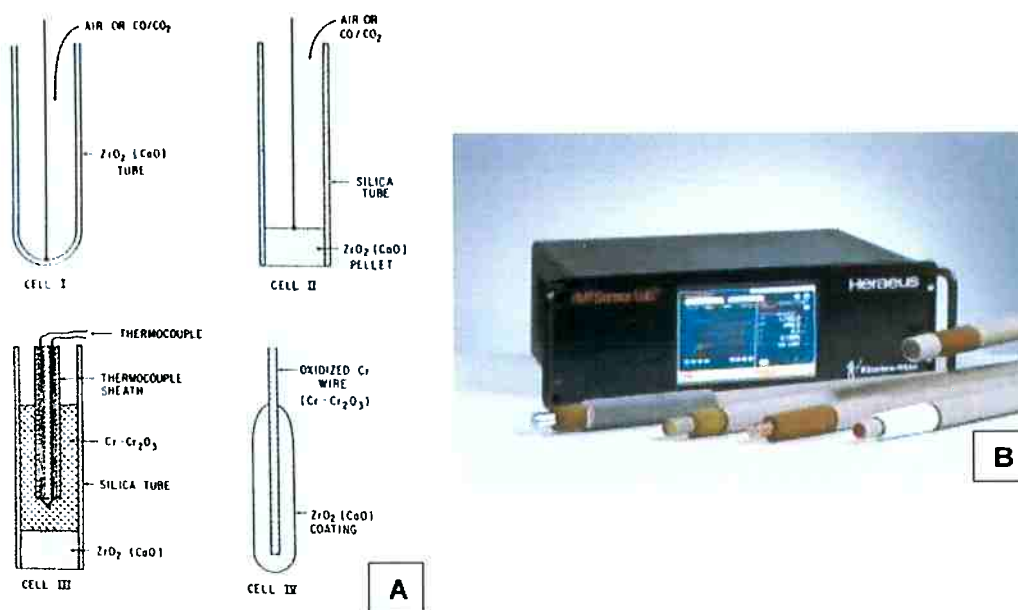


Figura 2: Representação da célula galvânica utilizada em sensores de oxigênio (A). Em B tem-se um exemplo de sensor de oxigênio utilizado pela Heraeus Electro-Nite. [13] [14]

A medida da força eletromotriz (FEM), dada por E , da célula galvânica é obtida por meio da equação de Nernst, utilizando-se as pressões parciais do oxigênio no aço ($p_{O_2}^S$) e no eletrodo de referência ($p_{O_2}^R$):

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{O_2}^S}{p_{O_2}^R} \right)$$

Essa expressão é válida quando não há condução eletrônica associada ao eletrólito, ou seja, quando não há movimentação de elétrons através do eletrólito.

2.1.2 Termodinâmica da desoxidação

De maneira geral o processo pode ser descrito pela seguinte reação (4) [10]:



A constante de equilíbrio, por sua vez, é dada pela expressão a seguir (5):

$$K = \frac{a_{M_x O_y}}{(h_M)^x \cdot (h_O)^y} \quad (5)$$

Assumindo-se que $M_x O_y$ puro é formado, $a_{M_x O_y} = 1$. Assim:

$$K = \frac{1}{(h_M)^x \cdot (h_O)^y} \quad (6)$$

Para a atividade henryana, $h_i = f_i \cdot \%i$, em que f_i é o coeficiente de atividade henryana de i e $\%i$ é a porcentagem em massa do elemento i no aço. Para aços de baixa liga, as interações entre os elementos podem ser desprezadas e o coeficiente f_i é considerado igual a 1; assim, $h_i = \%i$. Já para aços mais ligados, os parâmetros de interações devem ser adicionados no cálculo de f_i :

$$\frac{d \log f_i}{d \%i} = e_i^j \quad (7)$$

em que e_i^j é o parâmetro de interação de i em relação a j . [11]

É comum realizar os cálculos relacionados ao equilíbrio de desoxidação e aos produtos formados utilizando-se softwares de termodinâmica computacional, como o Thermo-Calc® ou FactSage®. O valor da constante de equilíbrio depende do tipo de desoxidante utilizado que, por sua vez, é determinado pelo tipo de aço a ser produzido, pelo grau de limpeza necessário e pelas propriedades mecânicas desejada. O equilíbrio de desoxidação de alguns desoxidantes com ferro puro pode

ser visto na Figura 1. Uma análise mais detalhada das reações de oxidação também pode ser feita com o uso de diagramas de Ellingham (ANEXO V). Alguns dos materiais e ferroligas utilizados como desoxidantes são o ferro silício (FeSi), ferro manganês (FeMn), ferro silício manganês de alto ou de baixo carbono (FeSiMn), ferro silício zircônio (FeSiZr), alumínio (Al), titânio (Ti), metais de terras raras ou *misch metal* (50% cério, 25% lantânio, 15% neodímio), dentre outros.[15]

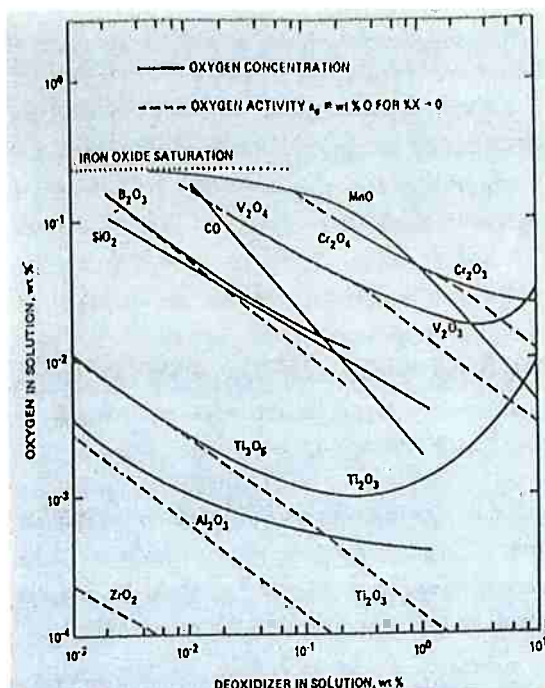


Figura 3: Equilíbrio de desoxidação de diversos desoxidantes com o ferro puro a 1600°C. [11]

2.1.3 Desoxidação com Fe/Mn

Usualmente, o Mn não é utilizado sozinho na desoxidação, pois é um desoxidante fraco se comparado ao Si e ao Al. Entretanto, quando esse processo é empregado, o Mn é adicionado na forma de FeMn de alto ou baixo carbono. A desoxidação com Fe-Mn é parcial e há a participação do ferro no equilíbrio da reação (8) [5], [15]:



$Mn(Fe)O$ (líquido ou sólido)

Os teores de Mn e O em equilíbrio e os produtos de desoxidação (MnO e FeO) podem ser vistos na Figura 4.

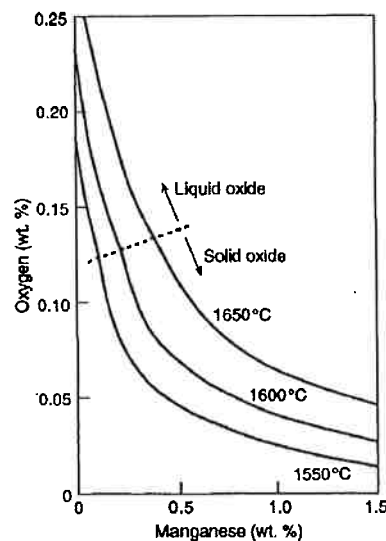
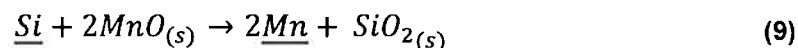


Figura 4: Teores de Mn e O no ferro em equilíbrio com FeO-MnO líquido ou em solução sólida a 1600°C.[15]

2.1.4 Desoxidação com Si/Mn

O uso de Si e Mn simultaneamente é mais eficiente do que sua utilização separada, pois as atividades dos óxidos formados, SiO_2 e MnO , são menores do que um, respectivamente[16]. Assim, a reação e a constante de equilíbrio são dadas por: (9) (10):



$$K = \frac{(h_{\underline{\text{Mn}}})^2 a_{\text{SiO}_2}}{h_{\underline{\text{Si}}} (a_{\text{MnO}})^2} \quad (10)$$

E.T. Turkdogan [5] sugeriu que, dependendo das concentrações de Si e Mn no banho metálico e da temperatura, o produto de desoxidação formado pode ser composto de silicatos de manganês líquidos na temperatura do banho ou por sílica (SiO_2) sólida, segundo as seguintes reações[5], [16] (11):



$x\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (líquido) ou SiO_2 (sólido)

A Figura 5 mostra as relações de equilíbrio e os produtos de desoxidação formados de acordo com os teores de Mn e Si contidos no aço líquido. Observa-se que uma maior temperatura de desoxidação favorece a formação de silicatos líquidos.

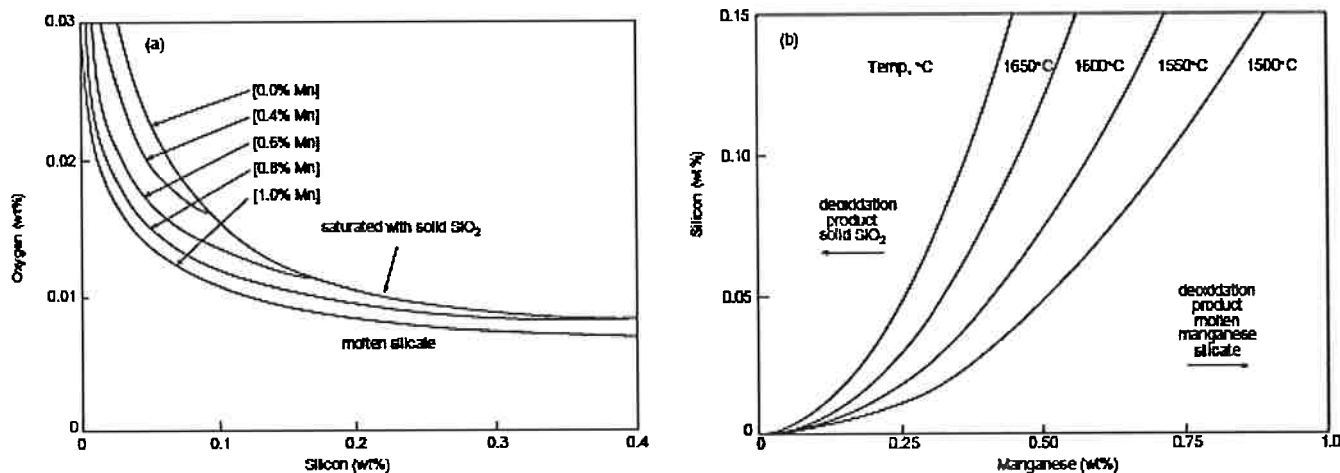


Figura 5: Relação de equilíbrio da desoxidação de aço com Si e Mn, concentração de oxigênio e os produtos de desoxidação formados a 1600°C (a) e entre o Si e Mn e os produtos de desoxidação em diversas temperaturas (b) .[15]

2.1.5 Desoxidação com Al

Como visto na Figura 1, o Al é um dos elementos com maior poder de desoxidação. Além disso possui menor custo em relação ao cério e zircônio, o que resulta em sua ampla utilização como desoxidante nas indústrias. Os aços desoxidados com alumínio são comumente denominados *aços acalmados ao alumínio* ou *aluminium-killed steels*. A reação de desoxidação com Al e a respectiva constante de equilíbrio são descritas abaixo nas equações (12) e (13):



$$K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{(h_{\text{Al}})^2(h_{\text{O}})^3} \quad (13)$$

O produto de desoxidação é a alumina (Al_2O_3). A alumina é frequentemente associada ao entupimento da válvula submersa do distribuidor (*nozzle clogging*) no lingotamento contínuo.[15] Para evitar que isso ocorra, geralmente é adicionado cálcio-silício (CaSi) após a desoxidação, para promover a modificação de inclusões e a formação de aluminatos de cálcio, que flutam mais facilmente no distribuidor e

evitam o *clogging*. A Figura 6 mostra uma comparação do equilíbrio de desoxidação do alumínio com e sem a adição de CaSi. Para uma mesma temperatura, a adição de CaSi na proporção CaO/Al₂O₃ 1:1 resulta num menor teor de oxigênio em equilíbrio.

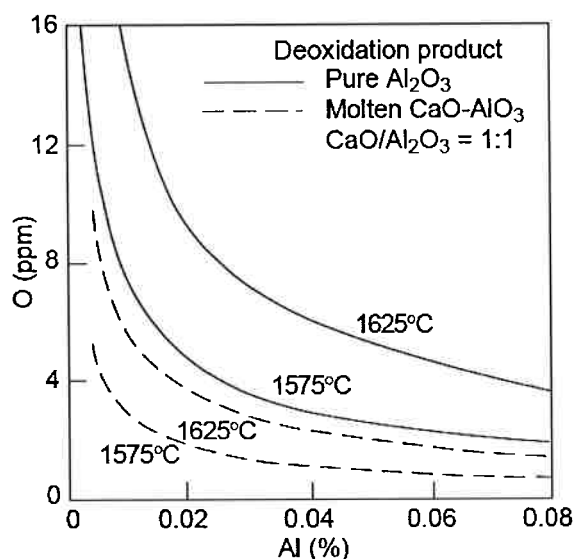


Figura 6: Comparação entre o equilíbrio de desoxidação com alumínio e com a adição de CaSi, na proporção 1:1 Al₂O₃/CaO.[5]

E. T. Turkdogan [15] discutiu a relação entre a desoxidação com Al e a medição dos valores de oxigênio dissolvido no aço com o uso de sensores de ZrO₂-MgO. Em alguns casos em que o potencial de oxigênio é baixo, pode haver condução eletrônica no eletrólito, o que implica numa leitura do valor do oxigênio dissolvido maior do que a calculada pelo equilíbrio. Nessa situação, é realizada uma correção na expressão da constante de equilíbrio de desoxidação: (14)

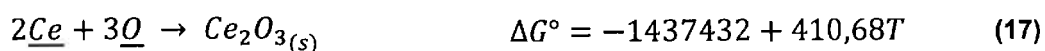
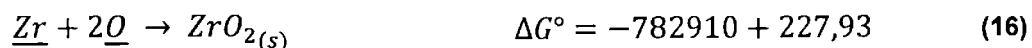
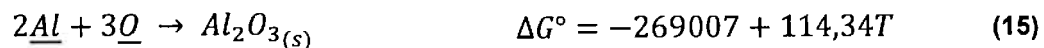
$$\log K = -\frac{62,68}{T} + 31,85 \xrightarrow{\text{correção}} \log K = -\frac{62,68}{T} + 32,54 \quad (14)$$

2.1.6 Desoxidação com Mn/Si/Al

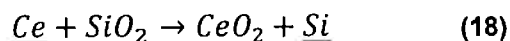
Na prática, a desoxidação com Si/Mn/Al é a mais utilizada, pois oferece vantagens como a melhora o rendimento do alumínio, pois reduz as perdas por reações com a escória.[16] No processo, há uma desoxidação inicial e parcial com FeMn, seguida de outra com FeSi e, por fim, a desoxidação final com Al. São formados diversos tipos de produtos de desoxidação, cujas composições químicas

2.1.7 Desoxidação com zircônio e metais de terras raras

O emprego de zircônio (Zr) e de metais de terras raras, principalmente cério (Ce), não é frequente, pois tais materiais possuem custo elevado.[18], [19] Apesar disso, tanto o Ce como o Zr são excelentes desoxidantes. *Senberger et. al.*[20] compararam o uso de Al, Zr, metais de terras raras e Ti como desoxidantes e sua influência nas propriedades dos materiais fundidos. Os cálculos realizados mostraram que o Ce como o Zr são desoxidantes melhores do que o Al:



Entretanto, o uso de Ce e Zr pode provocar uma reoxidação mais acentuada do que no caso do alumínio e a corrosão do revestimento refratário da panela, caso seja utilizado Ce e o refratário seja ácido (SiO_2):[18]–[20]



2.2 Origem e classificação de inclusões não-metálicas

Inclusões são partículas não-metálicas incorporadas na matriz de metais ou ligas metálicas. [4] A composição, tipo, forma e quantidade muda de acordo com o estágio do processo siderúrgico, sendo que a desoxidação é a principal etapa formadora de inclusões. Estas são, em sua maioria, compostas de óxidos dos elementos desoxidantes. Muitas inclusões também são formadas devido à reoxidação, em que o Al dissolvido no aço é oxidado pelos componentes da escória (SiO_2 , MnO e FeO, principalmente). Além desses dois motivos, pode haver a formação de inclusões por aprisionamento de escória ou devido ao desgaste e quebra do revestimento refratário de fornos, panelas, dentre outros. [21]

2.2.1 Classificação quanto à origem

Uma simplificação frequentemente utilizada classifica as inclusões quanto à sua origem. Sob essa perspectiva, as inclusões são denominadas endógenas ou exógenas. As inclusões endógenas por sua vez são classificadas em endógenas primárias e secundárias.[6], [22] As primárias são as que se formam no banho metálico antes da solidificação do aço e são resultantes das reações de desoxidação e dessulfuração ou de reações entre o metal, a escória e o revestimento refratário.[23] Pode-se dizer que as inclusões primárias são formadas em seis etapas: nucleação e crescimento inicial, crescimento dendrítico, multiplicação dendrítica, aglomeração, coalescimento e flotação. [22] A Figura 9 mostra a morfologia de inclusões de SiO_2 e Al_2O_3 para as seis etapas.

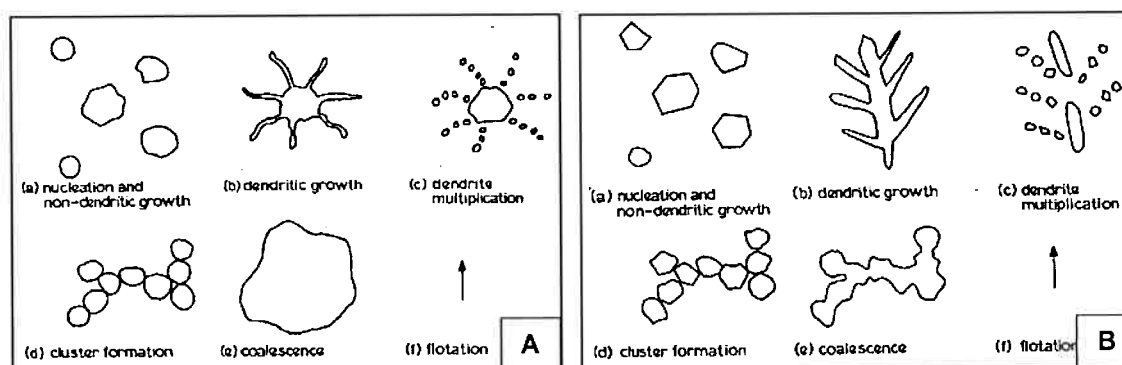


Figura 9: Etapas de formação de inclusões de SiO_2 (A) e Al_2O_3 (B) no aço.

Já as inclusões secundárias são formadas na região interdendrítica após o início da solidificação do aço e resultam de impurezas ou das mudanças de solubilidade decorrentes do resfriamento do aço. Um exemplo de como esse tipo de inclusões são formadas pode ser visto na Figura 10:

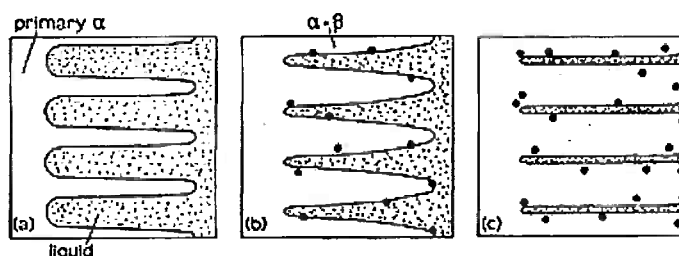


Figura 10: Exemplo de formação de inclusões endógenas secundárias a partir da perda de solubilidade de elementos dissolvidos no aço durante a solidificação.[22]

As inclusões endógenas primárias e secundárias são compostas majoritariamente por óxidos e sulfetos. A Figura 11 mostra um esquema de formação geral das inclusões endógenas.

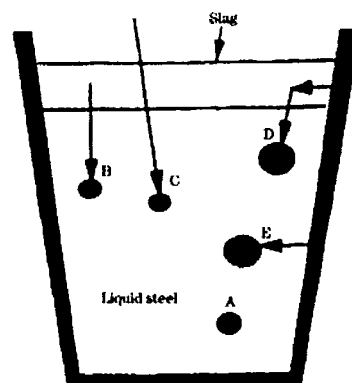


Figura 11: Esquema geral de formação de inclusões endógenas. A representa as reações de desoxidação e dessulfuração, B as reações metal-escória, C a oxidação pelo ar, D as reações refratário-escória e E as reações metal-refratário.[23]

O último tipo de inclusões é denominado exógeno. Tais inclusões resultam da quebra de materiais refratários, de fragmentos de areia em moldes de fundição, areia de vedação, pós de cobertura e do aprisionamento de escória.[22] As inclusões exógenas são facilmente distinguíveis, pois geralmente possuem tamanho maior do que as inclusões endógenas, localização preferencial no lingote ou fundido e estrutura mais complexa, compatível com a do material refratário, areia ou escória de origem. Na maioria das vezes são inclusões de óxidos, uma vez que a maioria dos materiais refratários e escórias utilizados na produção do aço são também compostos por óxidos.[6] Além dos tipos citados é comum também ocorrer a nucleação de inclusões endógenas na superfície de inclusões exógenas, ou a nucleação de inclusões endógenas secundárias sobre as primárias, como ocorre com as inclusões de sulfeto de cálcio (CaS) [2].

2.2.2 Classificação quanto ao tamanho e composição química

No que diz respeito ao tamanho, as inclusões são divididas em macroinclusões e microinclusões. É imprescindível eliminar as macroinclusões, pois são elas as que mais prejudicam as propriedades mecânicas do aço. Entretanto, dependendo do tipo e aplicação do material, as microinclusões podem

ser mantidas; algumas microinclusões podem até funcionar como partículas endurecedores, pois promovem o refino de grão. Buscou-se estabelecer um tamanho crítico que separa as macro das microinclusões, sendo que no geral esse valor situa-se na faixa de 5 a 500 micrômetros (μm). Quanto maior a tensão de escoamento do material, menor o valor crítico.[4]

As inclusões também podem ser classificadas com relação a sua composição química. É comum apenas dividir as inclusões em óxidos, sulfetos, nitretos, carbonetos dentre outros. *Nuspl et. al.* [24] utilizaram uma categorização mais específica, separando as inclusões em 23 classes. Não foram consideradas as inclusões contendo ferro (Tabela 1).

Tabela 1: Classes de inclusões não contendo Fe presentes no aço. [24]

Classe	Tipo de inclusão	Descrição
1	Al_2O_3	Inclusão de alumina
2	CA	Aluminato de cálcio
3	CA-CaS	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio
4	CA-(Ca,Mn)S	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio, manganês
5	MA	Espinélio de magnésio
6	$\text{MnO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	Espinélio de manganês
7	silicato-Mn	Silicato de manganês
8	silicato-Al	Silicato de alumínio
9	silicato-Mn,Al	Silicato de manganês-alumínio
10	CaO-CaS	Óxido de cálcio ou óxido de cálcio com sulfeto de cálcio
11	(Mn,Fe)S	Sulfeto de manganês-ferro
12	TiS	Sulfeto de titânio
13	(Mn,Fe,Ti)S	Sulfeto de manganês-ferro-titânio
14	CaS	Sulfeto de cálcio
15	(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	Sulfeto de manganês-ferro-cálcio-titânio-magnésio
16	OS	Oxisulfeto ou inclusão endógena com sulfeto
17	OCN	Oxicarbonitreto
18	OCN-S	Oxicarbonitreto com sulfeto
19	CN	Carbonitreto
20	CN-S	Carbonitreto com sulfeto
21	exógena+Na	Inclusão exógena contendo sódio
22	exógena	Inclusão exógena
23	desconhecida	Partícula não categorizada

2.2.3 Avaliação da limpeza do aço e caracterização de inclusões

Os procedimentos para avaliação da limpeza do aço podem ser classificados em métodos de análise direta e indireta. Os métodos de análise direta fornecem resultados mais exatos, mas possuem maior custo; são exemplos a análise metalográfica, análise de imagem, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e ultrassom. Já os métodos indiretos possuem menor custo e fornecem resultados de maneira mais rápida, mas somente podem ser utilizados como indicadores da limpeza do aço; são exemplos a análise do teor total de oxigênio e de nitrogênio. *Zhang et. al.* [25] concluíram que não há um único método ideal para a análise da limpeza e de inclusões e que melhores resultados quanto à quantificação e caracterização são obtidos quando são combinados diversos métodos.

Existem diversas normas para avaliação de inclusões. A norma ASTM E45 - Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel[26] enuncia vários métodos para avaliação baseando-se na similaridade morfológica, que vão desde análises macroscópicas com ataques químicos a análises microscópicas. Algumas dos métodos mais utilizados são os com microscópio óptico de luz refletida e microscópio eletrônico de varredura (MEV), em que é possível verificar a forma, tamanho e distribuição das inclusões. Além disso, o MEV possibilita também a realização de uma análise química semiquantitativa utilizando-se o espectrômetro por dispersão de energia (EDS). O microscópio óptico de luz refletida por sua vez fornece imagens que permitem a contagem de inclusões, seja por meio do método de fração volumétrica por contagem de pontos ou por análise de imagem.

Outros métodos para avaliar as inclusões presentes no aço e sua limpeza são baseados em análises químicas, como por exemplo utilizando espectrometria de emissão óptica (OES) e a análise do teor de enxofre no aço, para inclusões ricas em sulfetos. [21]

2.2.4 Efeito nas propriedades do aço

De maneira geral, a presença de inclusões no aço após a solidificação tem ação prejudicial em relação às propriedades mecânicas e à resistência à corrosão. A Tabela 2 mostra algumas das inclusões e impurezas encontradas em aços e quais os principais efeitos sobre as propriedades mecânicas. As inclusões de óxido e enxofre, especificamente, interferem nos resultados de ensaios de impacto, na conformabilidade do produto final e na resistência à fadiga.

Tabela 2: Tipos de impurezas e inclusões encontrados no aço e sua influência nas propriedades mecânicas. [27]

Elemento	Forma	Propriedades mecânicas afetadas
S,O	Inclusões de sulfetos e óxidos	Ductilidade, resistência ao impacto (ensaio Charpy), anisotropia
		Conformabilidade (alongamento, redução da área e dobrabilidade)
		Forjabilidade a frio, estampabilidade
		Fragilização a frio
		Resistência à fadiga
C,N	Solução sólida	Solubilidade sólida (melhorado), temperabilidade
	Células de discordâncias	Encruamento (aumentado), ductilidade e tenacidade (reduzido)
	Perlita e cementita	Dispersão (melhorado), ductilidade e tenacidade (reduzido)
	Precipitados de carbonetos e nitretos	Precipitação, refino de grão (aumentado), tenacidade (aumentada)
P	Solução sólida	Fragilização por precipitação intergranular
		Solubilidade sólida (melhorado), temperabilidade
		Fragilização a quente
		Susceptibilidade a fratura intergranular

2.3 Modificação de inclusões e limpeza do aço

Como visto anteriormente, a desoxidação consiste na principal etapa formadora de inclusões e a maioria dos processos utiliza o Al como principal desoxidante. O produto da desoxidação do alumínio é a alumina (Al_2O_3), que é encontrada somente na forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*corundum*) nas inclusões em aços.[28] Esse tipo de inclusão possui microdureza elevada (3000-4500 kp/mm²) e não

deforma com a matriz metálica durante processos de conformação ou de usinagem.[6]

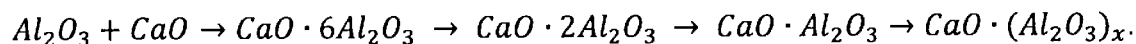
O excesso de inclusões de Al_2O_3 pode causar o entupimento da válvula submersa no lingotamento contínuo (*clogging*) e influenciar negativamente as propriedades mecânicas dos produtos finais pois, uma vez que o Al_2O_3 não deforma juntamente com o aço na laminação, pode haver a formação de microtrincas ou o arrancamento das inclusões da matriz metálica em etapas de usinagem.[6] Por esses motivos, é necessário retirar a máxima quantidade possível de inclusões de Al_2O_3 do aço.

As inclusões são removidas por meio da flotação e absorção por uma escória adequada. Segundo a Lei de Stokes, a velocidade de flotação de uma partícula é proporcional ao seu raio (r) ao quadrado [2]:

$$v_{inclusões} = \frac{2(\rho_{aço} - \rho_{inclusões})gr^2}{9\mu}$$

O aumento das partículas ocorre por intermédio da colisão e aglomeração. As inclusões de alumina são em sua maioria dendríticas e sólidas na temperatura do banho e, em função de seu tamanho, geometria e da elevada densidade do aço (a densidade da Al_2O_3 é de $3,96 \text{ kg/m}^3$, enquanto a densidade do aço líquido é de cerca de 7 kg/m^3)[28] muitas vezes não é possível que as inclusões de alumina se aglomerem e atinjam um raio suficiente para que haja a flotação antes que o material seja lingotado ou fundido.

Para que o tamanho das inclusões seja aumentado utiliza-se a adição de cálcio (Ca) geralmente na forma de cálcio silício (CaSi), que contém cerca de 30% de Ca em massa. O cálcio reage com o as inclusões de Al_2O_3 presentes no banho e forma inclusões de aluminatos de cálcio (CAs), seguindo-se a sequência



As composições e temperaturas de fusão dos CAs podem ser vistos na Tabela 3 e no diagrama de equilíbrio da Figura 12.

Tabela 3: Composição química, temperatura de fusão e estrutura cristalina dos aluminatos de cálcio.[29]

Composição	% CaO	%Al ₂ O ₃	T _f (°C)	Estrutura cristalina
Al ₂ O ₃	0	100	2053	hexagonal
CaO	100	0	2570	cúbica
C ₃ A	62	38	1539	cúbica
C ₁₂ A ₇	48	52	1413	cúbica
CA	35	65	1602	monoclínica
CA ₂	22	78	1762	monoclínica
CA ₆	8	92	1830	hexagonal

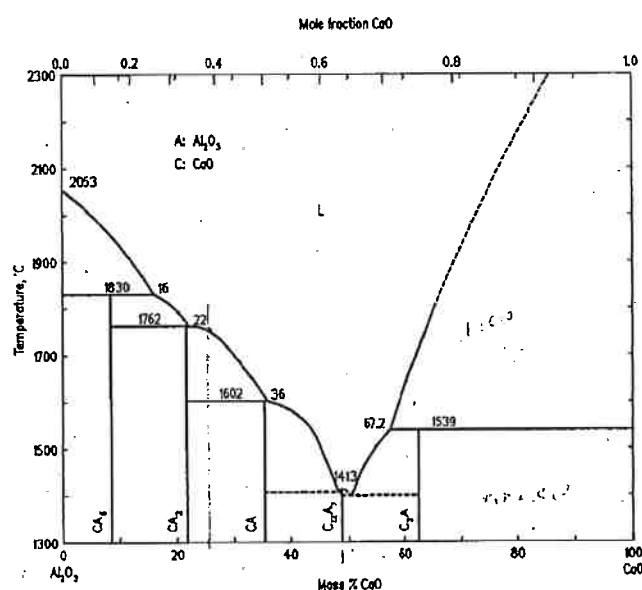


Figura 12: Diagrama de fases do sistema Al₂O₃-CaO. [30]

Além da adição de Ca, é comum utilizar agitação eletromagnética ou injeção de argônio via *plug* poroso na panela de aço para facilitar a flotação de inclusões. A formação de aluminatos de cálcio também modifica a forma das inclusões, transformando as inclusões dendríticas de Al₂O₃ em inclusões globulares.

Segundo E. T. Turkdogan [7], a modificação de inclusões de alumina com Ca traz os seguintes benefícios:

- Melhora a lingotabilidade do aço pois diminui o entupimento da válvula submersa;
- Minimiza defeitos superficiais relacionados a inclusões em produtos lingotados ou fundidos;
- Melhora a usinabilidade do aço;
- Minimiza a susceptibilidade a trincas de reaquecimento na Zona Afetada pelo Calor (ZAC) durante a soldagem;
- Melhora a tenacidade;

Ainda que os benefícios acima citados sejam proporcionados, as inclusões de aluminatos de cálcio formadas também possuem elevada dureza e não deformam com a matriz metálica durante a laminação.[31] Dessa forma, caso haja sua presença na matriz metálica pode haver formação de vazios e trincas (Figura 13):

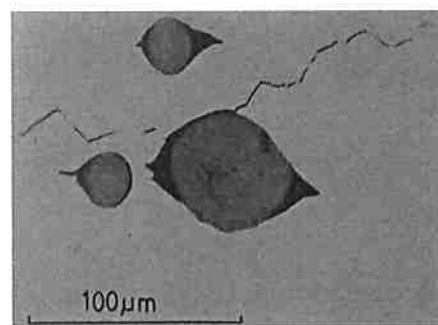


Figura 13: Exemplo de defeito formado no aço após a laminação. É possível ver a formação de um vazio e trincas, na direção de laminação, e a partícula de CA não deformada. [6]

Somando-se à modificação das inclusões de alumina, a adição de cálcio pode também alterar a morfologia das inclusões de sulfeto de manganês (MnS) no caso de aços contendo enxofre (S) em teores superiores a 2 ppm (0,0002%). As inclusões de MnS possuem forma alongada e são estiradas durante a laminação. Sua morfologia após a modificação com Ca pode ser vista na Figura 14. A reação do Ca com o MnS (19) produz CaS, que normalmente se forma ao redor de inclusões de CAs (anel de sulfeto - Figura 14) [7]:



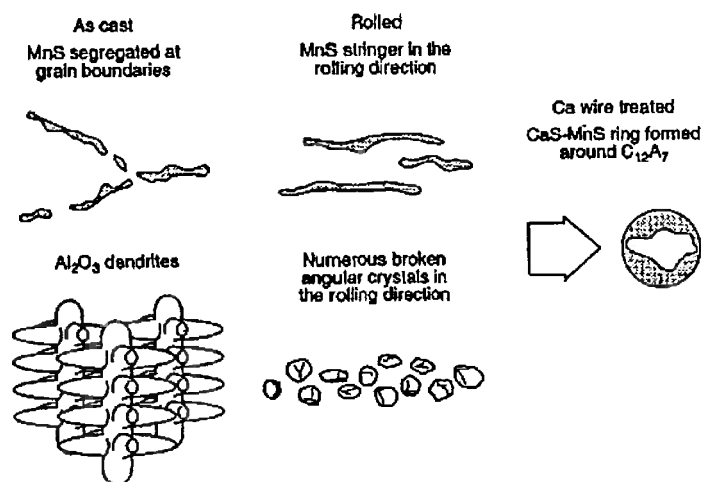


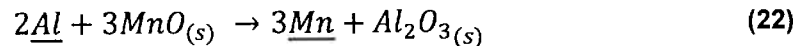
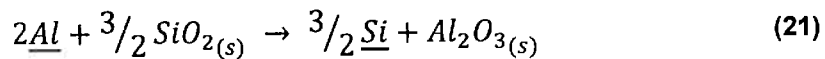
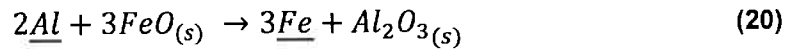
Figura 14: Representação das inclusões modificadas no aço após o tratamento com Ca. [7]

2.4 Reoxidação e controle da composição da escória

A reoxidação é reação do Fe e demais elementos dissolvidos no aço com o oxigênio após o processo de desoxidação. O oxigênio pode vir da atmosfera, dos refratários, da escória ou de moldes de areia em fundição. O processo costuma ocorrer durante as operações de transferência, como o vazamento da panela e enchimento do molde. [32]

A reoxidação pelo ar depende da pressão parcial de oxigênio e de sua difusão da atmosfera para a superfície do aço. O processo costuma ser evitado pelo uso de escórias sintéticas ou de difusores de argônio (jato protegido), para impedir o contato do jato de metal da panela com o ar durante a transferência do aço para o distribuidor ou molde (no caso de processos de fundição). Na fundição é comum realizar também a inertização dos moldes de areia com injeção de argônio antes do vazamento do metal. [2], [32]. A reoxidação é responsável pela formação de cerca de 80% das macroinclusões presentes no aço. [4]

No caso da escória, a reação ocorre entre os óxidos presentes na escória que são piores desoxidantes do que o alumínio (Figura 1 e ANEXO IV) e entre o Al residual dissolvido no aço:



Uma das maneiras de evitar a reoxidação pela escória consiste em retirar o máximo de escória possível após a desoxidação, adicionando-se escorificantes sintéticos, para evitar que as reações acima descritas ocorram. Além disso, uma maior basicidade binária, ou seja, uma maior relação $\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$ provoca uma diminuição na atividade da alumina na escória. Dessa forma, a absorção de inclusões pela escória é aumentada e diminui o teor de Al dissolvido no aço, o que também proporciona uma queda na reoxidação por escória. [33]

Para os refratários, as reações de reoxidação são as mesmas reações entre óxidos e Al dissolvido descritas no caso das escórias ((20)-(22)), em que os óxidos de Si, Me e Fe geralmente estão presentes na forma de impurezas no refratários. O processo pode ser acentuado se houver turbulência na panela, em que pode ocorrer penetração do refratário pela escória e quebra.

Os três casos de reoxidação estão diretamente ligados ao controle da composição da escória. Além de prevenir a reoxidação, o ajuste da composição química da escória é necessário para incorporar inclusões e diminuir a perda de calor da panela por radiação.[2]

Yoon *et. al.* [34] estudaram a melhora na limpeza do aço através do controle da composição da escória. Para uma maior retirada de inclusões de alumina, concluiu-se que a atividade de Al_2O_3 no banho deveria ser diminuída, assim como a temperatura de fusão da escória, para se promover um maior transporte de massa de Al_2O_3 . Além disso, a composição da escória deveria estar próxima da saturação em CaO, o que ajuda na formação de inclusões globulares líquidas de aluminatos de cálcio.

A basicidade binária da escória $\left(\frac{\%CaO}{\%SiO_2}\right)$, também pode influenciar a desoxidação e modificação de inclusões. Deng *et. al.* [33] analisaram os efeitos da basicidade da escória no processo de desoxidação para um sistema contendo

Al_2O_3 - SiO_2 - FeO - CaO - MgO e concluíram que uma basicidade inferior a 4, prejudicava a formação de inclusões globulares de aluminatos de cálcio (CA), pois favorecia a formação de CAs angulares ricos em Al_2O_3 . Além disso, foi estudada a relação entre o teor de oxigênio total no aço e a basicidade, sendo que a partir de $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} = 4$, o teor de oxigênio não se altera (Figura 15).

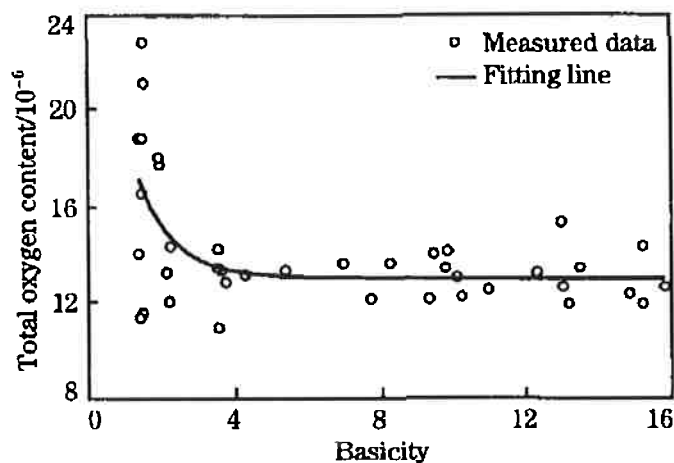


Figura 15: Relação entre o teor total de oxigênio no aço e a basicidade da escória. [33]

De maneira geral, uma escória com uma menor porcentagem de Al_2O_3 favorece a absorção de inclusões vindas do aço e diminui o Al residual, evitando a reoxidação. [34]

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- Comparar a limpeza do aço ASTM A216 grau WCC desoxidado com alumínio em relação ao mesmo aço desoxidado com alumínio e modificado com cálcio silício;
- Comparar os cálculos de equilíbrio de desoxidação do processo com os valores simulados via termodinâmica computacional;
- Verificar se houve modificação de inclusões nas amostras com adição de cálcio silício;
- Verificar se a composição da escória condiz com as inclusões encontradas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

No presente trabalho foram utilizadas amostras metálicas e amostras de escória. As amostras metálicas correspondem ao aço ASTM A216 grau WCC normalizado e revenido, produzido e fornecido pela Voith Hydro, e foram retiradas do corpo de prova apenso. A especificação do aço ASTM A216 pode ser vista na Tabela 4:

Tabela 4: Composição química do aço ASTM A216 grau WCC.[35]

Elemento	Composição (%)
C	0,25
Mn	1,20
P	0,035
S	0,035
Si	0,60
Elementos residuais específicos:	
Cu	0,30
Ni	0,50
Cr	0,50
Mo	0,20
V	0,03
total de residuais	1,00

As amostras de escória foram retiradas da panela de aço após o processo de desoxidação do aço ASTM A216 e não possuíam composição química conhecida.

4.1.1 Processo de desoxidação realizado na Voith Hydro

A Voith Hydro é uma empresa do Grupo Voith que atua no setor de energia, fornecendo equipamentos para usinas hidrelétricas, serviços (manutenção, reparos) e automação de usinas.

A fundição produz peças de aço inoxidável e aço carbono em moldes de areia com resina. São utilizados dois Fornos Elétricos a Indução (FEI) de média frequência para a fusão da carga, composta por sucata e ferroligas. Cada forno tem a capacidade de 17 toneladas. O processo de desoxidação é realizado com a adição de alumínio no fundo da panela, antes do basculamento do forno, e adição

de CaSi no jato de metal durante a transferência do metal para a panela. Utiliza-se a injeção de argônio na cavidade dos moldes antes da fundição e proteção do jato de metal com argônio no momento do vazamento.

4.2 Preparo das amostras

4.2.1 Amostras metálicas

Foram preparadas duas amostras do aço ASTM A216 grau WCC, uma desoxidada apenas com a alumínio e a outra com alumínio e CaSi. As amostras foram previamente cortadas e embutidas em baquelite. Após o embutimento, as amostras foram lixadas em papéis com carbeto de silício com granulometrias de #80, #180, #220, #320, #400, #600 e #1200, seguindo-se essa sequência e lavando-se as amostras com água entre as trocas de lixas. Em seguida, foi realizado o polimento com pasta de diamante com granulometrias de 6 μm , 3 μm e 1 μm , seguindo-se essa sequência e lavando-se as amostras com álcool etílico entre cada polimento. Para facilitar a identificação, as amostras desoxidadas com Al e com Al e CaSi foram nomeadas Amostra A e Amostra B, respectivamente.

4.2.2 Amostras de escória

As amostras de escória foram alocadas em formas de silicone e embutidas em resina epóxi, utilizando-se uma proporção em massa de duas partes de resina para uma parte de endurecedor. Aguardou-se um período de 24 horas para a cura da resina e as amostras foram desenformadas. Em seguida realizou-se o lixamento em papéis com carbeto de silício com granulometrias de #40, #80, #180, #220, #320, #400, #600 e #1200, seguindo-se essa sequência e lavando-se as amostras com água entre as trocas de lixas. Após o lixamento as amostras foram polidas com pasta de diamante numa granulometria de 6 μm . Foi escolhida uma das amostras para a realização da microscopia eletrônica de varredura.

4.3 Caracterização

4.3.1 Microscopia óptica (luz refletida)

As duas amostras metálicas foram observadas num microscópio óptico de luz refletida Olympus modelo BX60M, num aumento de 200 vezes. Foram retiradas 20 fotografias de cada amostra utilizando-se o software TSView7. Em seguida foi realizada a determinação da fração volumétrica de inclusões pelo método da contagem de pontos segundo a norma ASTM E45 - Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel[26], com uma malha de 972 pontos. Nesse método, utiliza-se uma malha de pontos que é sobreposta à micrografia. São contadas as inclusões que são interceptadas pelos pontos uma única vez. Caso uma mesma inclusão seja interceptada por dois ou mais pontos, esta é excluída da contagem. A fração volumétrica é determinada dividindo-se o número de pontos computados pelo número total de pontos da malha:

$$P_P = L_L = A_A = V_V = \frac{\text{total de interceptos}}{\text{total de ponto da grade}}$$

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente as amostras de aço ASTM A216 e de escória foram submetidas a uma etapa de limpeza no ultrassom Quimis Ultrasonic Cleaner durante 15 minutos. Na amostra de escória foi realizado em seguida o recobrimento da superfície (*sputtering*) com ouro (Au) durante uma hora e trinta minutos no aparelho Bal-Tec Balzers SCD 050 Sputter Coater. As amostras foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG Inspect F50 e marca FEI Philips, localizado no Departamento de engenharia Metalúrgica e de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP). As micrografias foram obtidas utilizando-se elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), e a análise química semiquantitativa foi realizada com o espectrômetro por dispersão de energia (EDS). Os resultados em detalhes das análises realizadas estão enunciados no ANEXO I.

4.3.3 Análises químicas

A análise da composição química das amostras de escória foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), usando-se um analisador portátil Bruker Turbo, número de série LE 2332. Já a análise da composição química das amostras metálicas foi realizada por combustão direta no aparelho Eltra CS800 – Carbon Sulfur Determination PC controlled (enxofre e carbono) e por fusão indireta de gás inerte no aparelho Eltra ONH 2000 – Oxygen Nitrogen Hydrogen Determinator PC controlled, e por espectrometria de emissão óptica (OES) num aparelho ARL Metal Analyzer (Si, Mn, P, Cr, Ni, Cu, Mo, V e Al) espectrometria de emissão óptica num aparelho ARL Metal Analyzer. Os quatro aparelhos estão localizados na Voith Hydro

4.4 Análises estatísticas

4.4.1 Regressão Linear

Para as composições químicas das amostras de aço, foram coletados dados de 40 corridas em que foi realizada a desoxidação com Al e o mesmo número de dados para a desoxidação com Al e CaSi. Foi feita uma regressão linear de variáveis múltiplas e teste de hipóteses com nível de significância de 95% (ANEXO III e IV), a fim de se verificar a relação entre o teor final de oxigênio contido no aço e os teores finais de carbono, silício, manganês e alumínio, bem como as adições de alumínio e CaSi realizadas para a desoxidação. Foi utilizado o software Microsoft Excel 2013 com o pacote de suplemento de dados para análise estatística.

4.4.2 Teste de hipóteses para duas médias

Para a Amostra A e Amostra B, após a contagem de inclusões, foi realizado um teste de hipóteses de comparação de duas médias considerando variância desconhecida (t-Student). Foi utilizado um nível de significância de 95% e a diferença entre as médias $\Delta=0$. Novamente utilizou-se o software Microsoft Excel 2013 com o pacote de suplemento de dados para análise estatística.

Nesse teste o objetivo é rejeitar a hipótese H_0 de que as amostras A e B possuem a mesma média de inclusões. Caso haja a rejeição, a hipótese H_1 aceita é de que a Amostra A possui uma média maior de inclusões do que a Amostra B. O resumo do teste está descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Resumo da estatística de teste para um teste de hipótese entre duas médias.

Hipótese H_0	Estatística de teste	Hipótese H_1	Critério de rejeição
$H_0: \mu_A - \mu_B = \Delta$ $\sigma_A^2 \neq \sigma_B^2$ desconhecidas	$t_0 = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B - \Delta}{\sqrt{S_A^2/n_A + S_B^2/n_B}}$ $\nu = \frac{\left(S_A^2/n_A + S_B^2/n_B\right)^2}{\left(\frac{S_A^2/n_A}{n_A + 1}\right)^2 + \left(\frac{S_B^2/n_B}{n_B + 1}\right)^2} - 2$	$\mu_A - \mu_B > \Delta$	$t_0 > t_{\alpha, \nu}$

4.5 Termodinâmica computacional – Thermo Calc®

Foi utilizado o software *Thermo-Calc® for Windows* (TCW®) com o banco de dados *Slag* para o cálculo dos equilíbrios e predição dos produtos de desoxidação formados.

Verificou-se as condições iniciais, com base nos dados de composição química enunciados na Tabela 6. Foi escolhida uma massa de 100 gramas como referência.

Tabela 6: Composições químicas utilizadas nos cálculos de equilíbrio com o Thermo-Calc.

Elemento	Composição
C	0,2
Si	0,6
Mn	1,2
Al	0,04
O	0,02

Os teores de Si e Mn foram escolhidos com base na especificação da norma ASTM A216 [35] e os teores de C, Al e O foram os que são objetivados pela Voith.

Após a verificação das condições iniciais, foi calculado o equilíbrio Fe-O-Al-Si-Mn-C, fixando-se a composição de C, O, Si e Mn para a obtenção do teor de Al em equilíbrio. Para o cálculo, considerou-se um teor final de 50 ppm de oxigênio dissolvido no ferro líquido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise metalográfica

As micrografias obtidas via microscopia óptica para a amostra desoxidada com alumínio (Amostra A) podem ser vistas na Figura 16. Foram encontradas algumas inclusões que estão indicadas pelas setas.

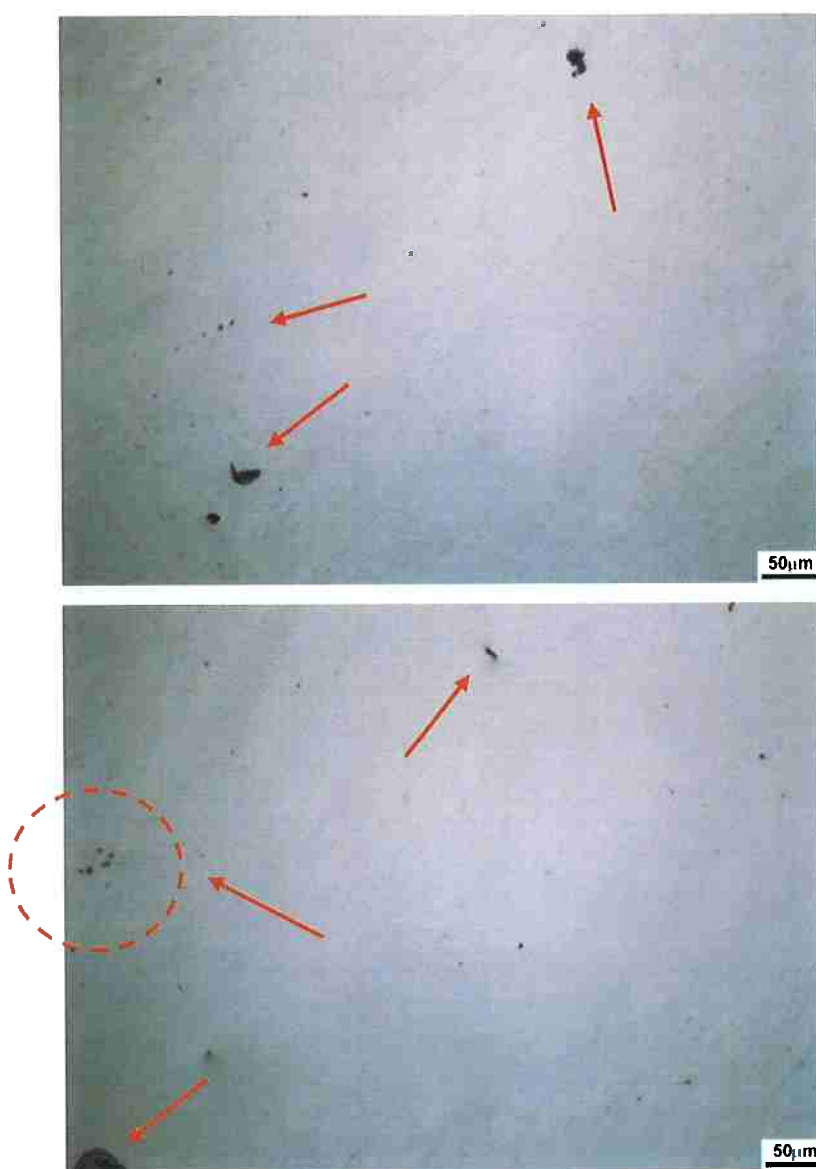


Figura 16: Micrografias do aço A216 grau WCC, Amostra A, obtidas por microscopia óptica. Aumento de 200x sem ataque.

As micrografias obtidas via microscopia óptica para a amostra desoxidada com alumínio e CaSi (Amostra B) podem ser vistas na Figura 17. Assim como no

caso da amostra desoxidada com alumínio, algumas das inclusões encontradas estão indicadas pelas setas.

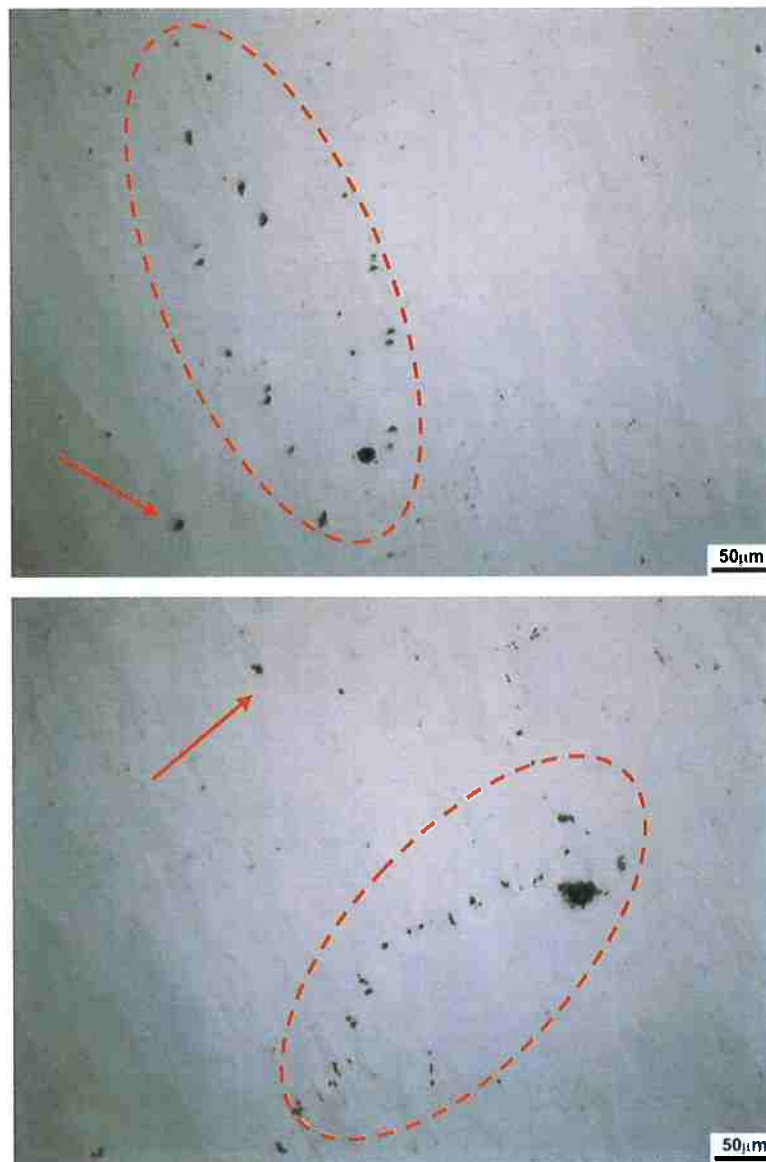


Figura 17: Micrografias do aço A216 grau WCC, Amostra B, obtidas por microscopia óptica. Aumento de 200x sem ataque.

Observa-se que na Amostra A as inclusões encontradas estão concentradas em certas regiões da imagem, enquanto que no caso da Amostra B há uma dispersão por uma maior área da micrografia. Em relação ao tamanho, as inclusões vistas na Amostra A são ligeiramente menores do que as encontradas na Amostra B.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

5.2.1 Amostras metálicas – aço ASTM A216 grau WCC

5.2.1.1 Desoxidação com Al – Amostra A

As micrografias obtidas para a amostra de aço desoxidada apenas com alumínio (Amostra A) podem ser vistas na Figura 18.

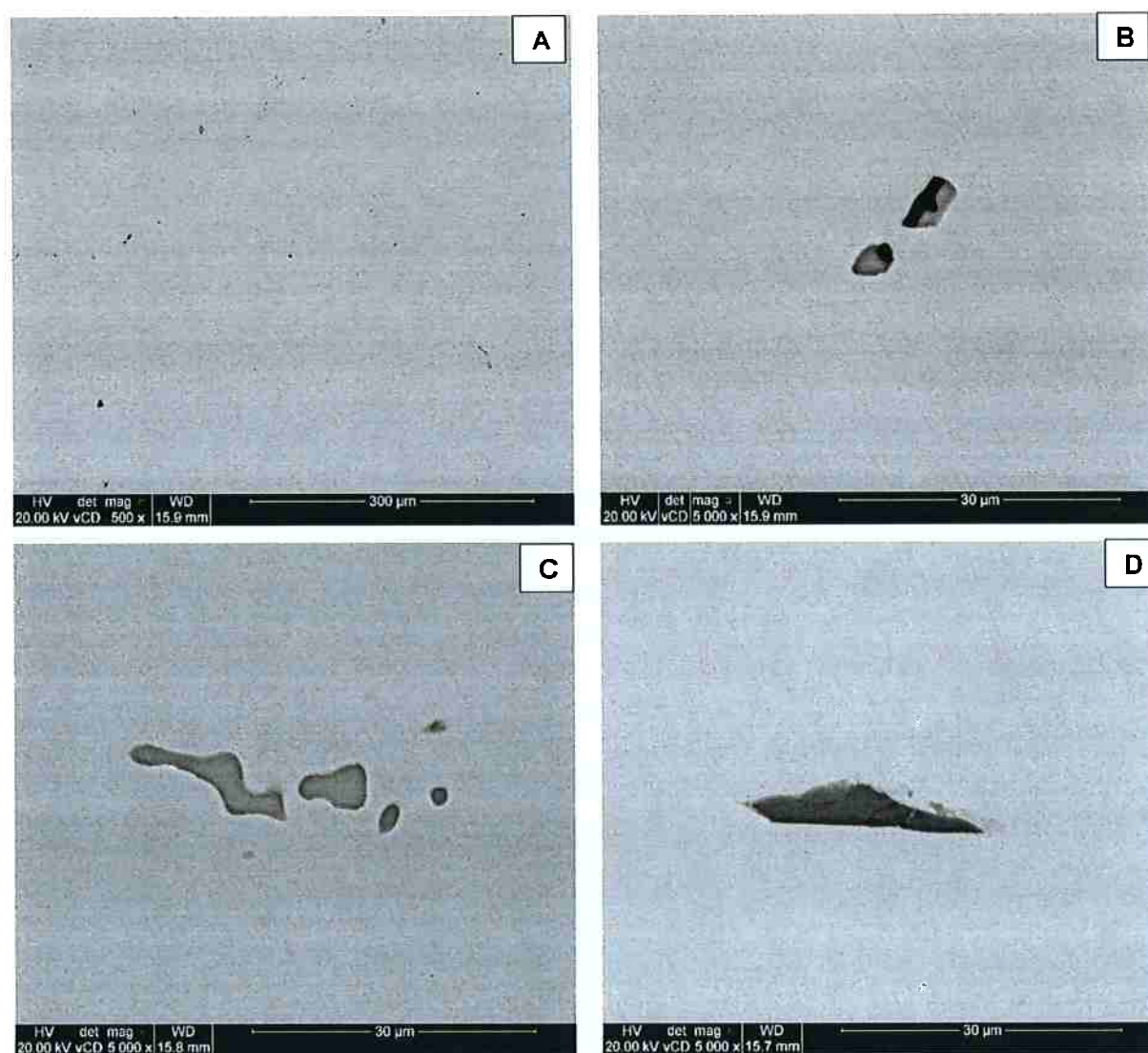


Figura 18: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE) para a amostra A.

Como a análise por BSE diferencia estruturas de acordo com sua massa atômica, foi possível identificar dois tipos de inclusões, uma mais clara e outra mais escura. Foi realizada a análise de EDS nessas inclusões para obtenção de sua

composição química. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

Os resultados do EDS mostraram que para a Amostra A as inclusões claras (Figura 18-C) correspondem a inclusões de sulfeto de manganês (MnS), enquanto que as inclusões mais escuras (Figura 18-D) correspondem a inclusões de alumina (Al_2O_3). Na Figura 18-B, há a presença de uma inclusão com uma região mais clara e outra mais escura, que também correspondem ao MnS e Al_2O_3 , respectivamente.

Também foi possível visualizar a morfologia alongada das inclusões de MnS, enquanto que a morfologia angular foi observada para as inclusões de Al_2O_3 . Na micrografia contendo os dois tipos de inclusões, observou-se que a inclusão de MnS se formou ao redor da de Al_2O_3 , o que é um indicativo de que houve a nucleação da inclusão de MnS sobre a de Al_2O_3 após o início da solidificação do aço.



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	O K	34,69	52,45
	AlK	34,12	30,58
	S K	10,31	7,78
	MnK	20,88	9,19
Ponto 2	O K	4,24	11,33
	SeL	1,54	0,83
	AlK	3,05	4,83
	S K	22,3	29,75
	MnK	38,87	30,27
	FeK	30,01	22,99
Ponto 3	SeL	0,95	0,54
	S K	32,45	45,3
	MnK	58,68	47,82
	FeK	7,91	6,34

Figura 19: Análise de EDS correspondente à Figura 19-B. Foram analisados três pontos da inclusão



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	O K	1,25	3,33
	SeL	1,09	0,59
	S K	36,19	48,25
	MnK	61,47	47,83
Ponto 2	O	1,43	3,83
	SeL	1,72	0,93
	S	35,43	47,34
	MnK	61,42	47,89

Figura 20: Análise de EDS correspondente à Figura 19-C. Foram analisados dois pontos da inclusão.



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	O K	43,31	56,72
	AlK	54,81	42,57
	FeK	1,88	0,71

Figura 21: Análise de EDS correspondente à Figura 19-D. Foi analisado um ponto da inclusão.

5.2.1.2 Desoxidação com Al e adição de CaSi – Amostra B

As micrografias obtidas para a amostra de aço desoxidada apenas com alumínio e cálcio silício (Amostra B) podem ser vistas na Figura 22.

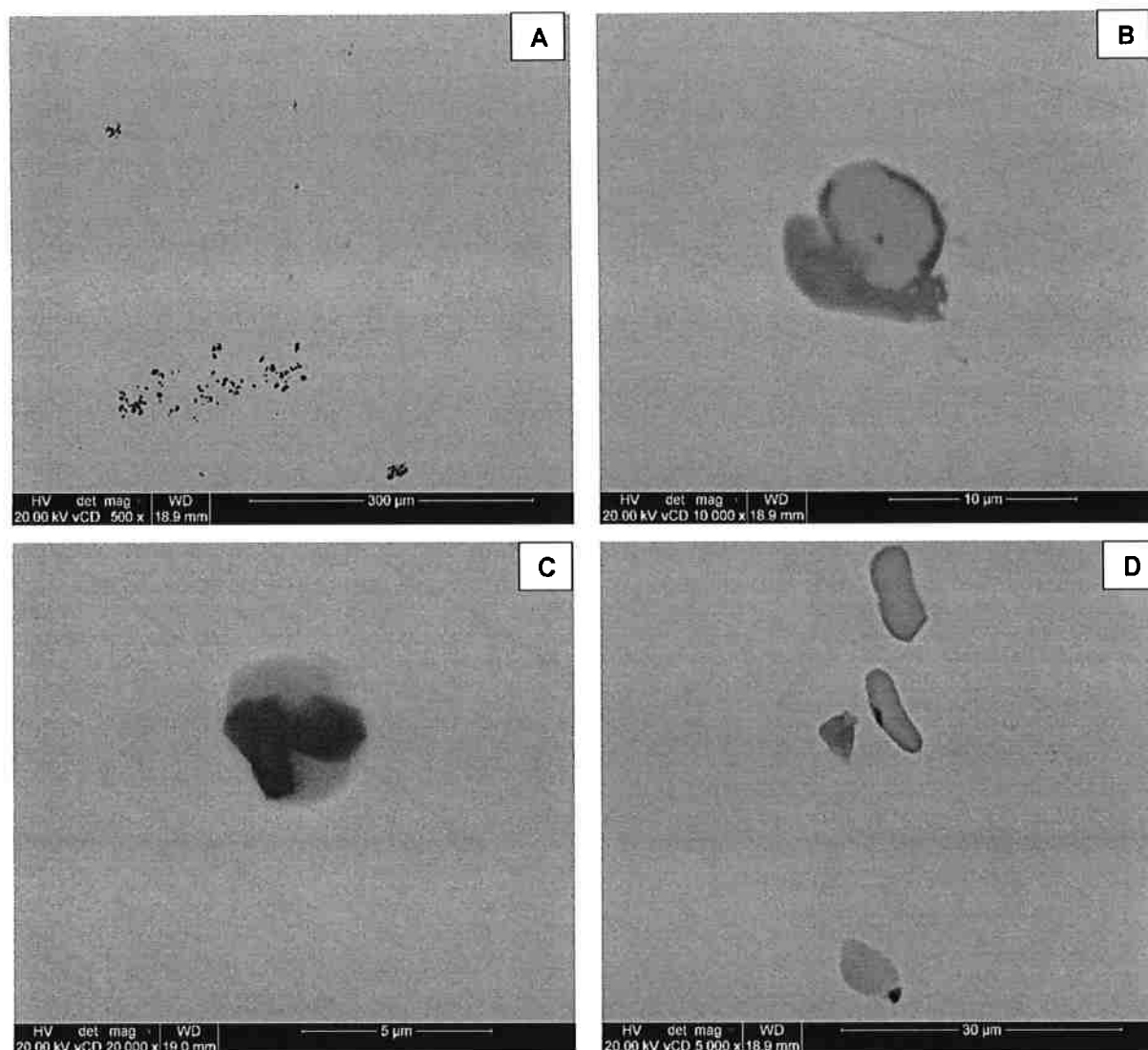


Figura 22: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE) para a amostra B.

Assim como no caso da Amostra A, foram identificados dois tipos de inclusões (clara e escura), realizando-se o EDS para a averiguação de sua composição química.

Os resultados obtidos foram um pouco distintos dos da Amostra A. Na Figura 22-B, a região mais escura da inclusão é composta basicamente por óxido de ferro (FeO), enquanto que a região mais clara continua a ser formada por MnS (Figura 23). Já na Figura 24, que equivale a um maior aumento da Figura 22-A, a

região escura novamente corresponde à alumina (Al_2O_3), enquanto que a região clara é formada por MnS. Na Figura 25, a composição das inclusões foi similar à da Figura 23, ou seja, FeO para a região escura e MnO para a região clara. Assim como no caso da Amostra A, observou-se que a inclusão de MnS localiza-se ao redor da inclusão de óxido (Figura 22-C). Entretanto, na Figura 22-B ocorreu o contrário (FeO ao redor de MnS).



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Figura 23, ponto 1	C	3,62	8,83
	O	30,47	55,8
	SiK	0,47	0,49
	S	1,25	1,14
	MnK	6,95	3,7
	FeK	57,24	30,03
Figura 23, ponto 2	O	1,57	4,15
	SeL	0,72	0,38
	S	36,9	48,66
	MnK	60,81	46,8

Figura 23: Análise de EDS correspondente à Figura 22-B. Foram analisados dois pontos da inclusão.



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	O K	16,73	32,5
	AlK	17,87	20,59
	S K	24,54	23,79
	MnK	40,86	23,12
Ponto 2	O K	45,25	58,22
	AlK	54,75	41,78
Ponto 3	O	45,57	58,54
	AlK	54,43	41,46

Figura 24: Análise de EDS correspondente à Figura 22-A. Foram analisados três pontos da inclusão.

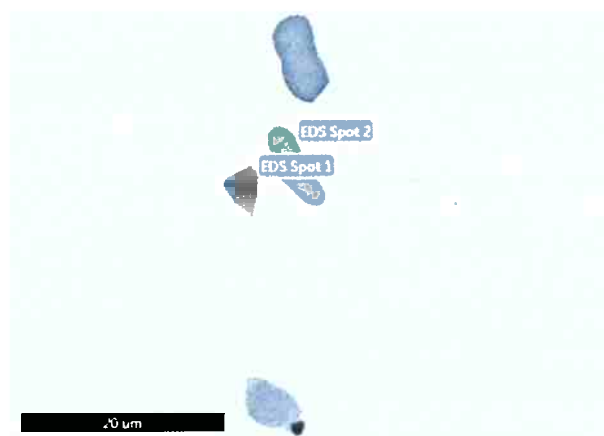


Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	O K	2,98	7,44
	MnL	31,82	23,13
	SeL	1,1	0,56
	S K	43,42	54,08
	FeK	20,67	14,78
Ponto 2	C K	4,33	11,9
	O K	19,71	40,64
	NaK	2,27	3,25
	SiK	0,53	0,63
	S K	0,71	0,73
	CrK	0,5	0,32
	MnK	5,05	3,03
	FeK	66,89	39,51

Figura 25: Análise de EDS correspondente à Figura 23-D. Foram analisados dois pontos da inclusão.

5.2.2 Amostra de escória

As micrografias obtidas para a amostra de escória por meio de microscopia eletrônica de varredura podem ser vistas na Figura 26.

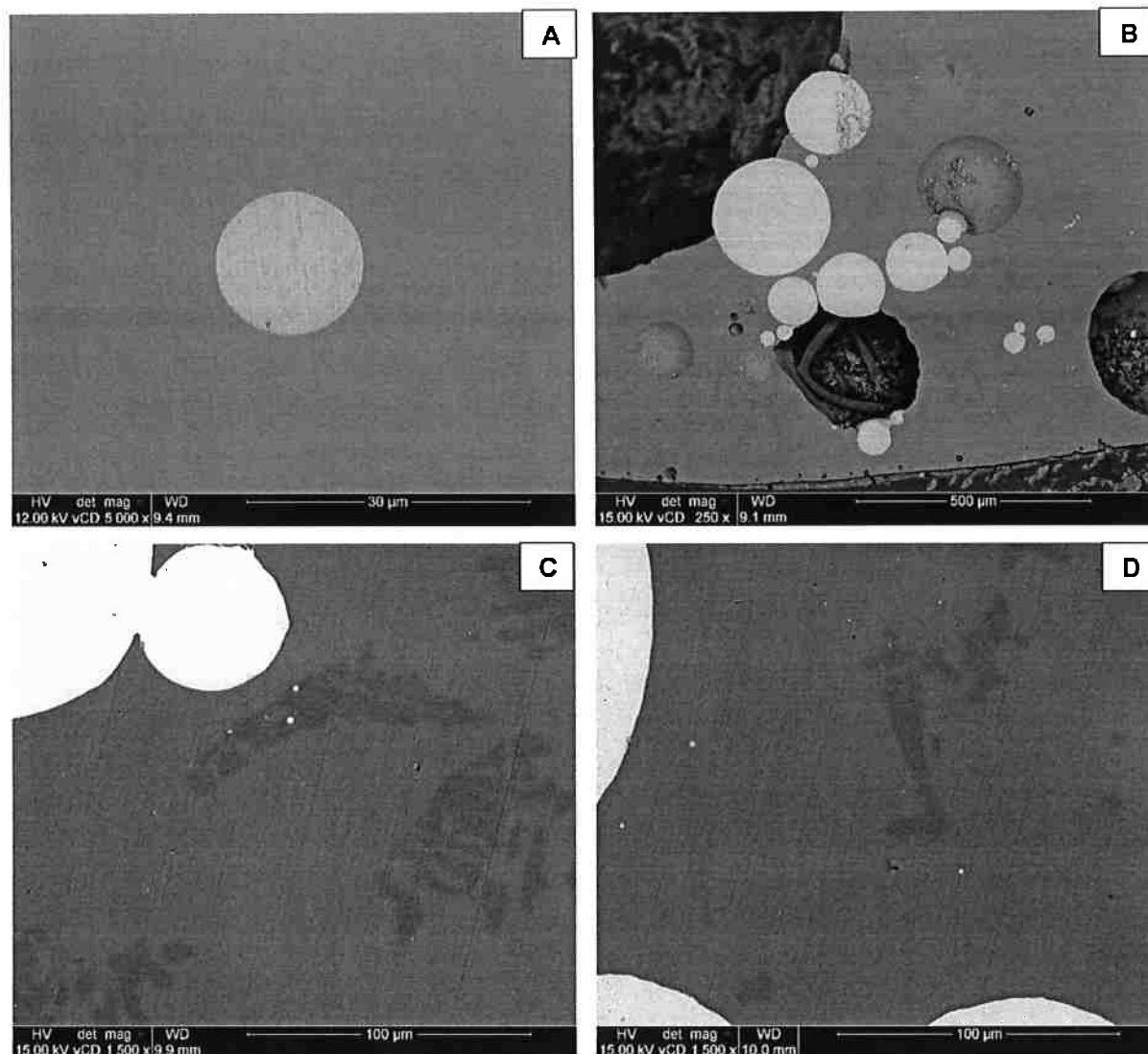


Figura 26: Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (BSE em A e B; SE em C e D) para a amostra de escória.

Foi realizada a análise de EDS para as regiões encontradas nas micrografias. As regiões esféricas e mais claras são formadas por gotículas de aço que ficaram aprisionadas na escória, enquanto que a região cinza corresponde à escória. Foram identificadas duas fases distintas na escória, sendo que por meio do EDS verificou-se que a fase dendrítica e mais escura é rica em Al_2O_3 e MnO , enquanto que a fase mais clara tem a presença de SiO_2 , além de Al_2O_3 e MnO .

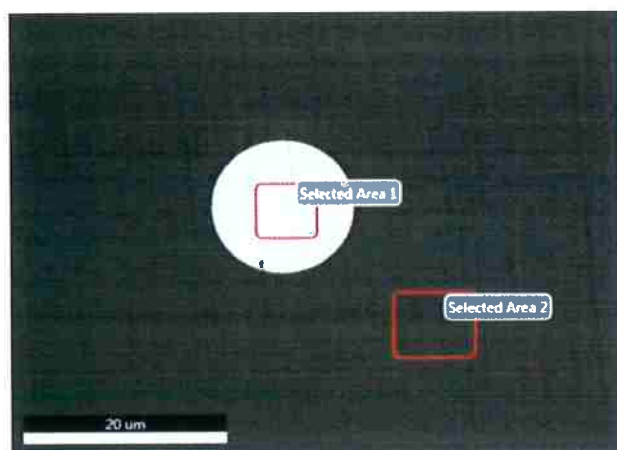


Figura	Elemento	% massa	% atômica
Área 1	C K	6,12	23,16
	SiK	0,47	0,76
	MnK	1,07	0,88
	FeK	92,34	75,19
Área 2	C K	3,85	7,76
	O K	30,44	46,14
	MgK	1,88	1,88
	AlK	17,2	15,46
	SiK	18,07	15,6
	CaK	3,41	2,06
	MnK	23,49	10,37
	FeK	1,66	0,72

Figura 27 Análise de EDS correspondente à Figura 26-A. Foram analisados dois pontos da inclusão



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Ponto 1	C K	4,66	9,06
	O K	29,34	42,8
	MgK	7,26	6,97
	AlK	36,69	31,74
	CrK	2,58	1,16
	MnK	19,47	8,27
Ponto 2	C K	4,63	9,47
	O K	33,44	51,34
	MgK	6,55	6,62
	BrL	16,7	5,13
	AlK	21,84	19,88
	CrK	0,95	0,45
Ponto 3	MnK	15,89	7,1
	C K	3,79	7,51
	O K	32,38	48,16
	MgK	1,74	1,7
	AlK	14,27	12,59
	SiK	20,85	17,66
Ponto 4	CaK	4,24	2,52
	MnK	22,74	9,85
	C K	3,91	15,38
	O K	1,58	4,65
	FeK	94,52	79,97

Figura 28: Análise de EDS correspondente à Figura 26-C. Foram analisados quatro pontos da inclusão.



Figura	Elemento	% massa	% atômica
Figura 29, ponto 1	C K	6,44	12,11
	O K	30,37	42,85
	MgK	6,35	5,9
	AlK	35,48	29,68
	SiK	1,67	1,34
	CrK	1,68	0,73
	MnK	18,02	7,4
Figura 29, ponto 2	C K	6,04	11,33
	O K	30,51	42,93
	MgK	6,72	6,22
	AlK	36,58	30,52
	SiK	1,85	1,48
	CrK	1,09	0,47
	MnK	17,2	7,05
Figura 29, ponto 3	C K	5,61	10,94
	O K	31,77	46,55
	MgK	1,64	1,58
	AlK	15,01	13,04
	SiK	18,71	15,62
	CaK	4,09	2,39
	MnK	23,18	9,89

Figura 29: Análise de EDS correspondente à Figura 26-D. Foram analisados três pontos da inclusão

5.3 Contagem de inclusões por fração de pontos

A contagem de inclusões foi realizada em micrografias de 200 vezes, com o uso de uma rede de 972 pontos. Os resultados do teste de hipótese para $\alpha=0,05$ podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados do teste de hipóteses para a Amostra A e Amostra B.

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes	Amostra A	Amostra B
Média	0,002366255	0,000723938
Variância	3,24218E-06	2,81965E-07
Observações	20	20
Hipótese da diferença de média	0	
gl	22	
Stat t	3,912417771	
P(T<=t) uni-caudal	0,000373276	
t crítico uni-caudal	1,717144374	
P(T<=t) bi-caudal	0,000746551	
t crítico bi-caudal	2,073873068	

Como discutido nos Materiais e Métodos (página 28), se $t_0 > t_{\alpha, \nu}$, então rejeitamos a hipótese H_0 (a amostra A e a amostra B possuem mesma média de inclusões). De acordo com resultados, de fato $t_0 > t_{\alpha, \nu}$ ($Stat\ t > t\ crítico\ bicaudal$). Além disso, tem-se que $P(T \leq t) < \alpha$.

Dessa forma, rejeitou-se H_0 e a amostra A possui uma média maior de inclusões do que a Amostra B, ou seja, a desoxidação com Al e CaSi proporcionou uma média menor de inclusões no aço em relação à amostra desoxidada somente com Al.

5.4 Composição química

5.4.1 Composição da escória - FRX

Os resultados obtidos para a análise de FRX da amostra de escória estão enunciados na Tabela 8:

Tabela 8: Resultados obtidos para a análise de FRX da amostra de escória.

Composto	Concentração
Al_2O_3	24,1
CaO	4,33
CeO_2	0,25
Cr_2O_3	0,39
Fe_2O_3	1,93
MgO	0,64
MnO	24,9
SiO_2	29,3
TiO_2	0,42
ZrO_2	0,07
TOTAL	86,42

A fim de se estimar as fases formadas num diagrama ternário, os óxidos foram distribuídos de acordo com os respectivos números de oxidação entre os óxidos de maior porcentagem em massa, MnO (CaO , MgO), Al_2O_3 (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) e SiO_2 (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2). Como os valores não totalizaram 100%, foi realizada também uma interpolação dos valores:

Tabela 9: Resultados ajustados da análise de FRX da amostra de escória.

Composto	Concentração	Concentração ajust.
Al_2O_3	24,49	28,39
SiO_2	29,97	34,74
MnO	31,8	36,87
TOTAL	86,26	100

Utilizando-se a superfície *liquidus* do diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - MnO - SiO_2 , as fases obtidas e a sequência de solidificação podem ser vistas na Figura 30.

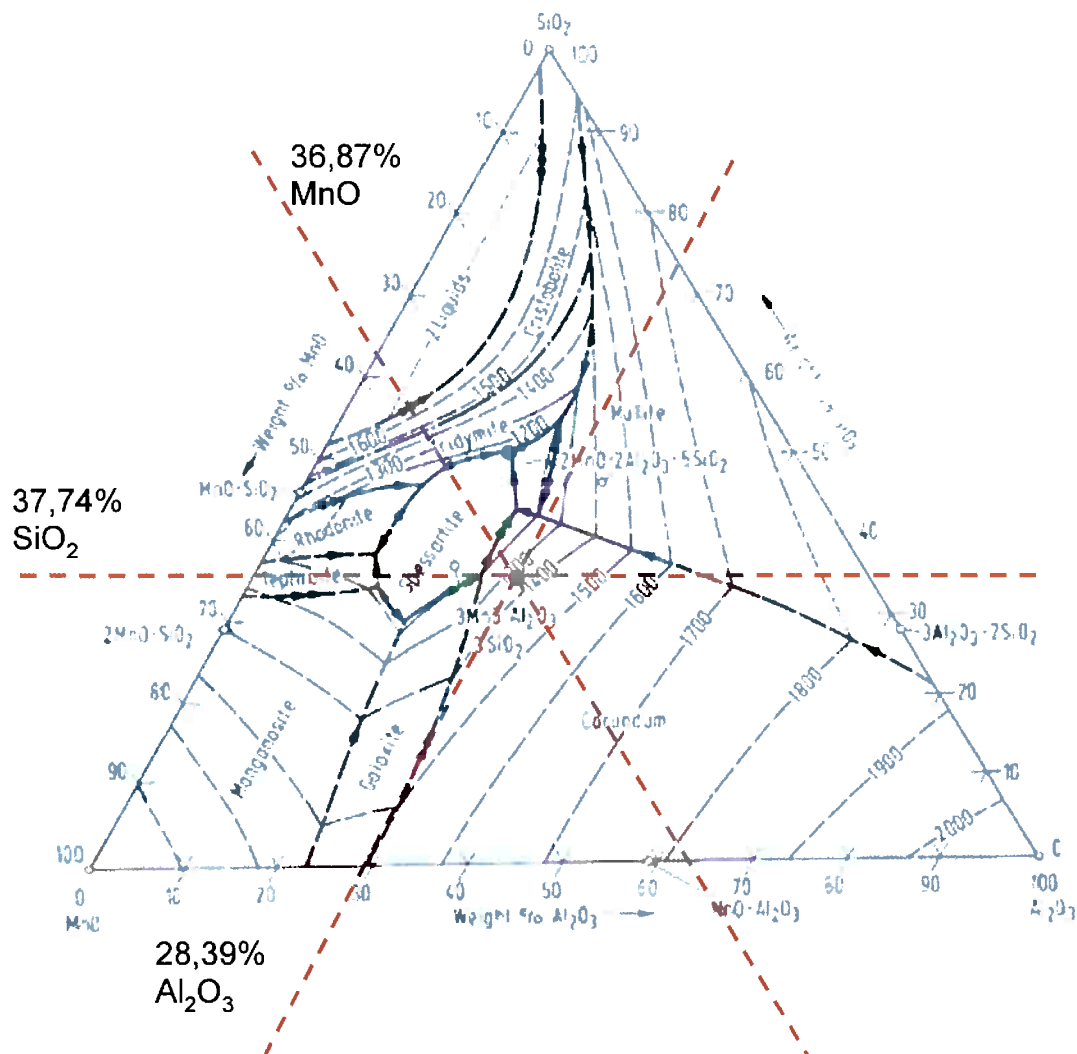


Figura 30: Superfície *liquidus* do diagrama ternário Al_2O_3 - MnO - SiO_2 . A composição da escória está indicada pelo ponto verde, enquanto que a composição final após a solidificação está no eutético tridimita-espessartita- $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, indicado em azul. [17]

De acordo com a superfície e com os dados ajustados, a primeira fase a se formar é o corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A solidificação se inicia por volta das 1300°C , sendo que o eutético é composto por espessartita ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), tridimita (SiO_2) e $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

5.4.2 Composição do aço – Regressão

Os resultados obtidos para a estatística de regressão da Amostra A e Amostra B estão sumarizados na Tabela 10 e Tabela 11, respectivamente.

Tabela 10: Resultados da estatística de regressão para a Amostra A.

<i>Estatística de regressão – Amostra A</i>	
R múltiplo	0,458883068
R-Quadrado	0,21057367
R-quadrado ajustado	0,094481563
Erro padrão	0,004484017
Observações	40

Tabela 11: Resultados da estatística de regressão para a Amostra B.

<i>Estatística de regressão – Amostra B</i>	
R múltiplo	0,714007935
R-Quadrado	0,509807331
R-quadrado ajustado	0,420681391
Erro padrão	0,003469205
Observações	40

Foi encontrado um maior R^2 da regressão para a Amostra B. Os resultados dos testes de hipóteses podem ser vistos na Tabela 12 e Tabela 13

Tabela 12: Resultados do teste de hipóteses aplicado à regressão da Amostra A.

	Coef.	Erro padrão	Stat t	valor- P	95% inf.	95% sup.	Inf. 95,0%	Sup. 95,0%
Interseção	0,0245	0,0238	1,0297	0,3104	-0,0239	0,0729	-0,0239	0,0729
C	-0,0232	0,0749	-0,3093	0,7590	-0,1754	0,1290	-0,1754	0,1290
Si	-0,0021	0,0266	-0,0788	0,9377	-0,0562	0,0520	-0,0562	0,0520
Mn	-0,0036	0,0149	-0,2440	0,8087	-0,0339	0,0266	-0,0339	0,0266
Al	-0,2240	0,0910	-2,4605	0,0191	-0,4090	-0,0390	-0,4090	-0,0390
Al ad.	0,0206	0,0263	0,7840	0,4385	-0,0329	0,0741	-0,0329	0,0741

Tabela 13: Resultados do teste de hipóteses aplicado à regressão da Amostra B.

	<i>Coef.</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inf.</i>	<i>95% sup.</i>	<i>Inf. 95,0%</i>	<i>Sup. 95,0%</i>
Interseção	0,0202	0,0132	1,5275	0,1362	-0,0067	0,0472	-0,0067	0,0472
C	-0,0185	0,0414	-0,4472	0,6576	-0,1028	0,0658	-0,1028	0,0658
Si	0,0174	0,0104	1,6757	0,1033	-0,0037	0,0384	-0,0037	0,0384
Mn	-0,0035	0,0056	-0,6139	0,5435	-0,0149	0,0080	-0,0149	0,0080
Al	-0,1990	0,0444	-4,4859	0,0001	-0,2893	-0,1088	-0,2893	-0,1088
Al ad.	-0,0121	0,0345	-0,3497	0,7288	-0,0823	0,0582	-0,0823	0,0582
CaSi ad.	-0,0026	0,0062	-0,4132	0,6822	-0,0152	0,0101	-0,0152	0,0101

Em ambos os casos o valor P encontrado foi menor ou igual ao nível de significância utilizado (95%) para todos os coeficientes da equação, ou seja, é rejeitada a hipótese H_0 de que todos os coeficientes da regressão são iguais a zero. Assim, a regressão é considerada válida e as equações de regressão são dadas por:

$$\text{Amostra A: } \%O = 0,0245 - 0,0232\%C - 0,0021\%Si - 0,0036\%Mn - 0,224\%Al + 0,0206\%Al_{ad}. \quad (23)$$

$$\text{Amostra B: } \%O = 0,0202 - 0,0185\%C + 0,0174\%Si - 0,0035\%Mn - 0,199\%Al - 0,0121\%Al_{ad}. - 0,0026\%CaSi_{ad}. \quad (24)$$

5.5 Cálculos de equilíbrio

Utilizando-se o software Thermo-Calc® foram verificadas as condições iniciais (Tabela 6). Constatou-se que, nessas condições, não há equilíbrio (Figura 31). Consequentemente, há a precipitação de Al_2O_3 , sendo que não houve a precipitação de nenhum outro composto além do Al_2O_3 . Por esse motivo realizou-se apenas o cálculo do equilíbrio com o alumínio (Figura 32), obtendo-se um resultado de 11,1 ppm de alumínio em equilíbrio com o oxigênio, ou 0,0011 gramas considerando-se um sistema de 100 g. Além disso, a massa de Al_2O_3 precipitada é de 0,0318 gramas. Como a alumina possui cerca de 52% de Al em massa, tem-se que a massa de alumínio consumida para precipitar Al_2O_3 é de 0,01654 gramas. Portanto, a quantidade total de Al a ser adicionado no banho será de 0,017636 gramas em 100 gramas iniciais. Em termos de toneladas de aço, o valor de alumínio que deverá ser adicionado é de 176,4 gramas de alumínio por tonelada de aço (0,176%).

Nos cálculos realizados com base nos dados da literatura [36], o valor obtido para o mesmo equilíbrio foi de 5,23 ppm. Somando-se ao balanço de massa, são necessários 174 gramas de alumínio por tonelada de aço para a realização da desoxidação (0,174%) (ANEXO II).

```
Database: SLAG

Conditions:
T=1873.15, P=100000, W(AL)=4E-4, B=100, W(C)=2E-3, W(MN)=1.2E-2, W(O)=2E-4,
W(SI)=6E-3
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.81631E+00, Mass 1.00000E+02
Total Gibbs energy -2.14217E+05, Enthalpy 1.33534E+05, Volume 0.00000E+00

Component Moles      W-Fraction Activity  Potential  Ref.State
AL      1.4825E-03  4.0000E-04  7.8750E-09  -2.9101E+05  SER
C       1.6651E-02  2.0000E-03  5.7170E-04  -1.1629E+05  SER
FE      1.7537E+00  9.7940E-01  6.2017E-04  -1.1502E+05  SER
MN      2.1843E-02  1.2000E-02  4.8110E-06  -1.9038E+05  SER
O       1.2501E-03  2.0000E-04  1.1450E-13  -4.6409E+05  SER
SI      2.1364E-02  6.0000E-03  9.7220E-08  -2.5229E+05  SER

FE_LIQUID#1          STATUS ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.8143E+00, Mass 9.9959E+01
Mass fractions:
AL 1.84801E-04      FE 9.79799E-01      O 8.53317E-06
C 2.00081E-03      MN 1.20049E-02      SI 6.00244E-03

AL2O3#1              STATUS ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.9946E-03, Mass 4.0674E-02
Mass fractions:
AL 5.29261E-01      FE 0.00000E+00      O 4.70739E-01
C 0.00000E+00      MN 0.00000E+00      SI 0.00000E+00
```

Figura 31: Tela das condições iniciais calculadas pelo Thermo-Calc®.

```
Output from POLY-3

Database: SLAG

Conditions:
T=1873.15, P=100000, B=100, W(C)=2E-3, W(MN)=1.2E-2, W(O)=2E-4, W(SI)=6E-3,
W(FE_LIQUID.O)=5E-5
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1873K (1600C, 2912F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.81589E+00, Mass 1.00000E+02
Total Gibbs energy -2.14012E+05, Enthalpy 1.33667E+05, Volume 0.00000E+00

Component Moles      W-Fraction Activity  Potential  Ref.State
AL      6.6614E-04  1.7974E-04  4.3204E-10  -3.3582E+05  SER
C       1.6651E-02  2.0000E-03  5.6921E-04  -1.1636E+05  SER
FE      1.7541E+00  9.7962E-01  6.2039E-04  -1.1502E+05  SER
MN      2.1843E-02  1.2000E-02  4.8924E-06  -1.9044E+05  SER
O       1.2501E-03  2.0000E-04  7.7955E-13  -4.3421E+05  SER
SI      2.1364E-02  6.0000E-03  9.1797E-08  -2.5236E+05  SER

FE_LIQUID#1          STATUS ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.8143E+00, Mass 9.9968E+01
Mass fractions:
AL 1.10768E-05      FE 9.79933E-01      O 5.00000E-05
C 2.00084E-03      MN 1.20038E-02      SI 6.00191E-03

AL2O3#1              STATUS ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 1.5628E-03, Mass 3.1868E-02
Mass fractions:
AL 5.29261E-01      FE 0.00000E+00      O 4.70739E-01
C 0.00000E+00      MN 0.00000E+00      SI 0.00000E+00
```

Figura 32: Tela com as composições de equilíbrio calculadas pelo Thermo-Calc®.

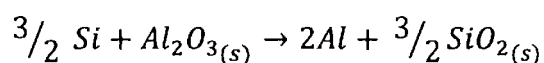
5.6 Discussão dos resultados

Por meio da análise metalográfica, foi possível estimar a fração de inclusões por contagem de pontos nas amostras A e B. Com os resultados do teste de hipóteses, verificou-se que a Amostra B, ou seja, a desoxidada com Al e CaSi, apresentou um valor médio de inclusões menor do que o da amostra A. Esse resultado era o esperado, uma vez que a função do CaSi é justamente modificar as inclusões e facilitar sua remoção do aço. Entretanto, a análise de contagem de pontos elimina algumas das inclusões maiores, o que pode alterar os resultados obtidos.

Da análise das regressões realizadas para as duas amostras, observou-se que a Amostra B apresenta um melhor ajuste linear das composições. Este é um indício de que houve um maior controle de processo no caso da desoxidação com Al e CaSi. Apesar de ter sido utilizada uma variável a menos na regressão múltipla para a Amostra A, os resultados encontrados para a amostra B retirando-se o CaSi da regressão não se alteraram ($R^2=0,507$).

Na análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar a composição das inclusões presentes no aço. Foram encontradas inclusões de Al_2O_3 , MnS e FeO nas micrografias. As inclusões de Al_2O_3 são provenientes do processo de desoxidação e, possivelmente devido a seu tamanho, não foram incorporadas pela escória. A presença de inclusões de MnS indica que não se formaram inclusões de FeS, o que é um resultado favorável, visto que a presença de inclusões de FeS no aço é pior do que as de MnS em termos de propriedades mecânicas. Já as inclusões de FeO provavelmente resultam da oxidação da amostra na interface entre as inclusões de MnS e o aço, devido ao aprisionamento de água durante o processo de preparação das amostras.

Com os cálculos realizados no Thermo-Calc® (TCW®) constatou-se que, para os teores de carbono, silício, alumínio e manganês utilizados, somente o alumínio participa do equilíbrio. Calculando-se o ΔG° a 1600°C (1873K) para a reação



o valor obtido é de $\Delta G^\circ = 6,1 \cdot 10^5 \text{ cal}$, ou seja, a formação de SiO_2 realmente não é possível nas condições estudadas. O mesmo acontece para a formação de MnO , que só é possível caso não haja Al e Si presentes no equilíbrio e o teor de oxigênio dissolvido seja da ordem de 300 ppm. Uma das dificuldades encontradas no cálculo do teor de equilíbrio do alumínio relaciona-se ao fato de que existem duas soluções possíveis para as condições estudadas, sendo uma de 0,5% de alumínio dissolvido e a outra de 5 ppm. A Figura 33 mostra a curva do teor de oxigênio em função do teor de alumínio no aço obtida para o mesmo banco de dados do TCW® utilizado nos cálculos realizados; nota-se a existência das duas soluções citadas.

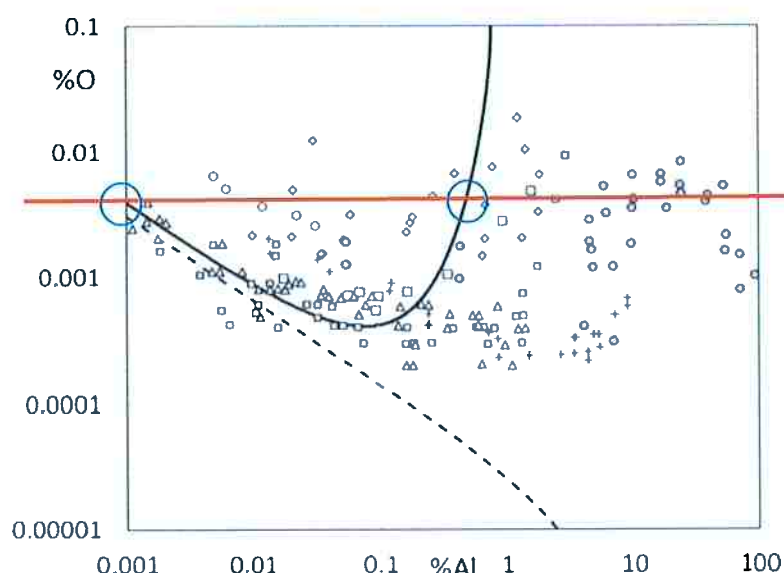


Figura 33: Curva da porcentagem de alumínio em função da porcentagem de oxigênio no aço em equilíbrio com Al_2O_3 . [37]

Na escória analisada, observou-se a presença de Al_2O_3 , MnO e SiO_2 . Com os cálculos termodinâmicos, verificou-se que nas condições do processo não é possível a formação de MnO e SiO_2 . Como o aço é preparado em fornos de indução, a escória é aquecida pelo aço e não pelo forno em si. Dessa forma, a temperatura da escória é menor do que a do aço e os dois componentes não podem estar em equilíbrio. O MnO e SiO_2 encontrados provavelmente resultam da oxidação do Mn eletrolítico e FeSi utilizados para os acertos de composição realizados e o Al_2O_3 dos produtos de desoxidação. Acredita-se que as fases

presentes sejam corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nas dendritas e espessartita ($3\text{MnO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$), tridimita (SiO_2) e $2\text{MnO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ no eutético.

Os resultados obtidos com a termodinâmica computacional foram compatíveis com os cálculos de equilíbrio realizados com base na literatura consultada. A porcentagem média utilizada pela Voith na Amostra A é de 0,27% de alumínio adicionado, o que implica numa diferença de 0,1% de alumínio em relação aos resultados obtidos por meio dos cálculos (0,174%). Considerando-se que uma tonelada de alumínio custa USD 1474, 89 [38], a diferença de 0,1% na adição de alumínio resulta em um custo adicional de USD 1,47, ou de R\$ 5,50 por tonelada de aço produzida. Já no caso da Amostra B, é adicionada uma quantidade inferior (0,11% à calculada pelo equilíbrio químico (0,17%). Apesar de a adição de alumínio ser menor, ainda há um baixo rendimento do Mn, que compõe cerca de 30% da composição da escória na forma de MnO.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram comparadas amostras de aço A216 grau WCC quanto à limpeza e modificação de inclusões. As duas amostras analisadas foram desoxidadas com alumínio (Amostra A) e alumínio com adição de cálcio silício (Amostra B).

Em relação à limpeza, a Amostra B apresentou uma menor média de inclusões na do que a Amostra A, indicando que houve maior retirada de inclusões no caso com a adição do CaSi.

Comparando-se os teores do oxigênio nos dois tipos de amostra, observou-se que a Amostra B possuiu um melhor ajuste linear das variáveis. O valor de $R^2=0,509$ é considerado um bom valor de ajuste para processos industriais.

Com os cálculos de equilíbrio constatou-se que os valores obtidos por meio dos dados da literatura são compatíveis com os da termodinâmica computacional e que é adicionado menos alumínio do que o necessário no processo realizado pela Voith. A escória analisada não participa do equilíbrio, visto que não é possível a formação do SiO_2 e MnO nas condições estabelecidas.

Para trabalhos futuros, sugere-se avaliar a limpeza do aço utilizando-se métodos de análise de imagem, o estudo da influência do teor de enxofre e do processo de dessulfuração no consumo do CaSi adicionado para modificação das inclusões, a influência da agitação no processo de desoxidação e os aspectos cinéticos da formação das inclusões.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "World Steel Association - Steel facts." [Online]. Available: <https://www.worldsteel.org/Steel-facts.html>. [Accessed: 08-Nov-2015].
- [2] R. Dekkers, "Chapter 10 - Improvement of steel cleanliness," in *Non-Metallic Inclusions in Liquid Steel*, Leuven: Katholieke Universiteit Leuven, 2002, pp. 133–154.
- [3] "Total Materia - Clean Steel: Part One." [Online]. Available: <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=196>. [Accessed: 08-Nov-2015].
- [4] A. Ghosh, "Chapter 9 - Inclusions and Inclusion Modification," in *Secondary Steelmaking - Principles and Applications*, Boca Raton: CRC Press, 2001, pp. 247–262.
- [5] E. T. Turkdogan and R. J. Fruehan, "Chapter 2 - Fundamentals of Iron and Steelmaking," in *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 11^a ed., R. J. Fruehan, Ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, 1998, pp. 13–157.
- [6] R. Kiessling, "Part III - The origin and behavior of inclusions and their influence on the properties of steels," in *Non-Metallic Inclusions in Steel*, 2^a ed., London: The Metals Society, 1978, p. 118.
- [7] E. T. Turkdogan, "Chapter 9 - Steel Refining in the Ladle," in *Fundamentals of Steelmaking*, 2^a ed., London: Maney Publishing, 2010, pp. 245–296.
- [8] T. Rosenqvist, "Chapter 13 - Refining Processes," in *Principles of Extractive Metallurgy*, 2^a ed., T. Rosenqvist, M. B. Bever, M. E. Shank, C. A. Wert, and R. F. Mehl, Eds. McGraw-Hill Kogakusha, 1974, pp. 345–375.
- [9] John R. Brown, Ed., "Chapter 10 - Melting and treatment of steel for casting," in *Foseco Ferrous Foundryman's Handbook*, 11^a ed., Elsevier, 2000, pp. 121–129.
- [10] A. Ghosh, "Chapter 5 - Deoxidation of Liquid Steel," in *Secondary Steelmaking - Principles and Applications*, Boca Raton: CRC Press, 2001, pp. 105–146.
- [11] R. J. Fruehan, "Chapter 2 - Thermodynamics of Ladle Reactions," in *Ladle Metallurgy Principles and Practices*, 1^a ed., R. J. Fruehan, Ed. ISS-AIME, 1985, pp. 3–12.

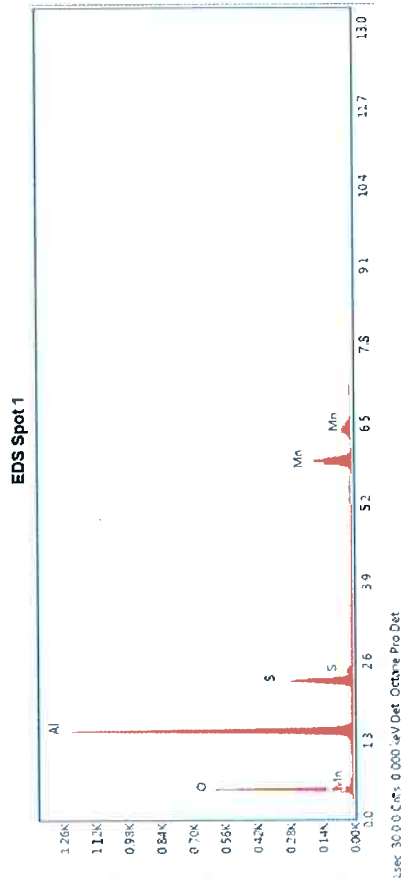
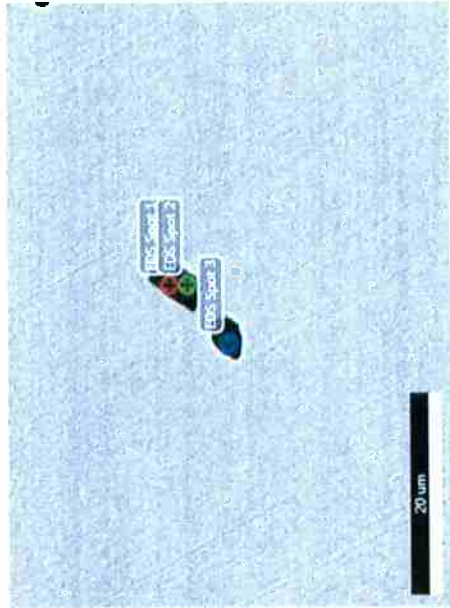
- [12] R. J. Fruehan, "Chapter 4 - Slag Retention, Deoxidation and Synthetic Slag Processes," in *Ladle Metallurgy Principles and Practices*, R. J. Fruehan, Ed. ISS-AIME, 1985, pp. 19–26.
- [13] E. T. Turkdogan and R. J. Fruehan, "Review of oxygen sensors for use in steelmaking and of deoxidation equilibria," *Can. Metall. Q.*, vol. 11, no. 2, pp. 371–384, Apr. 1972.
- [14] "Heraeus - Electro Nite: Oxygen Activity Control." [Online]. Available: http://heraeus-electro-nite.com/en/sensorsformoltenmetals/steel/oxygencontrol/oxygencontrol_1.aspx. [Accessed: 23-Nov-2015].
- [15] E. T. Turkdogan, "Chapter 6 - Equilibrium data on liquid steel-slag reactions," in *Fundamentals of Steelmaking*, The Institute of Materials, 2010, pp. 180–199.
- [16] G. J. W. Kor and P. C. Glaws, "Chapter 11 - Ladle Refining and Vacuum Degassing," in *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 11^a ed., R. J. Fruehan, Ed. Pittsburgh, PA: The AISE Steel Foundation, 1998, pp. 661–713.
- [17] M. Kowalski, P. J. Spencer, and D. Neuschütz, "Chapter 3 - Phase diagrams: Ternary oxide systems," in *Slag Atlas*, 2^a ed., V. D. E. (VDEh), Ed. Verlag Stahleisen GmbH, 1995, p. 116.
- [18] "Zirconium," *Ferroalloys & Additives Online Handbook*, 2014. [Online]. Available: <http://amg-v.com/zirconiumpage.html>. [Accessed: 19-Nov-2014].
- [19] "Cerium & Rare Earths," *Ferroalloys & Additives Online Handbook*, 2014. [Online]. Available: <http://amg-v.com/cepage.html>. [Accessed: 19-Nov-2014].
- [20] J. Senberger, J. Cech, and A. Zadera, "Influence of compound deoxidation of steel with Al, Zr, rare earth metals, and Ti on properties of heavy castings," *Arch. Foundry Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 99–104, 2012.
- [21] L. Zhang and B. G. Thomas, "State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 271–291, 2003.
- [22] M. C. Flemings, "Formation of Oxide Inclusions During Solidification," *Int. Mater. Rev.*, vol. 201–207, 1977.

- [23] Y. Payandeh and M. Soltanieh, "Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 14, no. 5, pp. 39–46, 2007.
- [24] M. Nuspl, W. Wegscheider, J. Angeli, W. Posch, and M. Mayr, "Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, no. 4, pp. 640–645, 2004.
- [25] L. Zhang and B. G. Thomas, "State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 733–761, 2006.
- [26] ASTM, "ASTM E45 - Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel." ASTM International, pp. 1–19, 2015.
- [27] L. Zhang, B. G. Thomas, X. Wang, and K. Cai, "Evaluation and Control of Steel Cleanliness - Review," in *85th Steelmaking Conference Proceedings*, 2002, pp. 431–452.
- [28] R. Kiessling and N. Lange, "Part I - Inclusions belonging to the pseudo-ternary system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and related systems," in *Non-Metallic Inclusions in Steel*, 2^a ed., London: The Metals Society, 1978, p. 104.
- [29] Minna Lind, "Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions in Steel by Calcium," Helsinki University of Technology, 2006.
- [30] M. Kowalski, P. J. Spencer, and D. Neuschütz, "Chapter 3 - Phase Diagrams: Binary oxide systems," in *Slag Atlas*, 2^a ed., V. D. E. (VDEh), Ed. Verlag Stahleisen GmbH, 1995, p. 39.
- [31] R. Kiessling and N. Lange, "Part II - Inclusions belonging to the pseudo-ternary system $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and related systems. Sulphide inclusions," in *Non-Metallic Inclusions in Steel*, 2^a ed., London: The Metals Society, 1978, p. 162.
- [32] J. C. S. Pires, "Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium," *REM - Rev. Esc. Minas*, vol. 57, no. 3, pp. 183–189, 2004.
- [33] L. Wang and C. Beckermann, "Prediction of Reoxidation Inclusion Composition in Casting of Steel," in *59th SFSA Technical and Operating Conference*, 2005, no. 4, pp. 1–50.

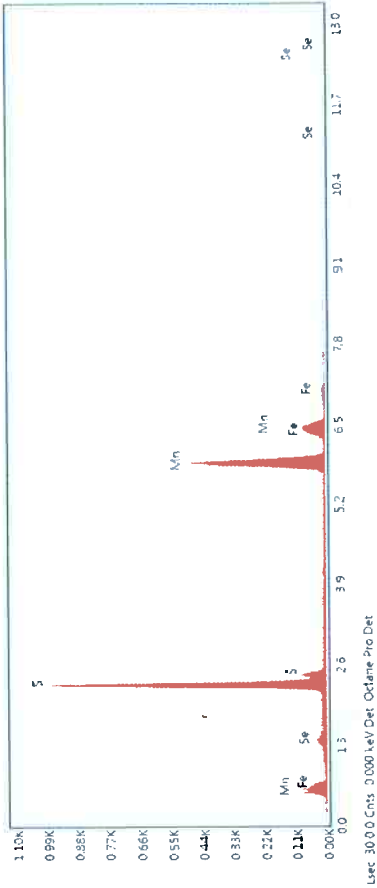
- [34] Z. Deng, M. Zhu, B. Zhong, and Y. Dai, "Effect of Basicity on Deoxidation Capability of Refining Slag," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20, no. 2, pp. 21–26, Feb. 2013.
- [35] B. Yoon, K. Heo, J. Kim, and H. Sohn, "Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition," *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 29, no. 3, pp. 215–218, 2002.
- [36] ASTM, "ASTM A216/A216M - Standard Specification for Steel Castings, Carbon, Suitable for Fusion Welding, for High-temperature Service," vol. 03, no. Reapproved. ASTM International, pp. 1–3, 1998.
- [37] H. P. O. de Oliveira, L. F. A. de Castro, and R. P. Tavares, *Dados Termodinâmicos par Metalurgistas*, 2^a ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [38] A. L. V. da C. e Silva, F. B. Neto, and R. R. De Avillez, "Liquid Iron Deoxidation by Aluminium: A Brief Review of Experimental Data and Thermodynamic Description," *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração*, vol. 12, no. 4, pp. 267–273, 2015.
- [39] "Aluminum Prices and Aluminum Price Charts." [Online]. Available: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/aluminum/>. [Accessed: 23-Nov-2015].
- [40] M. C. C. Werkema and S. Aguiar, "Capítulo 5 - Regressão Linear Múltipla," in *Análise de Regressão: Como Entender o Relacionamento Entre as Variáveis de um Processo - Volume 7*, Belo Horizonte: Fundação Cristiano Ottoni, 1996, pp. 143–204.
- [41] D. R. Gaskell, "Chapter 12 - Reactions Involving Pure Condensed Phases and a Gaseous Phase," in *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 4th ed., Taylor & Francis Books, Inc., 2003, p. 429.

ANEXO I: RESULTADOS DA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A. Amostra A



EDS Spot 3



EDS Spot 2

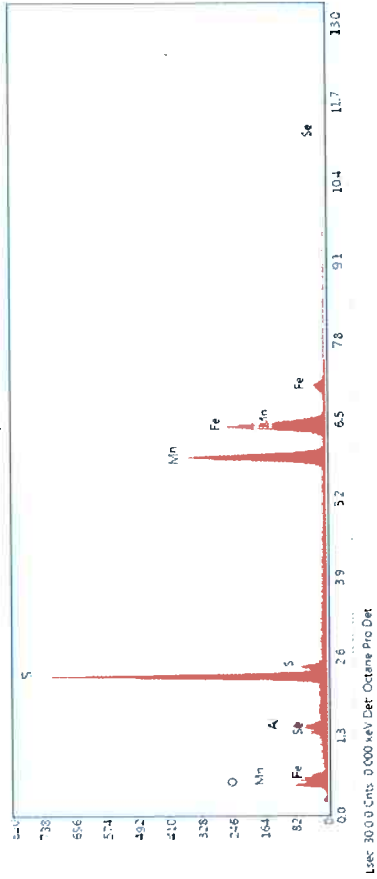


Figura I: Análise de EDS correspondente à Figura 18 B.

Tabela I: Resultados da análise de EDS da Figura 18-B (pontos 1, 2 e 3).

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	O K	34,69	52,45	201,22	8,83	0,1367	1,1028	0,9521	0,3572	1,0000
	AlK	34,12	30,58	566,62	5,71	0,2085	0,9845	0,9956	0,6178	1,0047
	S K	10,31	7,78	159,12	5,92	0,0736	0,9866	1,0161	0,7159	1,0106
	MnK	20,88	9,19	145,07	3,77	0,181	0,8372	10,592	0,9956	1,0402
Ponto 2	O K	4,24	11,33	24	14,84	0,016	1,2228	0,8877	0,308	1,0000
	SeL	1,54	0,83	9,69	30,6	0,007	0,8651	1,0888	0,5188	1,0084
	AlK	3,05	4,83	38,29	13,46	0,0138	1,0968	0,9364	0,4098	1,0075
	S K	22,3	29,75	409,81	4,74	0,1856	1,1016	0,9605	0,7435	1,0165
	MnK	38,87	30,27	306,3	3,27	0,3744	0,9411	1,0163	0,984	1,0403
Ponto 3	FeK	30,01	22,99	206,1	3,94	0,2909	0,9569	1,0208	0,984	1,0294
	SeL	0,95	0,54	5,76	45,62	0,0046	0,869	1,0885	0,5505	1,0097
	S K	32,45	45,3	563,78	4,19	0,2846	1,1065	0,9602	0,7806	1,0154
	MnK	58,68	47,82	409,53	2,97	0,5578	0,9451	1,0161	0,9784	1,0279
	FeK	7,91	6,34	48,64	12,7	0,0765	0,961	1,0206	0,9761	1,0304

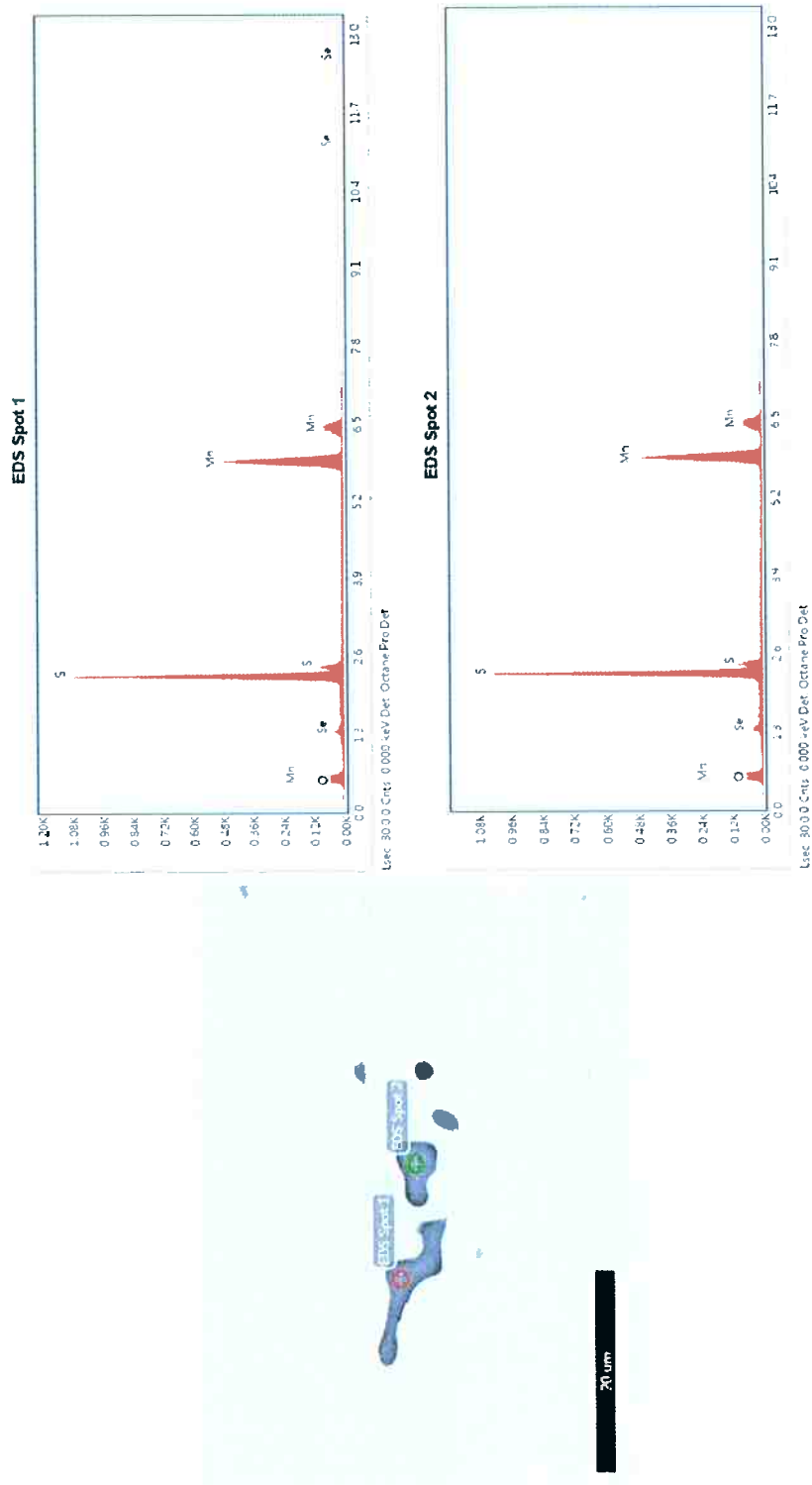


Figura II: Análise de EDS correspondente à Figura 18-C. Foram analisados dois pontos da inclusão.

Tabela II: Resultados da análise de EDS da Figura 18-C (pontos 1 e 2).

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	O K	1,25	3,33	4,93	38,18	0,0039	1,2187	0,8922	0,2563	1,0000
	SeL	1,09	0,59	6,45	43,42	0,0055	0,8620	1,0938	0,5787	1,0105
	S K	36,19	48,25	596,5	4,01	0,3207	1,0974	0,9645	0,7959	1,0144
	MnK	61,47	47,83	397,59	2,93	0,5768	0,9368	1,0195	0,9767	1,0255
Ponto 2	O	1,43	3,83	5,74	31,83	0,0045	1,2201	0,8916	0,2578	1,0000
	SeL	1,72	0,93	10,22	28,35	0,0087	0,8629	1,0931	0,5782	1,0101
	S	35,43	47,34	585,31	4,000	0,3125	1,0986	0,9640	0,7915	1,0144
	MnK	61,42	47,89	400,59	2,87	0,5772	0,9380	1,0191	0,9769	1,0256

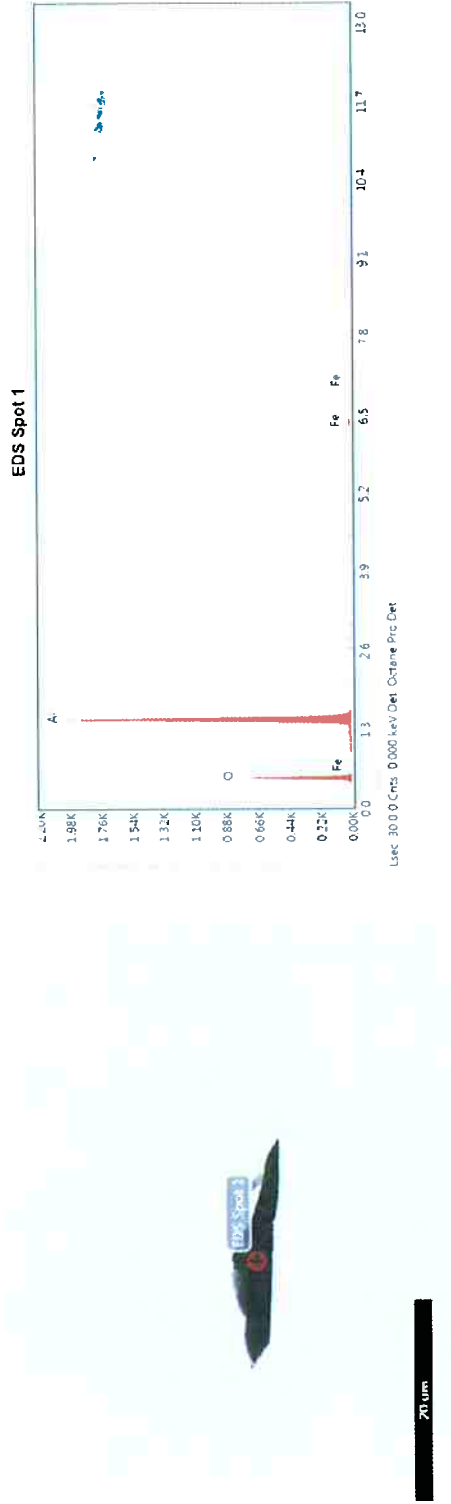


Figura III: Análise de EDS correspondente à Figura 18-D. Foi analisado um ponto da inclusão.

Tabela III: Resultados da análise de EDS da Figura 18-D.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	O K	43,31	56,72	234,92	8,34	0,1778	1	0,9744	0,3848	1,0000
	AlK	54,81	42,57	951,55	4,11	0,3902	0,9498	1,0149	0,748	1,0017
	FeK	1,88	0,71	10,61	25,01	0,017	0,8173	1,0739	1,0047	1,1031

B. Amostra B

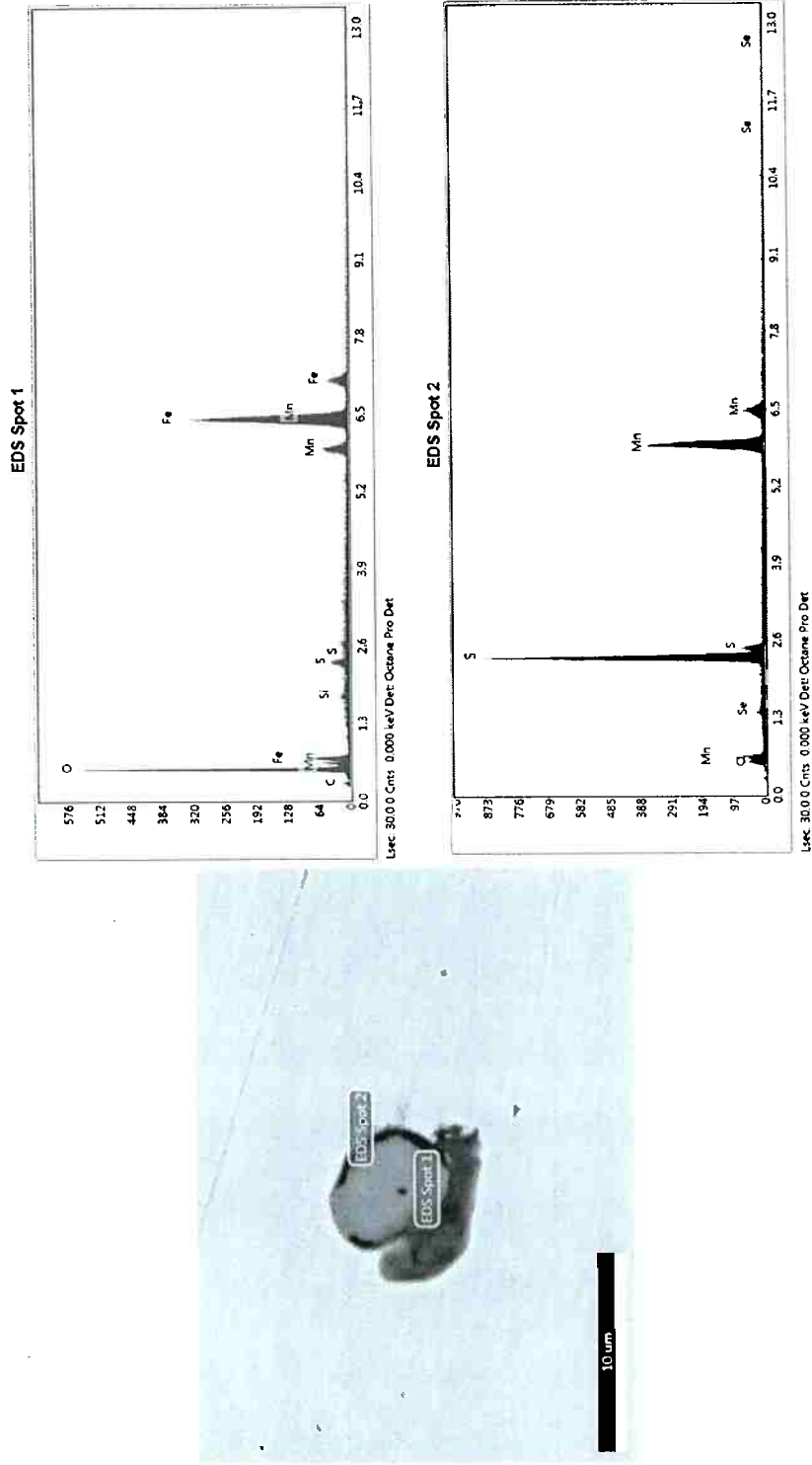


Figura IV: Análise de EDS correspondente à Figura 22-B. Foram analisados dois pontos da inclusão.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	C	3,62	8,83	4,88	21	0,0105	1,2025	0,8887	0,2410	1,0000
	O	30,47	55,8	189,13	7,52	0,1705	1,1559	0,9129	0,4842	1,0000
	SiK	0,47	0,49	5,24	56,39	0,0026	1,0595	0,9681	0,5205	1,0089
	S	1,25	1,14	16,11	25,6	0,0099	1,0396	0,9830	0,7442	1,0223
	MnK	6,95	3,7	41,41	11,75	0,0686	0,8864	1,0342	1,0052	1,1087
Ponto 2	FeK	57,24	30,03	279,04	3,16	0,5337	0,9011	1,0380	1,0066	1,0281
	O	1,57	4,15	4,87	37,24	0,0049	1,2160	0,8933	0,2548	1,0000
	SeL	0,72	0,38	3,36	62,8	0,0036	0,8600	1,0950	0,5817	1,0107
	S	36,9	48,66	481,44	4,05	0,3279	1,0948	0,9655	0,8002	1,0143
	MnK	60,81	46,8	309,66	3,13	0,5691	0,9345	1,0203	0,9765	1,0255

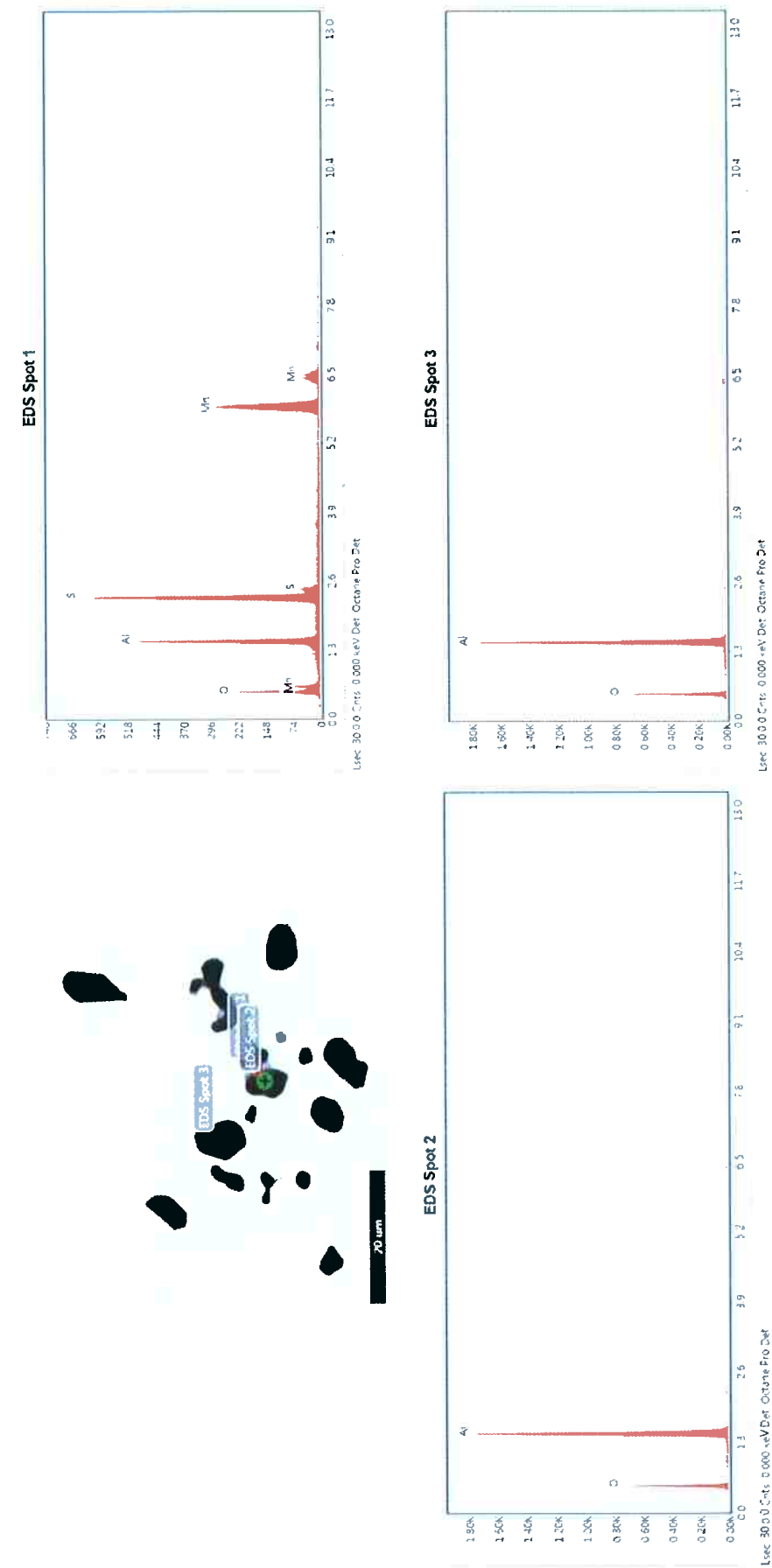


Figura V: Análise de EDS correspondente à Figura 22-A. Foram analisados três pontos da inclusão.

Tabela V: Resultados da análise de EDS da Figura 22-A.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	O K	16,73	32,5	69,76	11,04	0,0564	1,1573	0,9229	0,2912	1,0000
	AlK	17,87	20,59	228,26	7,28	0,0999	1,0357	0,9693	0,5357	1,0078
	S K	24,54	23,79	355,14	4,62	0,1954	1,0391	0,9916	0,7567	1,0127
	MnK	40,86	23,12	246,85	3,23	0,3665	0,8843	1,0408	0,9851	1,0298
Ponto 2	O K	45,25	58,22	213,32	8,36	0,1869	1,0621	0,9769	0,3888	1,0000
	AlK	54,75	41,78	830,83	4,05	0,3944	0,9456	1,0171	0,7603	1,0017
Ponto 3	O	45,57	58,54	219,89	8,32	0,1889	1,0617	0,9770	0,3904	1,0000
	AlK	54,43	41,46	840,24	4,06	0,3912	0,9452	1,0172	0,7589	1,0017

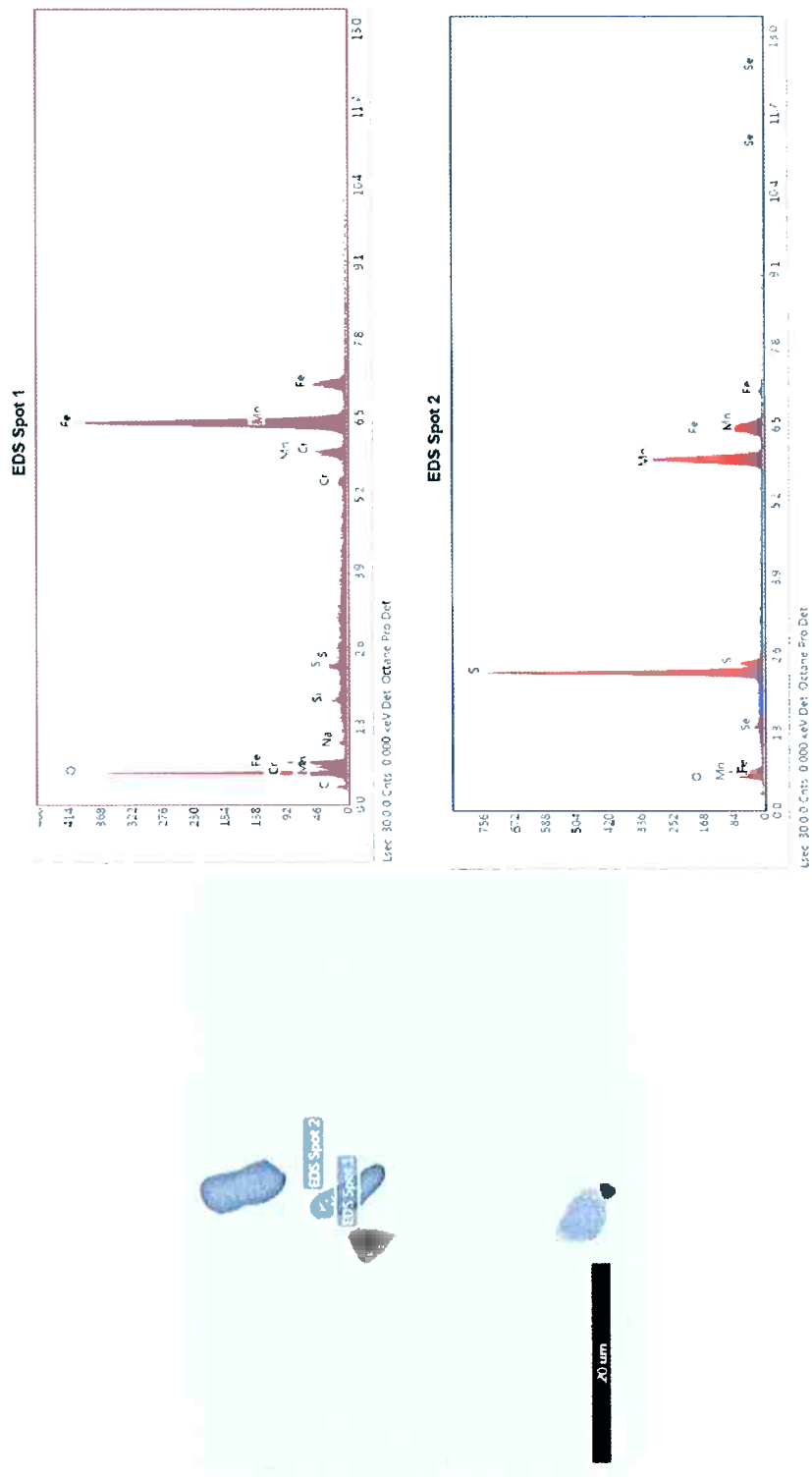


Figura VI: Análise de EDS correspondente à Figura 23-D. Foram analisados dois pontos da inclusão.

Tabela VI: Resultados da análise de EDS da Figura 22-D.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Figura 25, ponto 1	O K	2,98	7,44	6,18	29,7	0,0081	1,1955	0,8981	0,2276	1,0000
	MnL	31,82	23,13	31,23	8,99	0,1632	0,9233	1,0363	0,5569	0,9974
	SeL	1,1	0,56	4,01	60,96	0,0057	0,8453	1,1004	0,6048	1,0097
	S K	43,42	54,08	426,46	3,98	0,3811	1,0759	0,9699	0,8096	1,0074
	FeK	20,67	14,78	71,33	7,86	0,1986	0,9332	1,0280	0,9758	1,0547
	C K	4,33	11,9	6,04	19,08	0,0123	1,2293	0,8762	0,2304	1,0000
Figura 25, ponto 2	O K	19,71	40,64	123,33	8,5	0,1051	1,182	0,9007	0,4508	1,0000
	NaK	2,27	3,25	6,68	24,13	0,0039	1,0791	0,931	0,1599	1,0017
	SiK	0,53	0,63	6,14	46,17	0,0029	1,0843	0,9569	0,4963	1,0087
	S K	0,71	0,73	9,6	34,26	0,0056	1,0642	0,9722	0,7225	1,0223
	CrK	0,5	0,32	5,08	62,79	0,0069	0,9273	1,021	0,9976	1,4931
	MnK	5,05	3,03	32,93	15,22	0,0515	0,9085	1,0256	1,0026	1,1195
	FeK	66,89	39,51	352,54	2,98	0,6370	0,9237	1,0298	1,0039	1,0269

C. Amostra de Escória

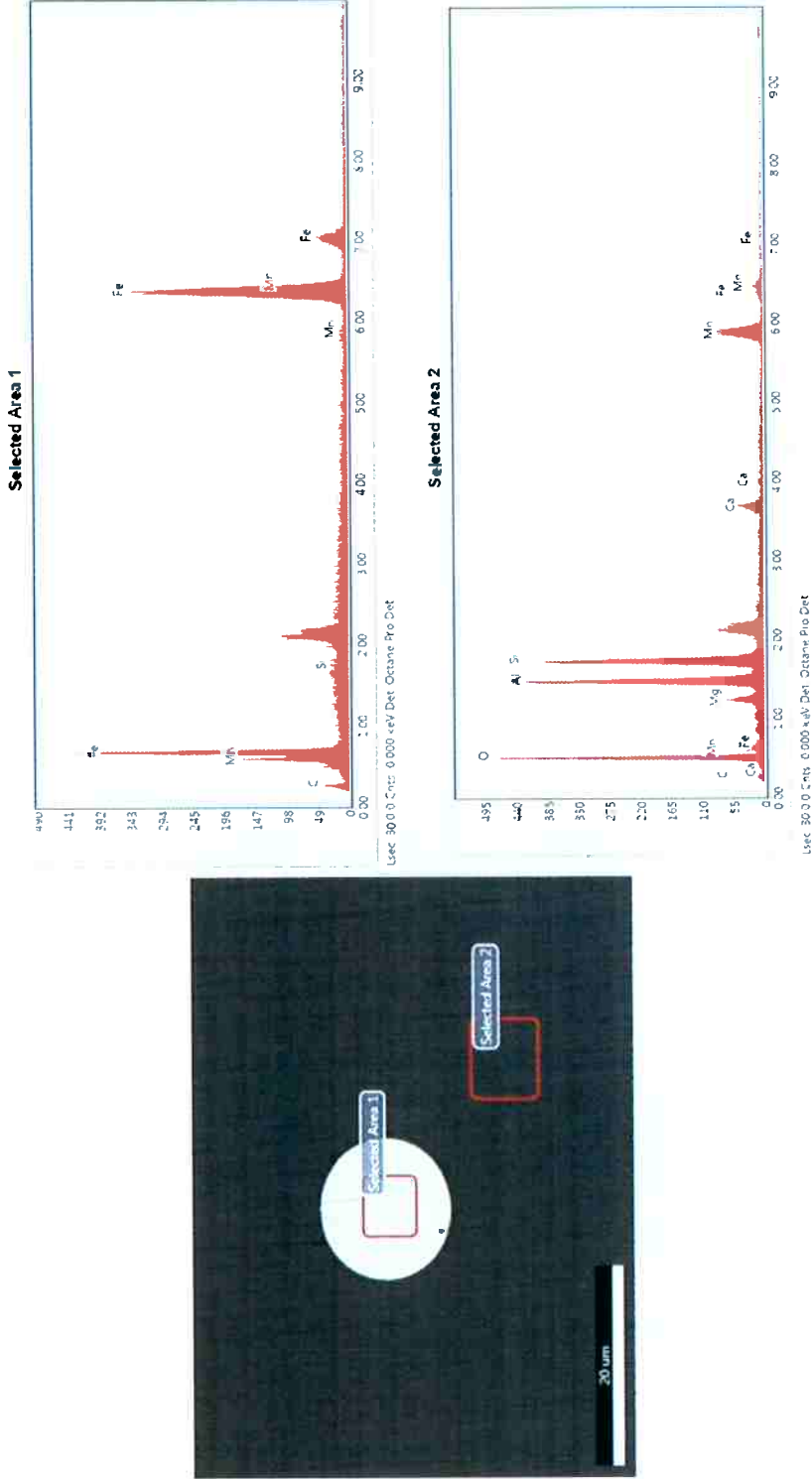


Figura VII: Análise de EDS correspondente à Figura 26-A. Foram analisados dois pontos da inclusão

Tabela VII: Resultados da análise de EDS da Figura 26-A.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	C K	6,12	23,16	13,85	15,54	0,0198	1,3259	0,8485	0,2438	1,0000
	SiK	0,47	0,76	6,08	63,93	0,0032	1,1545	0,9316	0,5886	1,0078
	MnK	1,07	0,88	4,63	61,61	0,0118	0,9593	1,0031	0,9987	1,1580
	FeK	92,34	75,19	295,32	3,94	0,9229	0,9744	1,0070	1,0011	1,0246
Ponto 2	C K	3,85	7,76	4,27	25,28	0,0074	1,1665	0,9269	0,1650	1,0000
	O K	30,44	46,14	157,2	8,81	0,1397	1,1133	0,9498	0,4122	1,0000
	MgK	1,88	1,88	18,95	15,49	0,0112	1,0242	0,9852	0,5778	1,0082
	AlK	17,2	15,46	195,55	6,27	0,1192	0,9854	0,9927	0,6977	1,0079
	SiK	18,07	15,6	197,63	6,32	0,1272	1,0062	0,9997	0,6962	1,0049
	CaK	3,41	2,06	21,74	14,72	0,0324	0,9453	1,0332	0,9563	1,0522
	MnK	23,49	10,37	64,51	7,95	0,2007	0,8245	1,0478	0,9978	1,0384
	FeK	1,66	0,72	3,81	60,4	0,0145	0,8356	1,0484	0,9984	1,0451

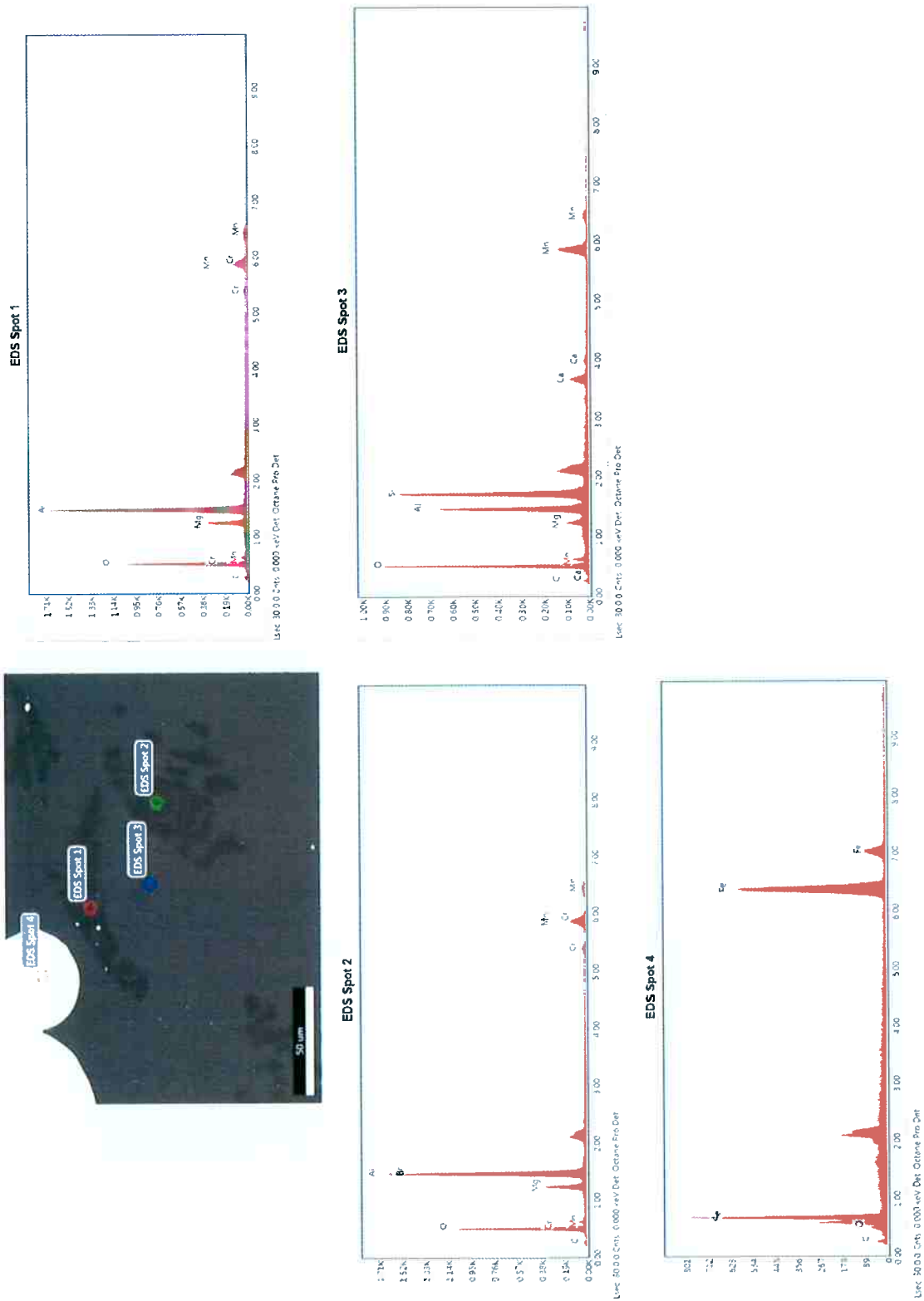


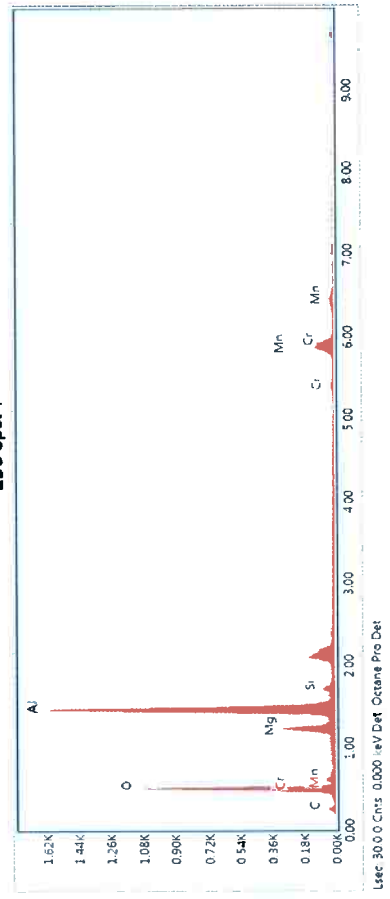
Figura VIII: Análise de EDS correspondente à Figura 26-C. Foram analisados quatro pontos da inclusão.

Tabela VIII: Resultados da análise de EDS da Figura 26-C.

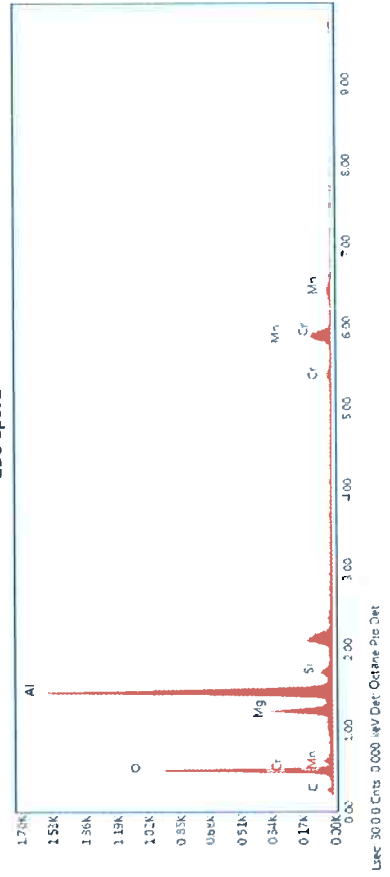
Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net, Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	C K	4,66	9,06	9,98	19,04	0,009	1,1623	0,9338	0,1655	1,0000
	O K	29,34	42,8	333,71	7,74	0,1537	1,1089	0,9564	0,4724	1,0000
	MgK	7,26	6,97	150,24	7,27	0,0462	1,0196	0,9911	0,6183	1,0097
	AlK	36,69	31,74	788,78	5,13	0,2492	0,9809	0,9984	0,6904	1,0028
	CrK	2,58	1,16	17,48	21,72	0,0233	0,8392	1,0499	0,9983	1,0785
Ponto 2	MnK	19,47	8,27	103,08	5,69	0,1662	0,8197	1,0511	1,0014	1,0403
	C K	4,63	9,47	9,94	18,29	0,0087	1,1863	0,9164	0,1584	1,0000
	O K	33,44	51,34	348,48	8,22	0,1564	1,1330	0,9398	0,4127	1,0000
	MgK	6,55	6,62	142,11	7,32	0,0426	1,0434	0,9763	0,617	1,0090
	BrL	16,7	5,13	209,57	4,79	0,1141	0,7875	1,1442	0,863	1,0052
Ponto 3	AlK	21,84	19,88	492,55	5,61	0,1516	1,0042	0,984	0,6898	1,0023
	CrK	0,95	0,45	6,72	59,71	0,0087	0,8622	1,0408	0,9937	1,0748
	MnK	15,89	7,1	89,19	9,33	0,1401	0,8426	1,0427	0,9979	1,0490
	C K	3,79	7,51	7,83	20,3	0,0073	1,1598	0,9293	0,165	1,0000
	O K	32,38	48,16	302,85	8,47	0,1437	1,1068	0,9521	0,4011	1,0000
Ponto 4	MgK	1,74	1,7	32,99	13,33	0,0105	1,0180	0,9873	0,5853	1,0083
	AlK	14,27	12,59	305,74	5,75	0,0995	0,9794	0,9947	0,7057	1,0091
	SiK	20,85	17,66	437,79	5,3	0,1505	1,0001	1,0016	0,7186	1,0049
	CaK	4,24	2,52	50,15	12,93	0,0399	0,9393	1,0347	0,9571	1,0484
	MnK	22,74	9,85	116,01	5,81	0,1928	0,8192	1,0490	0,9974	1,0379
Ponto 4	C K	3,91	15,38	15,8	15,33	0,0126	1,3313	0,8465	0,243	1,0000
	O K	1,58	4,65	24,78	13,04	0,0102	1,2742	0,8716	0,5063	1,0000
	FeK	94,52	79,97	541,33	3,44	0,9488	0,9788	1,0058	10,011	1,0245



EDS Spot 1



EDS Spot 2



EDS Spot 3

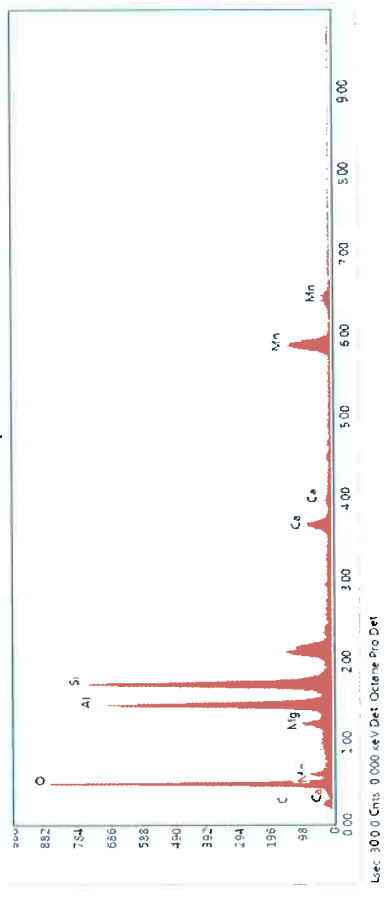


Figura IX: Análise de EDS correspondente à Figura 26-D. Foram analisados três pontos da inclusão

Tabela IX: Resultados da análise de EDS da Figura 26-D.

Figura	Element	Weight %	Atomic %	Net, Int,	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Ponto 1	C K	6,44	12,11	13,45	16,39	0,0123	1,1534	0,9373	0,1661	1,0000
	O K	30,37	42,85	323,13	7,93	0,1519	1,1002	0,9596	0,4547	1,0000
	MgK	6,35	5,9	129,79	7,5	0,0407	1,0113	0,994	0,6278	1,0101
	AlK	35,48	29,68	756,76	5,05	0,2441	0,9729	1,0012	0,705	1,0031
	SiK	1,67	1,34	29,64	15,84	0,0101	0,9933	1,0079	0,6065	1,0044
	CrK	1,68	0,73	11,07	30,07	0,0151	0,832	1,0516	0,9988	1,0822
Ponto 2	MnK	18,02	7,4	92,84	6,22	0,1529	0,8126	1,0527	1,0018	1,0423
	C K	6,04	11,33	11,77	17,53	0,0113	1,1519	0,9383	0,1623	1,0000
	O K	30,51	42,93	309,07	7,98	0,1521	1,0986	0,9606	0,4536	1,0000
	MgK	6,72	6,22	132,94	7,21	0,0437	1,0098	0,9948	0,637	1,0105
	AlK	36,58	30,52	748,89	5,01	0,2528	0,9714	1,0020	0,7092	1,0030
	SiK	1,85	1,48	31,14	16,24	0,0111	0,9917	1,0087	0,6037	1,0042
Ponto 3	CrK	1,09	0,47	6,87	59,61	0,0098	0,8305	1,0521	0,9985	1,0842
	MnK	17,2	7,05	84,65	8,27	0,1459	0,8112	1,0532	1,0017	1,0436
	C K	5,61	10,94	12,05	17,77	0,0111	1,1580	0,9301	0,1708	1,0000
	O K	31,77	46,55	294,12	8,55	0,1387	1,1051	0,9528	0,395	1,0000
	MgK	1,64	1,58	31,08	13,53	0,0098	1,0164	0,9879	0,5836	1,0082
	AlK	15,01	13,04	322,66	5,72	0,1044	0,9779	0,9953	0,7051	1,0084
	SiK	18,71	15,62	392,31	5,41	0,134	0,9985	1,0022	0,7138	1,0050
	CaK	4,09	2,39	48,81	13,74	0,0386	0,9378	1,0352	0,9593	1,0500
	MnK	23,18	9,89	118,87	5,42	0,1963	0,8179	1,0494	0,998	1,0376

ANEXO II: RESUMO DOS CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Para os cálculos de equilíbrio, foi considerada a interação entre Fe, C, Si, Mn, Al e O e as seguintes porcentagens para cada elemento:

Tabela X: Porcentagens de cada elemento utilizadas nos cálculos termodinâmicos

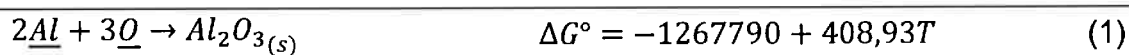
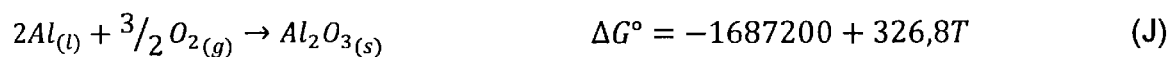
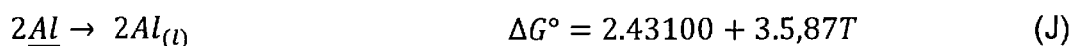
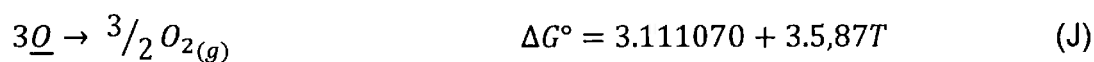
Elemento	Concentração (%)
C	0,2
Si	0,6
Al	0,04
Mn	1,2
O	0,005

A. ALUMÍNIO

a. Dados:

Temperatura	1873 K
R	8,314 J/mol.K
MM _{Al}	27 g/mol
MM _O	16 g/mol

Energia livre de formação [36]:



Parâmetros de interação [36]:

i/j	Al	C	Mn	O	Si
Al	0,045	0,091	0	-6,6	0,0056
O	-3,9	-0,45	-0,021	-0,2	-0,131

b. Resolução

I. Balanço de massa

$$\frac{150 \text{ g } \underline{O}}{t \text{ aço}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \underline{O}}{16 \text{ g } \underline{O}} \cdot \frac{2 \text{ mols } \underline{Al}}{3 \text{ mols } \underline{O}} \cdot \frac{27 \text{ g } \underline{Al}}{1 \text{ mol } \underline{Al}} \cdot \frac{1 \text{ kg } \underline{Al}}{1000 \text{ g } \underline{Al}} = \frac{0,16875 \text{ kg } \underline{Al}}{t \text{ aço}} = \frac{168,75 \text{ g } \underline{Al}}{t \text{ aço}}$$

II. Constante de equilíbrio

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \xrightleftharpoons{\text{equil.}} \Delta G^\circ = -RT \ln K \Leftrightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Substituindo (1):

$$K = 9,92 \cdot 10^{13}$$

III. Atividades

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{h_{Al}^2 h_O^3} \xrightleftharpoons{\text{A puro}} K = \frac{1}{h_{Al}^2 h_O^3}$$

Considerando que na Lei de Henry vale $f_{i \text{ Lei de Henry}} = 1$ e sendo $h_i = f_i \cdot \%i$ e

$$\frac{d \log f_i}{d \%i} = e_i^j:$$

$$\begin{aligned} K = \frac{1}{h_{Al}^2 h_O^3} &\Leftrightarrow \log K = -2 \log(h_{Al}) - 3 \log(h_O) \\ &= -2 \log \%Al - 2 \log f_{Al} - 3 \log \%O - 3 \log f_O \end{aligned}$$

Calculando-se f_i :

$$\log f_{Al} = \%Al \cdot e_{Al}^{Al} + \%O \cdot e_{Al}^O + \%Si \cdot e_{Al}^{Si} + \%Mn \cdot e_{Al}^{Mn} + \%C \cdot e_{Al}^C$$

$$\log f_O = \%O \cdot e_O^O + \%Al \cdot e_O^{Al} + \%Si \cdot e_O^{Si} + \%Mn \cdot e_O^{Mn} + \%C \cdot e_O^C$$

Dessa forma, substituindo os valores dos parâmetros de interação e as expressões dos coeficientes de atividade:

$$\begin{aligned} \log K = &-2 \log \%Al + 11,61 \%Al - 3 \log \%O + 13,8 \%O + 0,3838 \%Si + 0,021 \%Mn \\ &+ 1,168 \%C \end{aligned}$$

Substituindo-se os valores da Tabela X, exceto o do Al:

$$11,61\% \underline{Al} - 2 \log \% \underline{Al} = 6,528$$

Resolvendo-se essa equação:

$$\% \underline{Al} = 0,000523\% = 5,23 \text{ ppm} = \frac{5,23 \text{ g Al}}{t \text{ aço}}$$

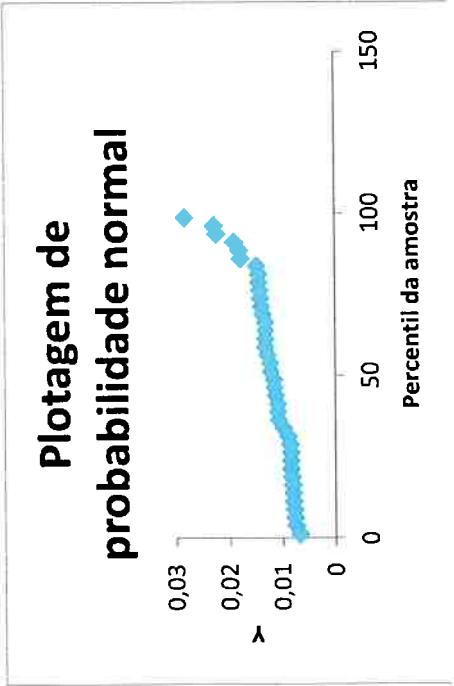
IV. Alumínio total

$$\% Al \text{ total} = \frac{5,23 \text{ g} + 168,75 \text{ g}}{t \text{ aço}} = \frac{173,98 \text{ g Al}}{t \text{ aço}} = 0,174\% \text{ Al}$$

ANEXO III: RESUMO DOS DADOS OBTIDOS NA REGRESSÃO LINEAR

A. Amostra A - AI

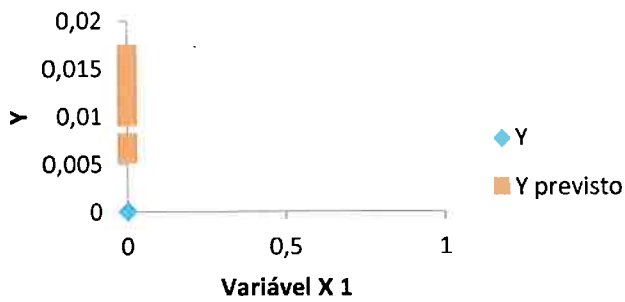
Estatística de regressão	
R múltiplo	0,458883068
R-Quadrado	0,21057367
R-quadrado ajustado	0,094481563
Erro padrão	0,004484017
Observações	40



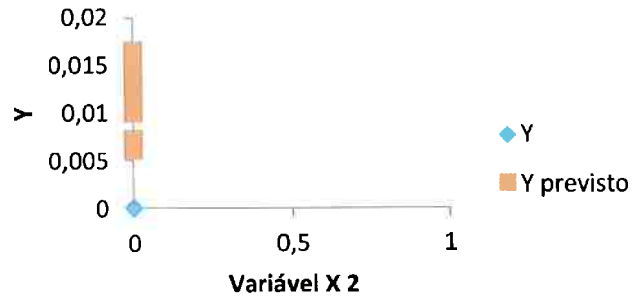
ANOVA	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	5	0,00018235	3,647E-05	1,813850013	0,136444621
Resíduo	34	0,000683618	2,01064E-05		
Total	39	0,000865968			

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Interseção	0,024515	0,023807	1,029742	0,310401	-0,023867	0,072897	-0,023867	0,072897
Variável X 1	-0,023164	0,074889	-0,309312	0,758972	-0,175356	0,129028	-0,175356	0,129028
Variável X 2	-0,002095	0,026605	-0,078754	0,937690	-0,056164	0,051973	-0,056164	0,051973
Variável X 3	-0,003630	0,014876	-0,244017	0,808684	-0,033862	0,026602	-0,033862	0,026602
Variável X 4	-0,223989	0,091035	-2,460458	0,019113	-0,408995	-0,038983	-0,408995	-0,038983
Variável X 5	0,020636	0,026323	0,783959	0,438492	-0,032859	0,074131	-0,032859	0,074131

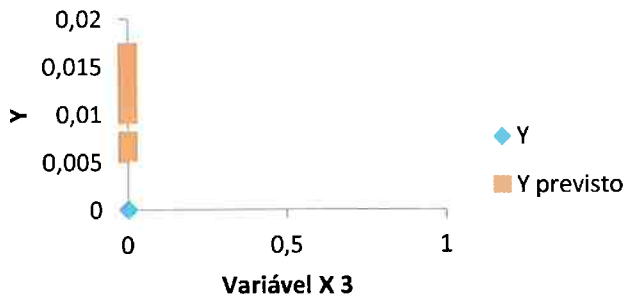
Variável X 1 Plotagem de ajuste de linha



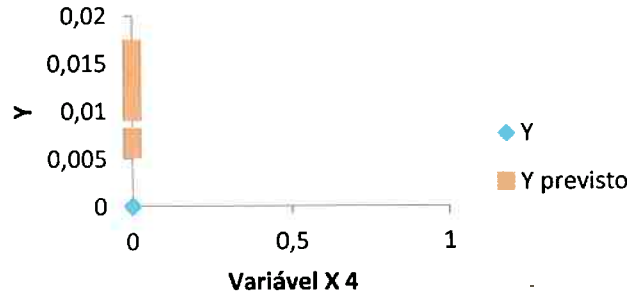
Variável X 2 Plotagem de ajuste de linha



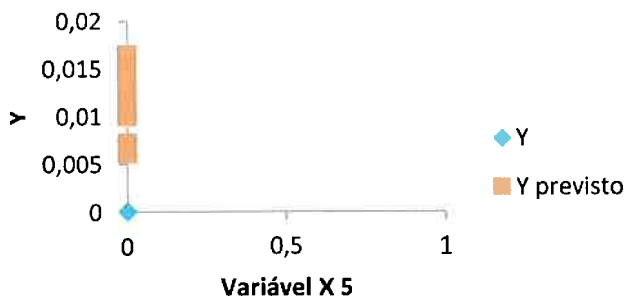
Variável X 3 Plotagem de ajuste de linha



Variável X 4 Plotagem de ajuste de linha



Variável X 5 Plotagem de ajuste de linha

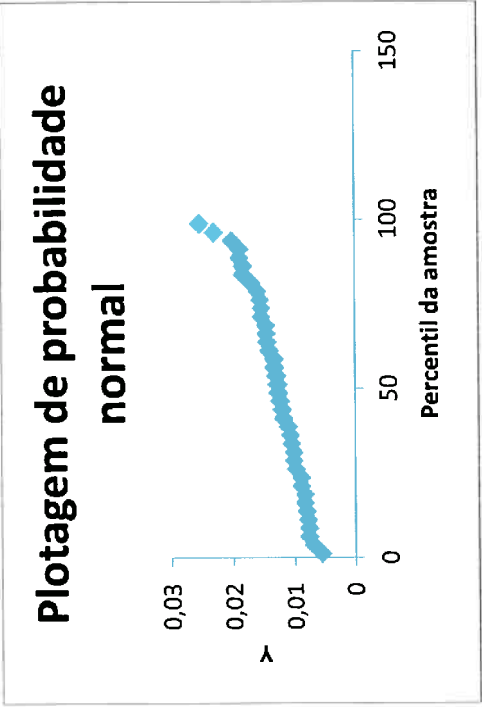


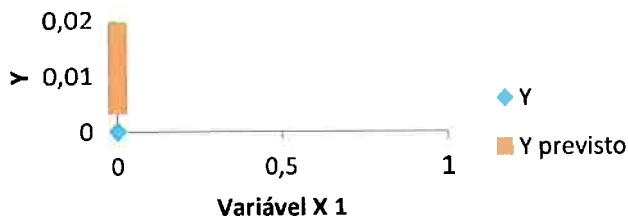
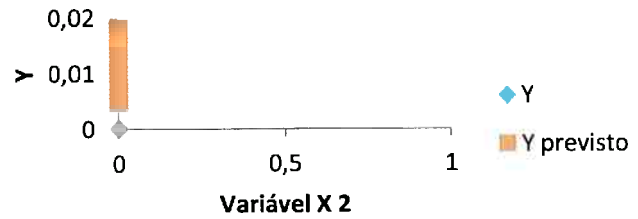
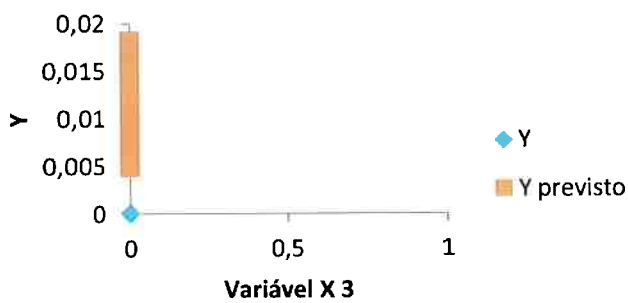
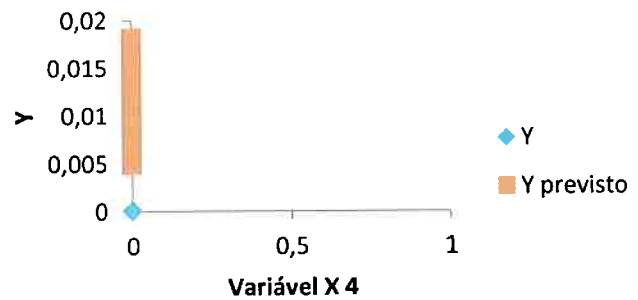
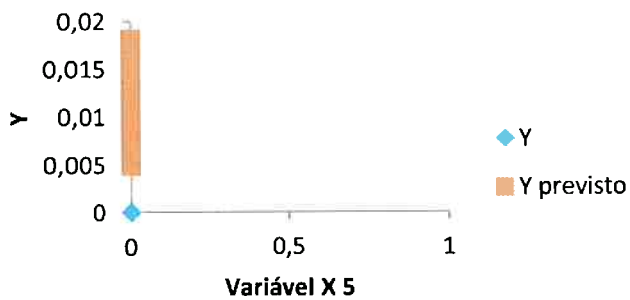
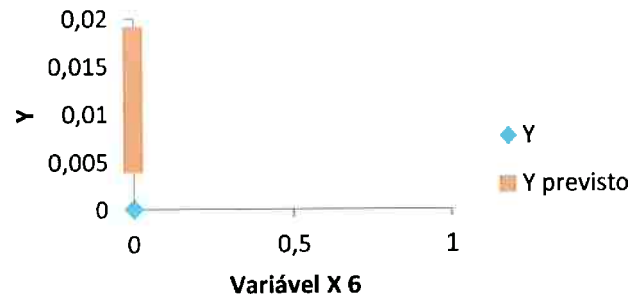
B. Amostra B - Al + CaSi

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,714007935
R-Quadrado	0,509807331
R-quadrado ajustado	0,420681391
Erro padrão	0,003469205
Observações	40

ANOVA	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	6	0,00041306	6,88433E-05	5,720078033	0,000365219
Resíduo	33	0,000397168	1,20354E-05		
Total	39	0,000810228			

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Interseção	0,0202289	0,0132430	1,5275115	0,1361630	-0,0067143	0,0471720	-0,0067143	0,0471720
Variável X 1	-0,0185266	0,0414264	-0,4472182	0,6576392	-0,1028093	0,0657560	-0,1028093	0,0657560
Variável X 2	0,0173606	0,0103603	1,6756741	0,1032534	-0,0037177	0,0384388	-0,0037177	0,0384388
Variável X 3	-0,0034515	0,0056221	-0,6139102	0,5434839	-0,0148897	0,0079868	-0,0148897	0,0079868
Variável X 4	-0,1990057	0,0443623	-4,4859221	0,0000832	-0,2892615	-0,1087500	-0,2892615	-0,1087500
Variável X 5	-0,0120793	0,0345390	-0,3497290	0,7287643	-0,0823494	0,0581908	-0,0823494	0,0581908
Variável X 6	-0,0025660	0,0062103	-0,4131742	0,6821515	-0,0152010	0,0100691	-0,0152010	0,0100691



Variável X 1 Plotagem de ajuste de linha**Variável X 2 Plotagem de ajuste de linha****Variável X 3 Plotagem de ajuste de linha****Variável X 4 Plotagem de ajuste de linha****Variável X 5 Plotagem de ajuste de linha****Variável X 6 Plotagem de ajuste de linha**

ANEXO IV: REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Retirado de “Análise de Regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo”, Maria Cristina Catarino Werkema e Sílvia Aguiar.[39]

O relacionamento linear entre duas variáveis é dado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x$$

Onde β_0 e β_1 são, respectivamente, o intercepto e a inclinação da reta.

No geral, y pode estar relacionado a k variáveis:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k$$

Os parâmetros $\beta_j, j = 0, 1, \dots, k$ são denominados coeficientes parciais de regressão. A diferença entre o valor observado de y e o valor fornecido pela equação é o erro ε da equação de regressão. Assim, a equação do modelo de regressão linear múltipla é dada por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

Para encontrar os estimadores de mínimos quadrados de $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ é necessário minimizar a função

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2$$

em relação a $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$, resolvendo-se o sistema de equações normais

$$\begin{aligned} n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{ik} &= \sum_{i=1}^n x_{i1} y_i \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots & \quad \quad \quad \vdots & \quad \quad \quad \vdots & \quad \quad \quad \vdots \end{aligned}$$

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} + \hat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i2} + \dots + \hat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n x_{ik} y_i .$$

Ou, na forma matricial:

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon^t \varepsilon = (y - X\beta)^t (y - X\beta)$$

Onde:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \text{vetor das observações, de ordem } (n \times 1).$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} = \text{matriz dos níveis das variáveis explicativas, de ordem } (n \times p).$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} = \text{vetor dos coeficientes de regressão, de ordem } (p \times 1).$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} = \text{vetor dos erros aleatórios, de ordem } (n \times 1).$$

Os estimadores de mínimos quadrados devem contemplar a igualdade $X^t X \hat{\beta} = X^t y$. A equação anterior representa, na forma matricial, as equações normais do sistema utilizado para estimar os mínimos quadrados, que são resolvidas multiplicando-se os dois lados da equação pela inversa da matriz $X^t X$. Dessa forma, o estimador de mínimos quadrados do vetor β é dado por

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y$$

e o modelo de regressão ajustado aos dados é dado por

$$\hat{y} = X \hat{\beta} \xLeftrightarrow{\text{escalar}} \hat{y}_i = \hat{\beta}_0 + \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

A diferença entre a observação y_i e o valor ajustado $\hat{y}_i$ representa um resíduo, denominado e_i :

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \xLeftrightarrow{\text{matriz}} e = y - \hat{y}$$

Um intervalo de $100(1 - \alpha)\%$ para predição do valor da média de m futuras observações de y é dado por

$$\hat{y}_0 - t_{\frac{\alpha}{2}, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left(\frac{1}{m} + x_0^t (X^t X)^{-1} x_0 \right)} \leq \bar{y}_0 \leq \hat{y}_0 + t_{\frac{\alpha}{2}, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left(\frac{1}{m} + x_0^t (X^t X)^{-1} x_0 \right)}$$

Com o intuito de determinar se existe um relacionamento linear entre a variável resposta y e $x_1, x_2, \dots, x_k$, é realizado um teste de hipóteses em que $H_0: \beta_1 = \dots = \beta_k = 0$ e $H_1: \beta_j \neq 0$ para pelo menos um j . Assim, $SQT = SQReg + SQR$, onde:

$$SQR = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = y^t y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n}$$

$$SQReg = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = \hat{\beta}^t X^t y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n}$$

$$SQR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = y^t y - \hat{\beta}^t X^t y = SQT - SQReg.$$

Rejeitamos H_0 em um teste com nível de significância α se $F_0 > F_{\alpha}(k, n - k - 1)$, $F_0 = \frac{SQReg/k}{SQR/(n-k-1)} = \frac{QMReg}{QMR}$.

Tabela XI: Tabela de análise de variância.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F_0
Regressão	$SQReg$	k	$QMReg$	$\frac{QMReg}{QMR}$
Residual	SQR	$n - k - 1$	QMR	
Total	$SSQT$	$n - k$		

O coeficiente de determinação múltipla é definido por:

$$R^2 = \frac{SQReg}{SQT} = 1 - \frac{SQR}{SQT}$$

R^2 é uma medida da explicação da variabilidade de y obtida pela utilização das variáveis explicativas $x_1, \dots, x_k$ no modelo de regressão, sendo $0 \leq R^2 \leq 1$.

ANEXO V: DIAGRAMA DE ELLINGHAM

Retirado de "Introduction to the Thermodynamic of Materials", David R. Gaskell. [40]

