

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**CÁLCULO DINÂMICO PARA ADIÇÃO DE CÁLCIO SILÍCIO PARA AÇO
MICROLIGADO AO CROMO E MOLIBDÊNIO**

Autor: Marcelo Fernandes Mercier

Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Maio 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Marcelo Fernandes Mercier

**CÁLCULO DINÂMICO PARA ADIÇÃO DE CÁLCIO SILÍCIO PARA AÇO
MICROLIGADO AO CROMO E MOLIBDÊNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

M555c

Mercier, Marcelo Fernandes.

Cálculo dinâmico para adição de cálcio silício para aço microligado ao cromo e molibdênio [manuscrito] / Marcelo Fernandes Mercier. - 2014. xvi, 110 f., enc.: il.

Orientador: Roberto Parreiras Tavares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.107-110.

Bibliografia: f.103-106.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Aço - Inclusões - Teses. I. Tavares, Roberto Parreiras. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

Aos meus pais: Virgílio e Clélia. Aos meus
irmãos: Júlio e Leonardo. E em especial à
minha esposa: Lídice.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Roberto Parreiras Tavares pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. André Costa e Silva pelas sugestões e colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao Engenheiro Osvaldo Ferreira Neto que, através das sugestões e críticas, colaborou para realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais pela infraestrutura disponibilizada.

Aos colegas da Vallourec e Tubos do Brasil que incentivaram e colaboraram para a realização deste trabalho.

Em especial à Vallourec e Tubos do Brasil pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e pelo recurso financeiro que viabilizaram a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE NOTAÇÃO	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvi
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 - Desoxidação do Aço.....	4
3.1.1 - Desoxidação com Fe/Mn	5
3.1.2 - Desoxidação com Si/Mn.....	5
3.1.3 - Desoxidação com Si/Mn/Al.....	6
3.1.4 - Desoxidação com Si/Mn/Ca	6
3.1.5 - Desoxidação com Al.....	6
3.2 - Inclusões Não-Metálicas.....	6
3.2.1 - Inclusões Endógenas.....	7
3.2.2 - Inclusões Exógenas.....	7
3.3 - Tipos de Inclusões quanto à Composição Química.....	8
3.3.1 - Óxidos.....	8
3.3.2 - Aluminato de Cálcio	9
3.3.3 - Espinélio	11
3.3.4 - Silicatos.....	13
3.3.5 - Sulfetos	14
3.4 - Tratamento com Cálcio para Modificação das Inclusões.....	15
3.4.1 - Relação entre o Cálcio e o Oxigênio Total	23
3.4.2 - Modificação das Inclusões de Espinélio	29
3.4.3 - Formação das Inclusões de Sulfetos	31
3.5 - Rendimento da Adição do Cálcio no Aço	33
3.6 - Influência das Inclusões nas Propriedades dos Aços.....	46
3.7 - Métodos para Avaliar a Limpidez do Aço	47
3.7.1 - Método Direto.....	47

3.7.1.1 - Avaliação de Inclusões em Pequenas Amostras de Aço	48
3.7.1.2 - Avaliação de Inclusões em Volumes Sólidos	49
3.7.1.3 - Avaliação de Inclusões no Aço Líquido.	49
3.7.2 - Métodos Indiretos	50
3.7.2.1 - Medição do Oxigênio Total	50
3.7.2.2 - <i>Pick-up</i> de Nitrogênio	51
3.7.2.3 - Perda de Alumínio Dissolvido	52
3.7.2.4 - Composição da Escória	52
3.7.2.5 - <i>Clogging</i> na Válvula Submersa.....	52
4 - METODOLOGIA	53
4.1 - Produção do Aço a ser Estudado	53
4.1.1 - Convertedor LD	53
4.1.2 - Forno Panela	54
4.1.3 - Desgaseificador à Vácuo	54
4.1.4 - Estação de Rinsagem ou Borbulhamento de Argônio	54
4.1.5 - Lingotamento Contínuo	54
4.1.6 - Aço Objeto de Estudo	55
4.2 - Determinação do Rendimento para Adição de Cálcio.....	56
4.3 - Determinação da Janela de Lingotamento.....	58
4.4 - Construção do Modelo Dinâmico da Adição de Cálcio	59
4.5 - Aplicação do Modelo	60
4.6 - Análise das Inclusões	62
4.6.1 - Amostragens	62
4.7 - Equipamentos Utilizados e Práticas Adotadas	63
4.7.1 - Equipamentos Utilizados na Amostragem do Aço	63
4.7.2 - Equipamentos Utilizados na Preparação das Amostras de Aço.....	64
4.7.2.1 - Preparação das Amostras para Análise da Composição Química.....	64
4.7.2.2 - Preparação das Amostras para Análise de Microinclusões no <i>Spark Dat</i>	65
4.7.2.3 - Preparação das Amostras para Análise de Microinclusões no MEV	65
4.7.2.4 - Preparação das Amostras para Análise do Oxigênio Total	66

4.7.3 - Equipamentos Utilizados nas Análises	67
4.7.3.1 - Equipamentos Utilizados na Análise Química.....	67
4.7.3.2 - Equipamentos Utilizados na Análise do Oxigênio Total	68
4.7.3.3 - Equipamentos Utilizados na Análise Inclusional.....	69
4.7.3.3.1 - <i>Spark Dat</i>	69
4.7.3.3.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura	71
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 - Janela de Lingotamento	73
5.2 - Aplicação do Modelo Dinâmico da Adição de CaSi.....	75
5.3 - Resultado das Análises das Inclusões.....	79
5.3.1 - Análise Quantitativa de Inclusões via <i>Spark Dat</i>	81
5.3.2 - Análise Qualitativa de Inclusões via MEV	84
5.4 - Resultados dos Testes de Qualidade.....	100
6 - CONCLUSÕES.....	101
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
9 - ANEXOS.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Morfologia das inclusões de alumina geradas durante desoxidação de aço baixo carbono desoxidados ao alumínio: (a) dendrítica e cluster de alumina, (b) cluster de alumina e (c) alumina em forma de coral. (ZHANG e THOMAS, 2006).....	9
Figura 3.2 - Diagrama binário do sistema CaO-Al ₂ O ₃ (CICUTTI, MADÍAS e GONZÁLEZ, 1997)	10
Figura 3.3 - Diagrama de fases do sistema ternário Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ , mostrando o campo do espinélio como fase primária da solidificação. Adaptado (SLAG ATLAS, 1995).....	12
Figura 3.4 - Diagramas de fases dos sistemas ternários: a) Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂ e b) Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ . (SLAG ATLAS, 1995).....	13
Figura 3.5 - Sulfeto de manganês (a) Tipo I (globular), (b) Tipo II (haste fina), (c) Tipo III (angular) e (d) (dendrítico). (OIKAWA et al., 1995).....	15
Figura 3.6 - (a) Adição de fio de cálcio direto na superfície do banho e (b) adição de cálcio em arame através de lança refratária imersa no aço. (CICUTTI e SCHWERDTFEGGER, 2008).....	16
Figura 3.7 - Comparação entre os rendimentos obtidos com adição de cálcio utilizando lança e pelo método convencional. (KOR e GLAWS,1998)	17
Figura 3.8 - Mecanismo de modificação da Al ₂ O ₃ pelo tratamento com cálcio. (YE, JONSSON e LUND, 1996)	19
Figura 3.9 - Mecanismo de modificação da composição química das inclusões (HIGUCHI et al., 1996).....	20
Figura 3.10 - Representação esquemática da modificação das inclusões pelo tratamento com cálcio. (DEO e BOOM, 1993).....	21
Figura 3.11 - Inclusões de óxidos e sulfetos no estado laminado. (HOLAPPA e HELLE, 1995).....	23
Figura 3.12 - Efeito do oxigênio total (10, 20 e 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de S. (HOLAPPA et al., 2003).....	24
Figura 3.13 - Parcelas de cálcio e oxigênio total no aço para diversas composições das inclusões de aluminatos de cálcio. (CHOUDHARY e GHOSH, 2008)....	25

Figura 3.14 - Teores de cálcio e oxigênio em aços desoxidados ao alumínio em relação à região da composição dos aluminatos de cálcio líquidos. Adaptado (TURKDOGAN, 1988).....	26
Figura 3.15 - Correlação da lingotabilidade do aço com a composição das inclusões. (BANNENBERG, 1995).....	27
Figura 3.16 - Comparação entre o percentual em massa de CaS nas inclusões e a razão em massa entre $(Ca_{tot})/(O_{tot})$. (GELDENHUIS e PISTORIUS, 2000).....	28
Figura 3.17 - Percentual de líquido na inclusão de $Al_2O_3.CaO.MgO$ (com diferentes razões em massa de Ca/O e razões molares de $Mg/(Mg+Ca+Al)$) a $1550^{\circ}C$, calculado no <i>Software FacStage</i> . (VERMA et al., 2012)	30
Figura 3.18 - Evolução das inclusões no aço líquido. (DENG e ZHU, 2013)	30
Figura 3.19 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Al-CaO-O-S (BOUSSARD et al., 1988).....	32
Figura 3.20 - Desenho esquemático da formação de diferentes tipos de inclusão de CaS. (YANG, et al., 2013).....	33
Figura 3.21 - Profundidades de dissolução da liga de Ca na panela. (PELLICANI, DURAND e GUEUSSIÉ, 1988).....	34
Figura 3.22 - Rendimento do cálcio em função do tempo para três diferentes taxas de injeção. (LU, IRONS e LU, 1988)	37
Figura 3.23 - Quantidade de Ca retido no aço em função do tempo de injeção para três diferentes adições. (LU, IRONS e LU, 1988)	38
Figura 3.24 - Relação entre o Ca adicionado e o rendimento do Ca na panela e no distribuidor. (ABDELAZIZ et al., 2009)	39
Figura 3.25 - Rendimento do Ca em função do teor de silício. (BASAK, DHAL e ROY, 2010).....	40
Figura 3.26 - Rendimento do Ca em função da velocidade de injeção do arame. (BASAK, DHAL e ROY, 2010)	41
Figura 3.27 - Rendimento do Ca em função da temperatura do banho. (BASAK, DHAL e ROY, 2010)	42
Figura 3.28 - Eficiência de retenção do Ca após a adição de CaSi (30%Ca) com uma taxa de injeção de 180m/min (10kgCa/min) em uma corrida de 123 toneladas (0,5kgCa/ton). (KOR, 1988)	43
Figura 3.29 – Influência do FeO da escória no rendimento do cálcio. (CICCUTI, et al., 2001).....	44

Figura 3.30 - Representação esquemática do formato das inclusões antes e após laminação. (RIBEIRO, 2009).....	46
Figura 3.31 - Relação entre oxigênio total e a ocorrência de macroinclusões no aço. (ZHANG e THOMAS, 2003).....	51
Figura 3.32 - Relação entre o oxigênio total, <i>pick-up</i> de nitrogênio e o índice de qualidade do aço. (ZHANG e THOMAS, 2003).....	52
Figura 4.1 – Vista esquemática do fluxo de produção do aço microligado ao Cr e Mo na aciaria da VBR.	53
Figura 4.2 – Análise de regressão múltipla pelo <i>software MINITAB</i> , utilizado as variáveis Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e temperatura.....	57
Figura 4.3 – Análise de regressão múltipla pelo <i>software MINITAB</i> , utilizado as variáveis Ca, Si, O_{total} e temperatura.....	57
Figura 4.4 – Correlação entre o rendimento previsto e o real (%)	58
Figura 4.5 – Vista esquemática dos pontos de amostragem durante a produção do aço.....	62
Figura 4.6 – Amostradores para coleta de amostras de aço: (a) amostrador de panela e (b) amostrador de distribuidor (ECIL MET TEC, 2014).....	63
Figura 4.7 – Amostradores para medição de oxigênio livre (a) e para medição de temperatura (b). (HERAEUS ELECTRO-NITE, 2014).....	64
Figura 4.8 – Preparação da amostra para análise da composição química no espectrômetro de emissão ótica (MURTA, 2013)	64
Figura 4.9 – Preparação da amostra na fresa para análise de inclusão no <i>Spark Dat</i>	65
Figura 4.10 – Preparação da amostra com polimento para análise de inclusão no MEV.	66
Figura 4.11 – Preparação da amostra para análise de oxigênio total.....	66
Figura 4.12 – Espectrômetro de emissão ótica para análise da composição química do aço. (MURTA, 2013)	68
Figura 4.13 – Analisador de oxigênio por fusão. (MURTA, 2013)	69
Figura 4.14 – (a) Componentes do sistema <i>Spark Dat</i> e (b) eletrônica de um espectrômetro de emissão ótica com <i>Spark Dat</i> acoplado. (MURTA, 2013).....	70
Figura 5.1 - Relação ente Ca e O_{tot} em amostras do distribuidor para obtenção de inclusões líquidas, simuladas no <i>Thermocalc</i>	73
Figura 5.2 - Janelas de lingotamento para o aço microligado ao Cr e Mo para vários teores de oxigênio total. (a) 5 ppm, (b) 10ppm, (c) 15ppm, (d) 20ppm, (e) 25ppm e (f) 30ppm.	74

Figura 5.3 – Quantidade de CaSi (kg/ton) a ser adicionada no aço em função do O_{tot} (ppm), considerando o rendimento do CaSi de 15%.....	75
Figura 5.4 – Tela do <i>software EXCEL</i> que representa o modelo de cálculo de adição dinâmica de CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo.....	76
Figura 5.5 – Comparação da quantidade de CaSi adicionada nas corridas padrão e experimentais.	77
Figura 5.6 – Rendimento do Ca ao longo do processo nas corridas com a prática padrão e a experimental.	78
Figura 5.7 – Evolução do Al, Ca, O_{tot} e O_{sol} , ao longo do processo nas corridas com a prática padrão.	78
Figura 5.8 – Evolução do Al, Ca, O_{tot} e O_{sol} , ao longo do processo nas corridas com a prática experimental.	79
Figura 5.9 – Relação entre o Ca e o oxigênio total para as corridas com a prática padrão.	80
Figura 5.10 – Relação entre o Ca e o oxigênio total para as corridas com a prática experimental.	81
Figura 5.11 – Análise quantitativa das microinclusões comparando (a) padrão e (b) experimental.	82
Figura 5.12 – Análise quantitativa das microinclusões em relação ao diâmetro (a) padrão e (b) experimental.....	83
Figura 5.13 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS02 (antes da adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.	84
Figura 5.14 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS03 (1 min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.	85
Figura 5.15 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS04 (15min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.	86
Figura 5.16 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras LC02 (60 min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.	87

Figura 5.17 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS02 (1min antes da adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.	88
Figura 5.18 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS03 (1 min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.	89
Figura 5.19 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras RS04 (15min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.	90
Figura 5.20 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 .CaO.MgO das amostras LC02 (60 min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.	91
Figura 5.21 – Composição química média e desvio-padrão das inclusões encontradas nas amostras das corridas com a prática padrão.	92
Figura 5.22 – Composição química média e desvio-padrão das inclusões encontradas nas amostras das corridas com a prática experimental.	93
Figura 5.23 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida A produzida na prática padrão.	94
Figura 5.24 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida B produzida na prática padrão.	95
Figura 5.25 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida C produzida na prática padrão.	96
Figura 5.26 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida D produzida na prática experimental.	97
Figura 5.27 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida E produzida na prática experimental.	98
Figura 5.28 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida F produzida na prática experimental.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Propriedades físicas da alumina. (MORAES, 2009).....	8
Tabela III.2 - Propriedades físicas dos aluminatos de cálcio. (MORAES, 2009).....	11
Tabela III.3 – Propriedades físicas das principais inclusões de espinélio. (FACO, 2005)	12
Tabela III.4 - Propriedades físicas da sílica e dos principais silicatos. (MORAES, 2009)	14
Tabela III.5 - Taxa de injeção de cálcio e eficiência de retenção na panela e no distribuidor (TURKDOGAN, 1996).....	36
Tabela III.6 - Rendimento da adição do cálcio (%), segundo diferentes autores. (KOR, 1988).....	44
Tabela III.7 - Comparação dos arames de cálcio convencionais com o arame de cálcio puro revestido com tubo de aço sem costura. (JACKISCH, JACKSON, e EMERICK, 2011).....	45
Tabela III.8 - Rendimento do cálcio nos experimentos do aço X70 (LIU et al., 2011) .	45
Tabela IV.1 - Composição química do aço microligado ao Cr e Mo.....	55
Tabela IV.2 – Adições feitas nas corridas padrão e experimental na etapa de rinsagem.	61
Tabela IV.3 – Dados coletados nas corridas padrão (A, B e C).	61
Tabela IV.4 – Dados utilizados no modelo de cálculo da adição dinâmica de CaSi, para as corridas experimentais (D, E e F).	62
Tabela V.1 – Comparação entre o rendimento do Ca previsto pelo modelo e o real.	76
Tabela V.2 – Resultados dos testes de controle de qualidade das corridas analisadas.	100
Tabela IX.1 – Dados utilizados na análise de regressão múltipla.	107

LISTA DE NOTAÇÃO

LD – Linz e Donavitz, iniciais das cidades austríacas onde o processo foi desenvolvido

C_xA_y – Cálcio Aluminatos, onde:

- C – CaO
- A – Al_2O_3

ppm – partes por milhão ($10^{-4}\%$)

O_{tot} – Oxigênio total

Ca_{tot} – Cálcio total

O_{sol} – Oxigênio solúvel

MO – Microscopia ótica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

IA – Análise de imagem

EPMA – “*Electron Probe Micro Analyzer*”

EDS – “*Energy Dispersive Spectrometry*”

EEO – Espectrometria de Emissão Óptica

OES – PDA – “*Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis*”

MIDAS – Detecções de inclusões *Mannesmann*

[] – Espécies dissolvidas no aço

() – Espécies dissolvidas na fase inclusão

η – Rendimento do cálcio

RS02 – Prova coletada antes de adicionar o CaSi

RS03 – Prova coletada 1 min após adicionar o CaSi

RS04 – Prova coletada 15 min após adicionar o CaSi

LC02 – Prova coletada 60 min após adicionar o CaSi (distribuidor)

VBR – Vallourec Tubos do Brasil

US1 – Ultrassom nº 1 da VBR

ASTM – “*American Society for Testing and Materials*”

KLP – “*Kron Längen Prüfwert*” (Ultrassom de bancada)

RESUMO

A presença de inclusões nos aços está diretamente associada à sua limpidez, sendo que os diferentes tipos de inclusões não-metálicas podem prejudicar desde o processo de fabricação e conformação até as propriedades finais do aço exigidas para a sua aplicação. As inclusões se formam e se modificam ao longo do processo produtivo, e estão relacionadas principalmente às técnicas de refino secundário e lingotamento contínuo. Neste trabalho foi desenvolvido um método de cálculo para a adição de CaSi em função do seu rendimento, teor de oxigênio total, composição química e temperatura do banho, objetivando a melhoria da limpidez do aço. Os resultados dos experimentos utilizando o método de cálculo desenvolvido mostraram uma melhoria da limpidez do aço com a formação de inclusões líquidas, quando comparado com os resultados onde foi utilizado o método padrão de adição do CaSi.

Palavras-chave: inclusões não-metálicas; oxigênio total; adição de cálcio.

ABSTRACT

The presence of inclusions in the steel is directly associated to its cleanliness. Different types of non-metallic inclusions can harm the manufacturing and forming processes as well as the final steel properties demanded for its application. Inclusions are formed and modified throughout the steel manufacturing process, and their characteristics are mainly related to the techniques of secondary refining and continuous casting employed. In the present work, the relationship between the steel deoxidation (total oxygen content) and the amount of calcium added was studied and evaluated aiming at appropriate castability and improved steel cleanliness. With this focus, a methodology to evaluate the CaSi additions depending on the calcium yield, total oxygen, chemical composition and temperature of the molten steel (dynamic addition) was developed, aiming at improving the steel cleanliness. The results of the experiments using the dynamic addition method developed showed an improvement the steel cleanliness with the formation of liquid inclusions, when compared to the results adopting normal practice of calcium addition.

Keywords: non-metallic inclusions; total oxygen; calcium addition.

1 - INTRODUÇÃO

A Vallourec Tubos do Brasil é uma usina siderúrgica que possui uma aciaria, com capacidade para 700.000 t/ano de aço. A aciaria possui um convertedor LD de 82 toneladas, um forno panela de 75 toneladas, desgaseificador a vácuo, estação de rinsagem e um lingotamento contínuo de barras redondas de quatro veios com duas diferentes bitolas: 180mm e 230mm. Na usina são produzidos tubos de aço sem costura para três principais mercados nacionais e internacionais: tubos petrolíferos (*casing, tubing, linepipe*), tubos industriais (caldeiraria, cilindros de gases, tubos para condução de gases), tubos automotivos (eixos, tubos de injeção para motores de combustão a diesel, juntas homocinéticas, tubos para rolamento) e outros seguimentos.

A maior parte dos aços produzidos na aciaria da Vallourec Tubos do Brasil são acalmados ao alumínio, o que leva naturalmente à formação de alumina. Parte deste óxido é absorvido pela escória e o restante permanece no aço líquido dando origem às inclusões sólidas de alumina, que são deletérias à qualidade do produto.

Para atenuar o efeito nocivo destas inclusões, são feitas adições de CaSi durante o processo de rinsagem no refino secundário, capazes de modificar a sua morfologia, deixando-as líquidas nas temperaturas de lingotamento do aço.

No entanto, a adição insuficiente de CaSi provoca uma modificação incompleta das inclusões de alumina e a formação de aluminatos de cálcio sólido com alto ponto de fusão, que prejudicam a lingotabilidade do aço. Por outro lado, quando o CaSi é adicionado em excesso são formadas inclusões de sulfetos de cálcio, que além de prejudicar a lingotabilidade, podem causar desgaste ou obstruções nas válvulas submersas do distribuidor.

Desta forma, a melhoria da limpidez do aço, dentre outros fatores, passa pela adequada adição do CaSi que, no caso da Vallourec Tubos do Brasil, é fixa, não variando devido à dificuldade de medir o oxigênio total durante a produção do aço. Isto resulta no surgimento de um maior número de macroinclusões, em algumas corridas, que para o aço

microligado ao Cr e Mo (objeto desse estudo), é bastante nocivo provocando o sucateamento de tubos no final da cadeia produtiva.

Para minimizar esse impacto negativo na produção e nos custos, é necessário melhorar o nível inclusional deste aço. A idéia é efetuar a adição de diferentes quantidades de CaSi e, em paralelo, medir o oxigênio total e o oxigênio dissolvido no banho. Em seguida relacionar esses resultados criando uma curva de adição de CaSi em função dos parâmetros de processo. Ou seja, prever o grau de oxidação do banho, e, por consequência, a quantidade de CaSi a ser adicionada.

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo de adição de CaSi no aço microligado ao Cr e Mo, para a melhoria de nível inclusional, proporcionando uma maior limpeza. Para a avaliação e comparação dos resultados, amostras de aço líquido foram coletadas ao longo do processo em corridas produzidas utilizando o modelo e em corridas utilizando a prática padrão. As técnicas de *Spark Dat* e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para a avaliação e caracterização das microinclusões presentes no aço.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a melhoria do nível inclusional do aço microligado ao Cr e Mo, através da redução da quantidade de inclusões sólidas de aluminatos e/ou sulfetos de cálcio presentes no banho. Para isso foi desenvolvido um método de adição de CaSi baseado na composição química, temperatura e teor de oxigênio total do aço.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma abordagem sobre o refino secundário desde o processo de desoxidação e a formação das inclusões até o tratamento do aço com cálcio. Na sequência será discutida a influência das inclusões nas propriedades dos aços, bem como alguns dos métodos de ensaios atualmente utilizados para detecção das mesmas.

3.1 - Desoxidação do Aço

A fabricação do aço envolve etapas de redução e oxidação. A etapa de oxidação possibilita a diminuição do teor de impurezas presentes no ferro gusa (principalmente o carbono). Ao final do refino, uma quantidade de oxigênio fica no aço produzido. Este oxigênio afeta fortemente as propriedades mecânicas do aço.

A operação de desoxidação tem como objetivo retirar parte do oxigênio contido no aço líquido. Esta remoção é feita pela adição de elementos que formam óxidos de maior estabilidade do que aqueles que retêm o oxigênio dissolvido no banho, sob as condições de temperatura, pressão e composição química. Os agentes desoxidantes mais comuns são: alumínio e os ferro-ligas de silício e manganês. Alguns elementos de liga formam óxidos bastante estáveis e, portanto, promovem reações bastante semelhantes às dos desoxidantes, como o cromo, o vanádio e o boro. A desoxidação por elementos de liga deve ser evitada em função das perdas associadas. Desta forma, eles são adicionados após a desoxidação do aço.

Existem dois tipos de desoxidação, a simples e a complexa. A desoxidação simples ocorre quando somente um desoxidante é usado (geralmente utiliza o alumínio), e o produto gerado é um óxido puro (inclusões de alumina). Na desoxidação complexa, mais de um desoxidante são utilizados (geralmente o Mn e o Si), e os produtos gerados são óxidos complexos de MnO e SiO₂.

A combinação de desoxidantes a serem usados depende do nível de oxigênio dissolvido no banho, requerido para as mais diversas aplicações:

- a- Aços não acalmados, desoxidados com Fe/Mn com 100 a 200 ppm de O dissolvido;
- b- Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn com 50 a 70 ppm de O dissolvido;
- c- Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn/Al com 25 a 40 ppm de O dissolvido;
- d- Aços semi-acalmados, desoxidados com Si/Mn/Ca com 15 a 20 ppm de O dissolvido;
- e- Aços acalmados com Al, com 2 a 4 ppm de O dissolvido;

3.1.1 - Desoxidação com Fe/Mn

Na desoxidação com Fe/Mn, o produto da desoxidação são óxidos de ferro e manganês, as atividades desses óxidos podem ser diminuídas com a utilização de escórias de aluminatos de cálcio. Nesta prática, a atividade do óxido formado (MnO) é reduzida na escória, e é possível obter teores de oxigênio em solução mais baixos do que a prática de adição apenas com Mn. Posteriormente, Al é adicionado através da injeção de fio, para atingir o nível de desoxidação desejado.

3.1.2 - Desoxidação com Si/Mn

Na desoxidação com Si/Mn, o produto da desoxidação são os silicatos de manganês líquido e/ou a sílica sólida. A adição simultânea dos dois elementos proporciona uma maior redução do oxigênio dissolvido no banho do que se a desoxidação fosse com estes elementos separados.

3.1.3 - Desoxidação com Si/Mn/Al

As ligas de FeSi possuem pequenas quantidades de Al, que podem reduzir significativamente o teor de oxigênio dissolvido proveniente da desoxidação com Si/Mn. Neste caso o produto da desoxidação são os aluminossilicatos de manganês.

3.1.4 - Desoxidação com Si/Mn/Ca

Os aços semi-acalmados desoxidados com Si/Mn podem ser desoxidados posteriormente com CaSi, gerando como produto da desoxidação silicatos de manganês e de cálcio, reduzindo assim o teor de oxigênio dissolvido.

3.1.5 - Desoxidação com Al

Os aços acalmados ao alumínio possuem teores de oxigênio dissolvidos muito pequenos devido ao seu alto poder de desoxidação. O produto gerado nessa desoxidação é a alumina pura. Entretanto, o aço completamente desoxidado com alumínio forma uma grande quantidade de inclusões com alto ponto de fusão e baixa plasticidade nas temperaturas de fabricação do aço. Para evitar este tipo de inclusão, o aço é submetido ao tratamento com CaSi com o intuito de modificar a morfologia das inclusões de alumina.

3.2 - Inclusões Não-Metálicas

Inclusões não metálicas nos aços podem ser divididas em dois grupos, endógenas e exógenas. O primeiro grupo tem origem como produto das reações de desoxidação durante o refino do aço líquido ou durante a etapa de solidificação. No segundo grupo, as inclusões resultam da incorporação mecânica de escórias, refratários ou outros materiais com os quais o aço líquido entra em contato. Inclusões exógenas são geralmente maiores do que as endógenas, assim as inclusões não metálicas também podem ser classificadas em microinclusões e macroinclusões. (JUVONEN, 2004)

Nos últimos anos, o desenvolvimento dos métodos de fabricação tem diminuído os teores dos elementos indesejáveis no aço. Normalmente, estes elementos indesejáveis são o oxigênio, enxofre, fósforo e hidrogênio. Oxigênio e enxofre estão presentes na forma de óxidos e de sulfetos nos aços, e as tentativas de melhoria do nível de limpeza têm sido concentradas em diminuir os teores desses elementos. O teor de oxigênio do aço deve ser tão baixo quanto possível, porque um baixo teor de oxigênio diminui a probabilidade de grandes inclusões de óxidos que são sempre indesejadas. No entanto, um baixo teor de oxigênio não está necessariamente relacionado com a elevada resistência à fadiga, se os óxidos formados não tiverem o tamanho e a composição química adequada. Os aços que contêm enxofre e oxigênio em níveis elevados não podem ser caracterizados como completamente limpos. (JUVONEN, 2004)

3.2.1 - Inclusões Endógenas

Inclusões endógenas são formadas no refino do aço a partir da reação entre o oxigênio dissolvido no banho e os elementos desoxidantes, tais como Al ou Si adicionados no aço. Durante o processo de desoxidação na etapa de refino, as inclusões endógenas são geralmente de pequeno tamanho, portanto elas são menos prejudiciais, desde que não se aglomerem durante o processamento do aço. (SAHAI e EMI, 2007).

3.2.2 - Inclusões Exógenas

Inclusões exógenas são formadas durante a transferência de aço para a panela ou distribuidor, através da reoxidação do aço desoxidado quando o mesmo entra em contato com o ar ou com a escória oxidada e também por arraste de escórias e desgaste de refratários. Essas inclusões também podem ser alteradas pela reação com o aço e normalmente se encontram em tamanhos um pouco maiores, podendo ser flotadas antes do aço ser enviado para o molde. (SAHAI e EMI, 2007)

3.3 - Tipos de Inclusões quanto à Composição Química

3.3.1 - Óxidos

Inclusões não metálicas nos aços desoxidados ao alumínio consistem principalmente de óxido de alumínio. Se esse óxido não for absorvido pela escória, ele pode deteriorar as propriedades mecânicas do produto. Além disso, pode causar obstrução nas válvulas submersas na etapa de lingotamento contínuo. Duas principais morfologias de inclusões são observadas em aços desoxidados ao alumínio: dendritas e *clusters* de óxido de alumínio. (DEKKERS et al., 2002). Estes tipos de óxidos têm sido observados tanto em experiências de laboratório quanto na prática industrial. Inclusões facetadas semelhantes a placas e esféricas também têm sido relatadas neste tipo de aço. As formas das inclusões dependem do teor de oxigênio dissolvido, gradientes de concentração do alumínio e oxigênio e também do método e tempo de agitação do aço. (DEKKERS et al., 2002). A tabela III.1 mostra algumas propriedades da inclusões de alumina.

Tabela III.1 - Propriedades físicas da alumina. (MORAES, 2009)

Nome	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
Alumina	Al ₂ O ₃	2050	3,96	3000-4500

As inclusões de alumina possuem formas dendríticas quando são formadas em ambiente com teor de oxigênio elevado, como retratado na Figura 3.1(a). As inclusões de alumina do tipo *cluster* são formadas a partir da desoxidação ou reoxidação, como mostrado na Figura 3.1(b). Existem também as inclusões de alumina em forma de coral que são originadas das dendritas e/ou dos *clusters* (Figura 3.1 (c)). (ZHANG e THOMAS, 2006)

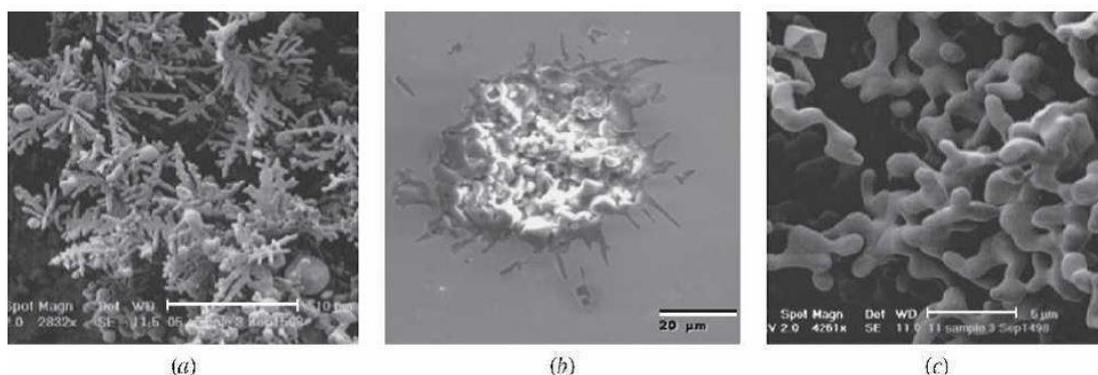


Figura 3.1 - Morfologia das inclusões de alumina geradas durante desoxidação de aços baixo carbono desoxidados ao alumínio: (a) dendrítica e cluster de alumina, (b) cluster de alumina e (c) alumina em forma de coral. (ZHANG e THOMAS, 2006)

Para DEKKERS et al., (2002) à medida que o teor de oxigênio dissolvido no aço decresce, são formadas inclusões de aluminato de ferro, dendritas de alumina, e por fim poliedros de alumina, respectivamente.

3.3.2 - Aluminato de Cálcio

As inclusões de aluminatos de cálcio são formadas no refino secundário durante o tratamento do aço com CaSi, ou ainda a partir da interação com escória quando existe a adição de cal.

Segundo CHOUDHARY e GHOSH (2008), o cálcio quando é adicionado ao aço líquido pode modificar inclusões de óxido, dessulfurar o aço e controlar a morfologia das inclusões de sulfeto. No entanto, uma adição de cálcio insuficiente leva à modificação incompleta das inclusões de alumina e consequente formação de aluminatos de cálcio sólido com ponto de fusão elevado. Estas inclusões formadas prejudicam a lingotabilidade do aço. Por outro lado, o cálcio em excesso além de levar à formação de um grande número de inclusões de sulfetos de cálcio, que prejudica também a lingotabilidade, pode causar erosão nas válvulas submersas do lingotamento contínuo. Porém quando o cálcio é adicionado de forma adequada, ele transforma as inclusões de alumina em aluminatos de cálcio líquidos nas temperaturas de trabalho do aço, diminuindo o depósito dessas inclusões nas paredes das válvulas submersas, evitando problemas de lingotabilidade.

As modificações das inclusões de alumina ocorrem com a adição progressiva de cálcio, seguindo a seguinte sequência: fase sólida $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_6)$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA})$, e fase líquida $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{12}\text{A}_7)$, e finalmente para a fase sólida $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$, conforme Figura 3.2. A tabela III.2 relata as propriedades físicas e as composições estequiométricas dos aluminatos de cálcio.

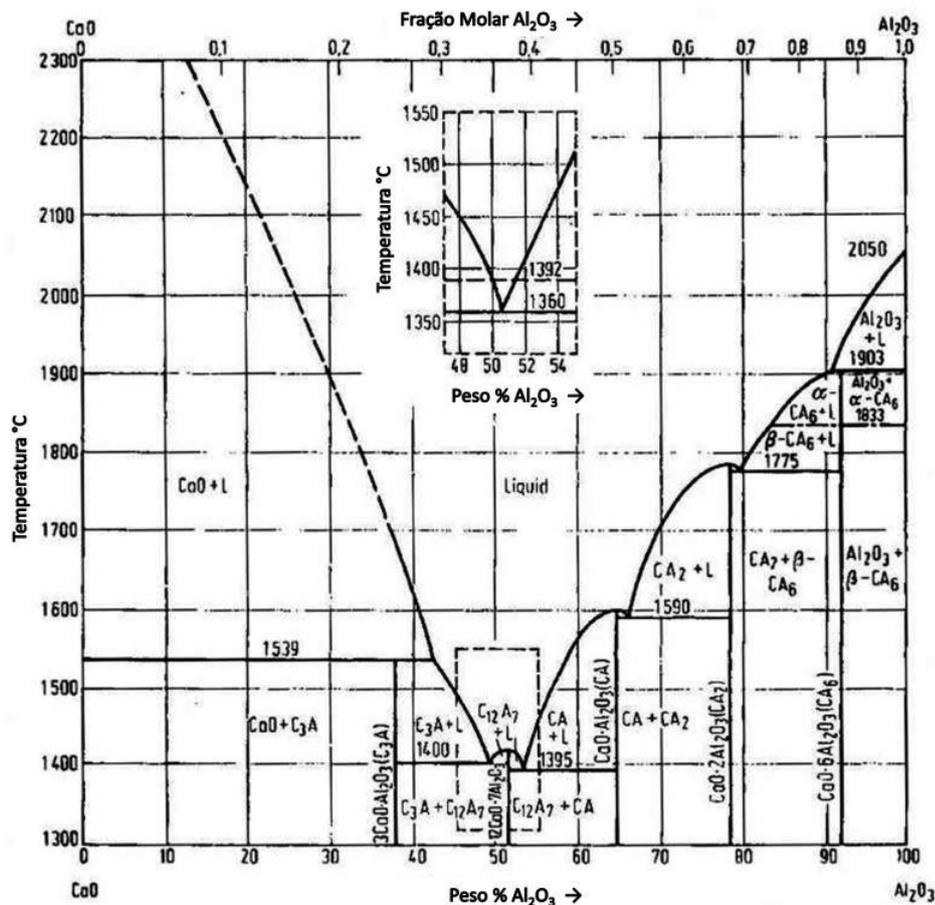


Figura 3.2 - Diagrama binário do sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (CICUTTI, MADÍAS e GONZÁLEZ, 1997)

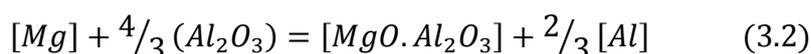
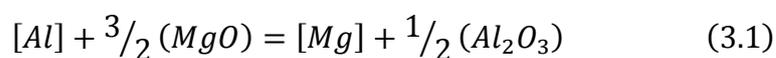
Tabela III.2 - Propriedades físicas dos aluminatos de cálcio. (MORAES, 2009)

Nome	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
Hexa-aluminato monocálcico	CA ₆ (CaO.6Al ₂ O ₃)	1850	3,38	2200
Di-aluminato monocálcico	CA ₂ (CaO.2Al ₂ O ₃)	1750	2,91	1100
Aluminato monocálcico	CA(CaO.Al ₂ O ₃)	1605	2,98	930
Hepta-aluminato dodecálcico	C ₁₂ A ₇ (12CaO.7Al ₂ O ₃)	1455	2,83	-
Aluminato tricálcico	C ₃ A(3CaO.Al ₂ O ₃)	1535	3,04	-

3.3.3 - Espinélio

As inclusões de espinélio, que possuem magnésio em sua composição, se formam em aços desoxidados ao alumínio durante a metalurgia secundária, se a escória de panela estiver bem desoxidada (com baixos níveis de FeO e MnO). Essas inclusões se formam principalmente pela reação entre o aço líquido e a escória de panela, e algumas vezes pela reação entre o aço e os refratários. (VERMA et al., 2012)

A mudança das inclusões de Al₂O₃ para o sistema MgO.Al₂O₃ é causada pela reação entre metal-escória. Para uma desoxidação muito intensa, elevado teor de Al₂O₃ e uma basicidade elevada da escória de refino de panela, o MgO da escória ou da linha de revestimento da panela pode ser reduzido pelo [Al]. Como resultado, o [Mg] é reduzido a partir da interface metal-escória ou aço líquido-refratário, e em seguida reage com as inclusões de Al₂O₃ formando o sistema de inclusões MgO.Al₂O₃. O mecanismo de transformação do sistema de inclusão Al₂O₃ → MgO.Al₂O₃ pode ser representado da seguinte forma. (YANG et al., 2011)



A figura 3.3 representa a região onde o espinélio é a primeira fase a solidificar no diagrama Al₂O₃-MgO-SiO₂, e a tabela III.3 exhibe as propriedades das inclusões observadas neste grupo.

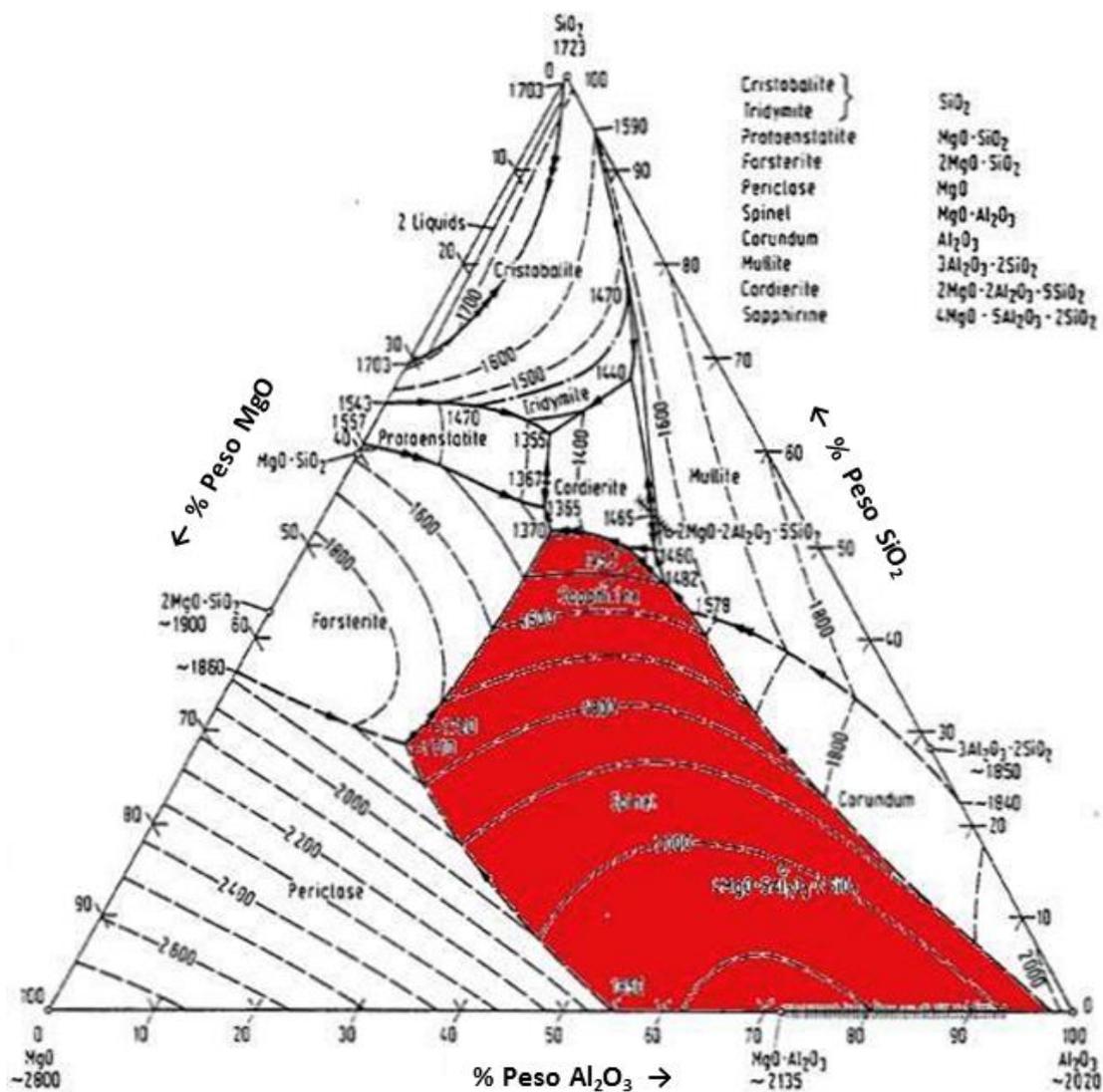


Figura 3.3 - Diagrama de fases do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, mostrando o campo do espinélio como fase primária da solidificação. Adaptado (SLAG ATLAS, 1995)

Tabela III.3 – Propriedades físicas das principais inclusões de espinélio. (FACO, 2005)

Nome	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm^3)	Dureza Vickers (HV)
Periclásio	MgO	2800	3,581	1000
Espinélio	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2135	3,58	2300
Enstatita	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1557	3,19	1000
Forsterita	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1890	3,22	1200
Cordierita	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	1460	2,55	-
"Pyrope"	$3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	-	-	-
Safirina	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1482	3,45	-

3.3.4 - Silicatos

Os principais produtos da desoxidação com Mn/Si, são as inclusões de MnO e SiO₂. Uma pequena quantidade de Al₂O₃ também pode estar presente. O CaO também pode se incorporar, como resultado da interação entre o aço líquido reagindo com o CaO da escória de panela ou distribuidor. (KANG e LEE, 2004)

O sistema CaO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ é de grande interesse para o controle de inclusão em aço desoxidado ao Si/Mn. A desoxidação complexa com Si/Mn é indispensável para a produção de aço com alto valor agregado, tais como cordoalhas para pneu, aço mola e aço de alta liga (36%Ni aço Invar), a fim de evitar os efeitos nocivos das inclusões sólidas de Al₂O₃, que podem ser formadas quando Al é utilizado como desoxidante. As inclusões de Al₂O₃ geralmente causam a ruptura da cordoalha durante o seu processo de produção, portanto as inclusões devem ser deformáveis durante o processo de laminação do arame. (KANG e JUNG, 2004)

Os silicatos de alumínio-mangânês e cálcio-alumínio podem ser vistos nos diagramas ternários dos sistemas Al₂O₃-MnO-SiO₂ (Fig. 3.4(a)) e Al₂O₃-CaO-SiO₂ (Fig. 3.4(b)). Na tabela III.4 são apresentadas as propriedades físicas da sílica e dos principais silicatos.

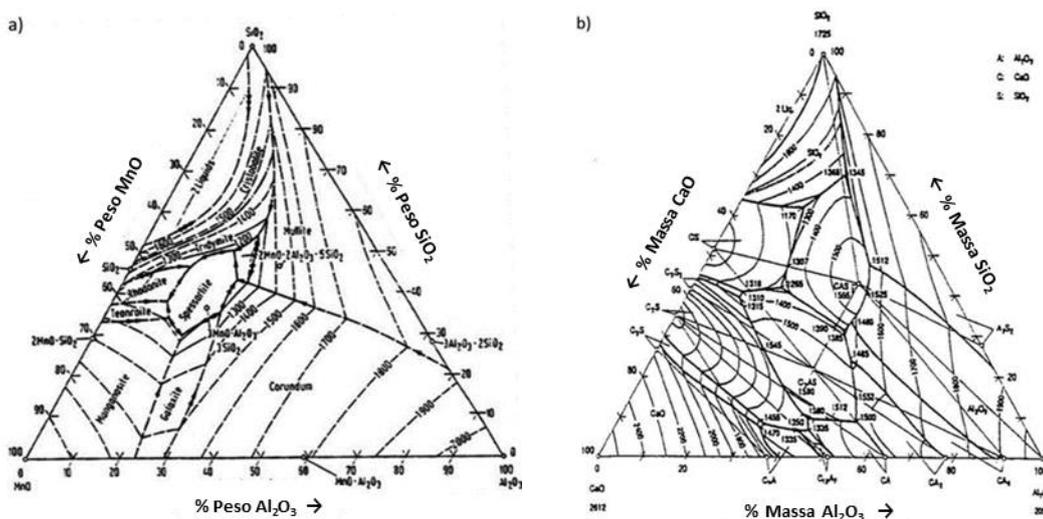


Figura 3.4 - Diagramas de fases dos sistemas ternários: a) Al₂O₃-MnO-SiO₂ e b) Al₂O₃-CaO-SiO₂. (SLAG ATLAS, 1995)

Tabela III.4 - Propriedades físicas da sílica e dos principais silicatos. (MORAES, 2009)

Nome	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
Cristobalita	SiO ₂	1723	2,23	1600
Tridimita	SiO ₂	1670	2,26	1600
Quartzo	SiO ₂	1710	2,65	1600
Galaxita	MnO.SiO ₂	1560	4,23	1500-1700
Mulita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1850	3,15	1500
Rodonita	MnO.SiO ₂	1291	3,72	750
Tephrorita	2MnO.SiO ₂	1345	4,04	950
Espessartita	3MnO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂	1195	4,18	1000-1100
Mn-anortita	MnO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	-	-	-
Mn-corderita	2MnO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂	-	-	-
Pseudovollastonita	CS (CaO.SiO ₂)	1544	2,90	1000
Rankenita	C ₃ S ₂ (3CaO.2SiO ₂)	1475	-	-
Larnita	C ₂ S (2CaO.SiO ₂)	2130	2,97-3,70	-
Alita	C ₃ S (3CaO.SiO ₂)	2070	3,22	-
Anortita	CAS ₂ (CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	1550	2,77	-
Gehlenita	C ₂ AS (2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂)	1590	3,04	-
Ca-corderita	C ₂ A ₂ S ₅ (2CaO.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂)	-	-	-
Grossularita	C ₃ AS ₃ (3CaO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂)	-	3,50	-

3.3.5 - Sulfetos

Os efeitos benéficos das inclusões de sulfeto de manganês nos aços são bem conhecidos, tais como a melhoria da usinabilidade e o retardamento do crescimento dos grãos. A morfologia dessas inclusões de sulfeto tem um efeito significativo sobre as diversas propriedades dos aços.

Após vários estudos de correlações entre as condições de solidificação e a morfologia das inclusões de MnS, elas foram classificadas em três tipos. São eles: Tipo I: sulfetos globulares dispersos aleatoriamente (Fig. 3.5(a)), Tipo II: sulfetos em forma de uma haste fina (Fig. 3.5(b)) e Tipo III: sulfetos angulares (Fig. 3.5(c)). (OIKAWA et al., 1995)

Além destes tipos, existem também os sulfetos dendríticos (Fig. 3.5(d)) que têm a morfologia influenciada pelos elementos de liga, tais como Al, C e Si. No entanto, o mecanismo da evolução das diferentes morfologias e sua modificação por adições de elementos de liga ainda é incerto. (OIKAWA et al., 1995)

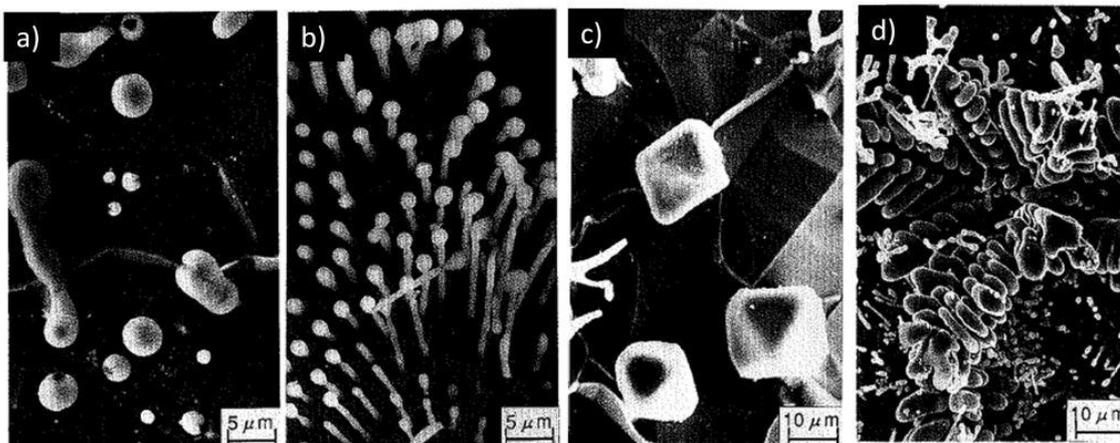


Figura 3.5 - Sulfeto de manganês (a) Tipo I (globular), (b) Tipo II (haste fina), (c) Tipo III (angular) e (d) (dendrítico). (OIKAWA et al., 1995)

3.4 - Tratamento com Cálcio para Modificação das Inclusões

O cálcio é um elemento metálico com alto poder de dessulfuração e desoxidação, que é adicionado ao aço em forma de fio ou como material granulado. A forma mais comum utilizada nas aciarias é o pó de cálcio combinado com outros elementos (Al, Si, Mn, Ba, Zr, Ce e Fe) e envolvido com uma chapa fina de aço com o formato final de arame. O cálcio puro tem um ponto de ebulição de 1491 °C, e ao entrar em contato com o banho líquido, se vaporiza diminuindo o seu rendimento. A injeção de arame de cálcio pode ser feita de duas maneiras: a) injeção direta do arame na superfície do banho, ou injeção através de um tubo refratário imerso dentro do aço. A figura 3.6 mostra de forma esquemática os dois modos citados de adição de cálcio em arame no aço.

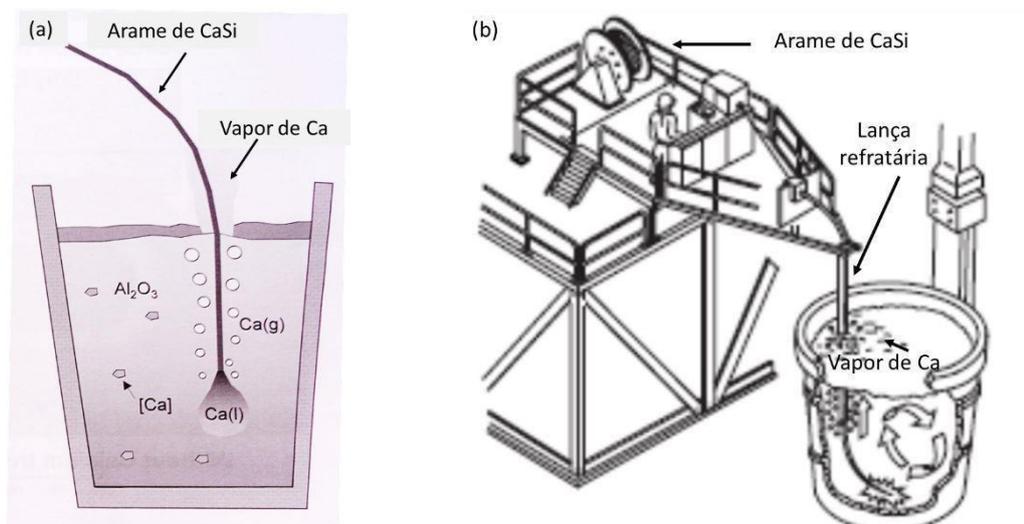


Figura 3.6 - (a) Adição de fio de cálcio direto na superfície do banho e (b) adição de cálcio em arame através de lança refratária imersa no aço. (CICUTTI e SCHWERDTFEGER, 2008).

Para KOR e GLAWS (1998), quando o cálcio é adicionado em fio pelo método convencional, existe a possibilidade do arame não seguir uma linha reta até o fundo da panela, fazendo com que ele reaja em uma profundidade menor do banho metálico, diminuindo o seu rendimento. Já com a utilização da lança refratária, o arame é direcionado para o fundo da panela, o qual reage sob uma pressão ferrostática maior, reduzindo a sua evaporação e conseqüentemente aumentando o rendimento do cálcio, que ainda é melhorado com a utilização simultânea de argônio. A figura 3.7 representa a diferença do rendimento com a utilização dos diferentes métodos de adição para taxas inferiores a 0,20Kg de Ca/t de aço.

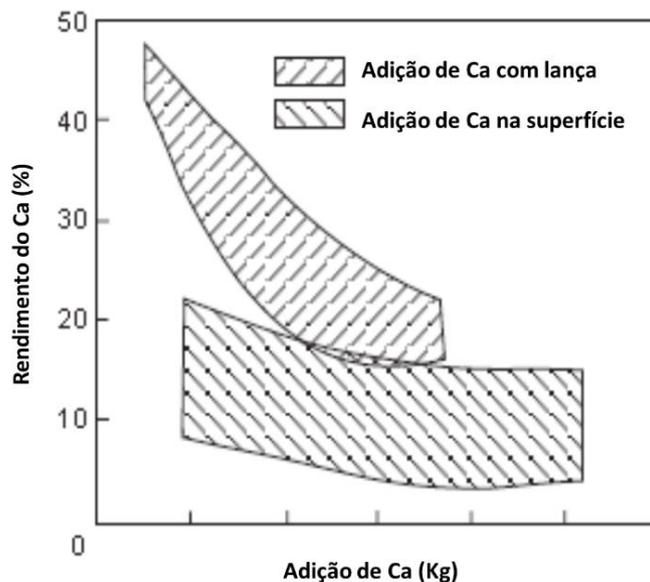


Figura 3.7 - Comparação entre os rendimentos obtidos com adição de cálcio utilizando lança e pelo método convencional. (KOR e GLAWS,1998)

O tratamento com cálcio é um método bem estabelecido para transformar inclusões de óxido e sulfeto em inclusões menos nocivas, que podem ter efeitos benéficos sobre as propriedades dos aços. A transformação de *clusters* de alumina sólida em aluminatos de cálcio líquidos é uma técnica muito usada para evitar a formação de *clogging* nas válvulas submersas do lingotamento contínuo em aços desoxidados ao alumínio. (HOLAPPA et al., 2003). Alguma quantidade de cálcio também pode reagir com o enxofre dissolvido, resultando na formação de inclusões de sulfeto de Ca-Mn (CICUTTI, MADÍAS e GONZÁLEZ, 1997).

Segundo PIRES e GARCIA (2004), os produtos da desoxidação dos aços acalmados ao alumínio são as inclusões de alumina pura com alto ponto de fusão, superior a 2000 °C, isto é, estas inclusões se encontram no estado sólido na temperatura de trabalho do aço. Portanto, a adição adequada de cálcio no aço modifica este tipo de inclusão, transformando-as em aluminatos de cálcio líquidos, conforme pode ser observado no diagrama binário $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, mostrado anteriormente na Fig. 3.2.

O ponto de fusão dos aluminatos de cálcio irá diminuir à medida que o teor de CaO aumenta, até chegar na fase de óxido líquido, cerca de 22% de CaO, quando ocorre a primeira formação do composto $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ até atingir 1600°C . A fase líquida continua a aumentar à medida que o teor CaO aumenta. A temperatura mínima de fusão dos aluminatos de cálcio líquido é de cerca de 1400°C , e eles podem permanecer em forma líquida, mesmo depois do aço solidificado. (PIRES e GARCIA, 2004)

O modelo proposto por YE, JONSSON e LUND (1996) demonstra que o mecanismo de modificação das inclusões pelo tratamento com cálcio segue a seguinte sequência:



Esta sequência de transformações está ilustrada na figura 3.8. As etapas são:

- a) Difusão do Ca, O e S dissolvidos para superfície da inclusão de alumina sólida;
- b) Uma camada de CA_6 forma rapidamente sobre a superfície da alumina;
- c) Uma camada de CA_2 forma rapidamente sobre a superfície CA_6 ;
- d) Uma camada de CA forma na superfície CA_2 ;
- e) Uma camada de aluminato de cálcio líquido se forma sobre a superfície de CA;
- f) Por fim, uma camada de CaS sólido é formada sobre CA_x devido à baixa atividade de oxigênio em equilíbrio com CA_x .

Antes da precipitação do CaS sobre a superfície de aluminato de cálcio, o Ca e o S dissolvidos continuarão a se difundir para superfície dos aluminatos de cálcio líquidos, e o CaO dos aluminatos intermediários de maior teor de CaO continua a se difundir para os de menor teor de CaO e para a alumina.

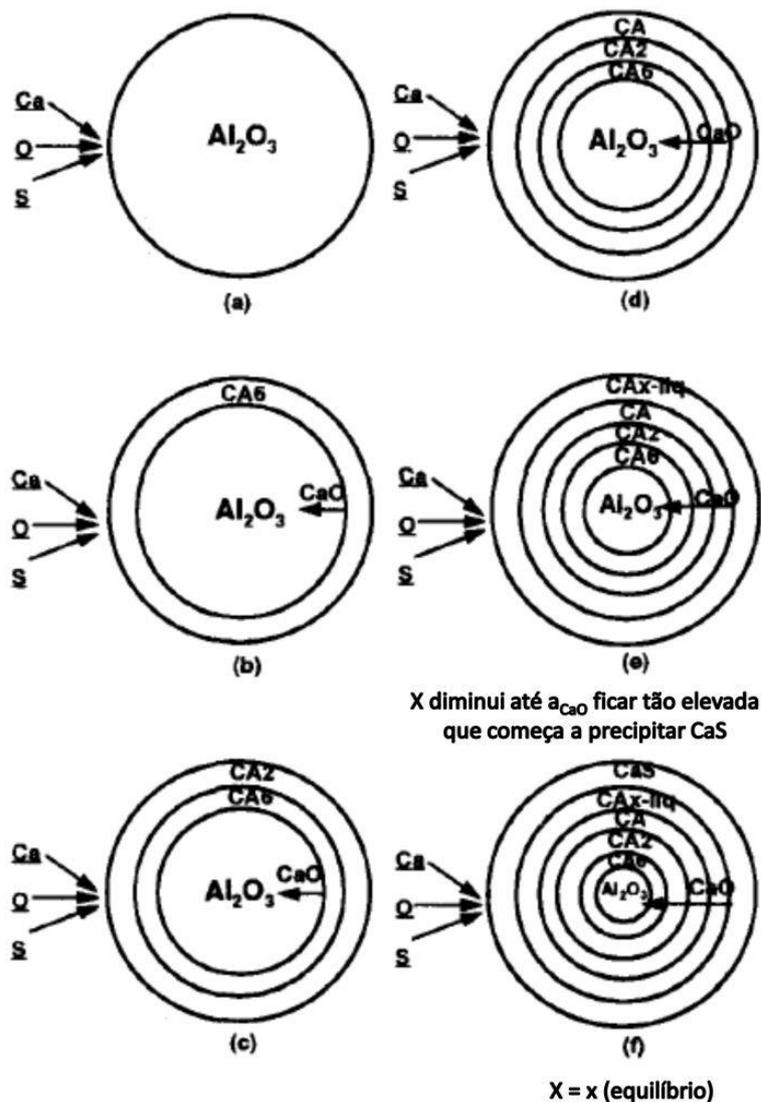


Figura 3.8 - Mecanismo de modificação da Al_2O_3 pelo tratamento com cálcio. (YE, JONSSON e LUND, 1996)

Para HIGUCHI et al. (1996), a modificação das inclusões pela adição do cálcio ocorre como descrito a seguir. Inicialmente o cálcio dissolvido no aço reage rapidamente com inclusões de alumina formando aluminatos e sulfetos de cálcio. Os teores de CaO e CaS nas inclusões diminuem gradualmente à medida que ocorre a vaporização do cálcio com o passar do tempo (Fig. 3.9). Nos seus experimentos, o cálcio dissolvido modificou rapidamente a composição química das inclusões, devido à sua elevada taxa de evaporação. Ele também investigou a relação entre cálcio dissolvido, o CaO e o CaS contido nas inclusões e mostrou que as condições críticas para a presença da fase CaS nas inclusões tiveram uma boa correlação com o que foi previsto, baseado na termodinâmica.

Porém, os fatores que controlam o tempo de dissolução do cálcio e a composição química das inclusões não foram bem esclarecidos.

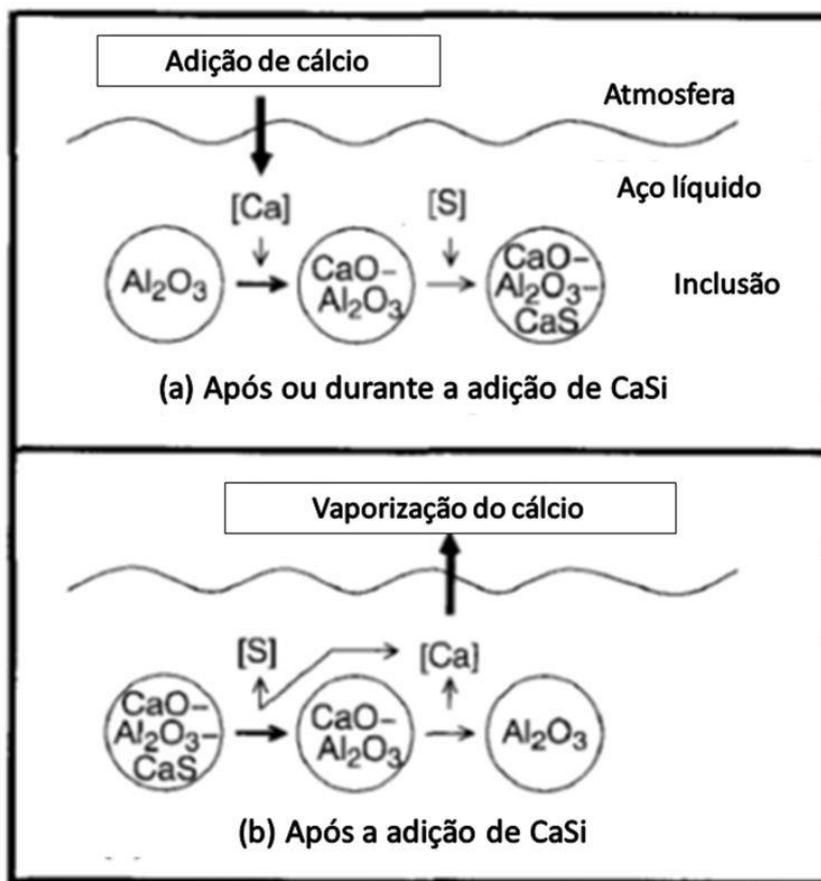


Figura 3.9 - Mecanismo de modificação da composição química das inclusões (HIGUCHI et al., 1996)

Segundo CHOUDHARY e GHOSH (2008), o grau em que as inclusões de Al_2O_3 são modificadas pelo tratamento do aço com cálcio depende da reação competitiva entre $[\text{O}]$ e $[\text{S}]$ com $[\text{Ca}]$ no aço líquido. Quando o cálcio é adicionado no aço desoxidado ao alumínio, primeiro ocorre a conversão das inclusões de alumina em aluminatos de cálcio. Se o aluminato de cálcio formado tiver elevado teor de CaO , a inclusão terá uma alta capacidade de dessulfurar, podendo absorver quantidades significativas de enxofre. Como o aço resfria, a solubilidade do enxofre na inclusão diminui, precipitando o CaS e resultando em uma inclusão duplex de CaS ou CaS-MnS e aluminato de cálcio.

Um importante aspecto da adição de cálcio durante o tratamento do aço é a formação dos aluminatos de cálcio líquidos e o efeito da modificação do cálcio na morfologia das inclusões (Fig. 3.10). Na prática 0,5-0,7 kg de CaSi por tonelada de aço é suficiente para controlar a morfologia das inclusões, dando origem a pequenas inclusões globulares cobertas com uma camada de CaS, que são menos prejudiciais às propriedades físicas e mecânicas do aço. (DEO e BOOM, 1993)

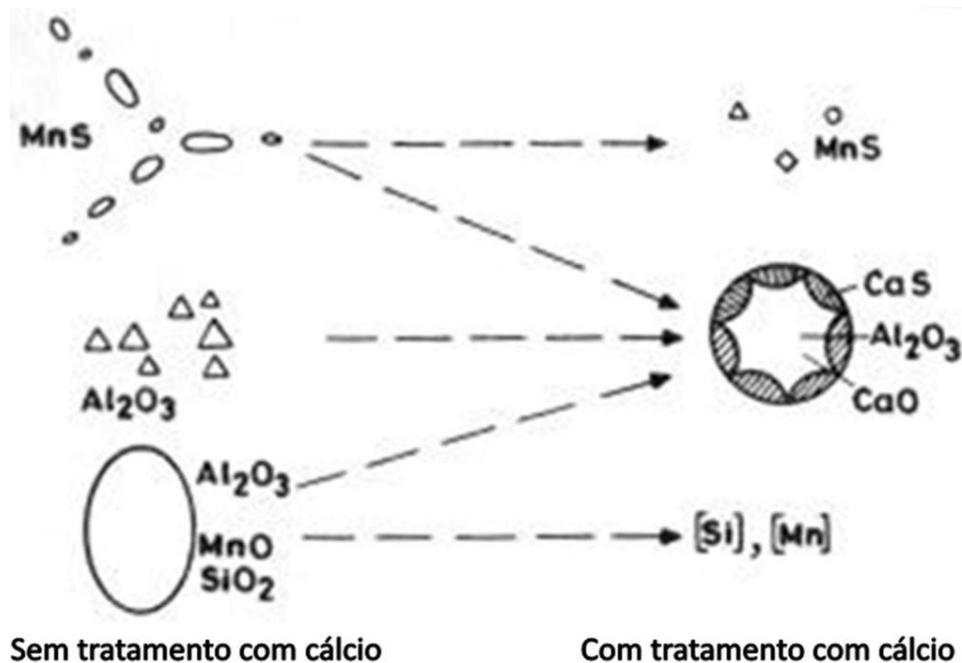


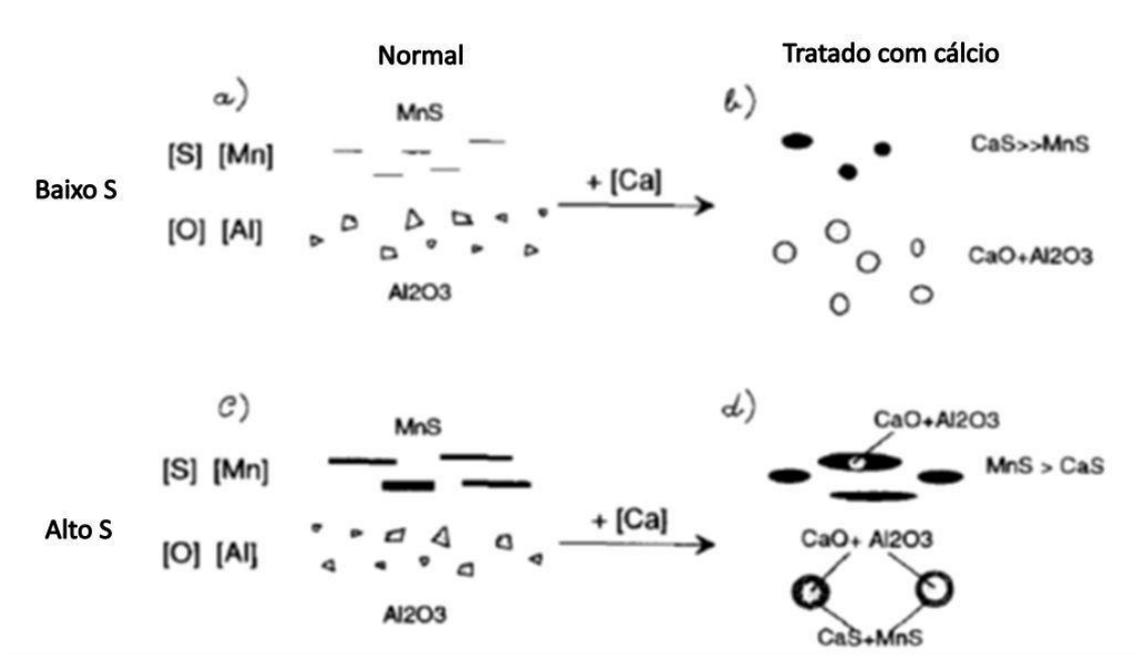
Figura 3.10 - Representação esquemática da modificação das inclusões pelo tratamento com cálcio. (DEO e BOOM, 1993)

Para HOLAPPA e HELLE (1995), ao adicionar cálcio em aços desoxidados ao alumínio, as inclusões de alumina pura mudam gradualmente para aluminatos de cálcio líquidos na temperatura de 1600°C, quando o teor de CaO atinge 35%. Com baixos teores de alumínio e enxofre (0,01% ambos), não há nenhuma saturação de CaS, mas a primeira fase a ser precipitada com a saturação do CaS é o silicato de cálcio. Com alto teor de enxofre (0,05 ou 0,1% S), a saturação do CaS é facilmente alcançada provocando a reação de dessulfuração e limitando a possibilidade de modificar as inclusões em aços resulfurados.

O efeito das modificações em inclusões de óxido de cálcio pode ser visto na Fig. 3.11. O cálcio é convertido gradualmente de inclusões de alumina dura e sólida em aluminatos de cálcio líquidos, que tomam uma forma globular no aço líquido, que se mantêm durante a solidificação e após a laminação. A modificação das inclusões de óxido tem um efeito benéfico durante o lingotamento, reduzindo a obstrução das válvulas submersas do lingotamento contínuo, causado por deposição de inclusões de alumina.

A maior parte do enxofre pode estar associada aos sulfetos de cálcio em aços de baixos teores de enxofre ($S < 0,005\%$) e quantidade mínima de enxofre é precipitada como sulfetos de manganês. Assim, a maioria dos sulfetos quase não se deformam durante a laminação (Fig. 3.11(b)). Se o teor de enxofre é alto ($S > 0,030\%$), não é possível ter todo o enxofre na forma de CaS, mas na forma de MnS contendo um pouco de CaS (Fig. 3.11(d)). Eles são deformáveis, mas menos do que na forma de MnS pura. Os sulfetos muitas vezes estão combinados com a fase óxida como "oxisulfetos", conforme mostrado na figura 3.11.

As inclusões típicas para os aços tratados com cálcio e alto teor de enxofre são inclusões de aluminatos de cálcio, que são cercados por um anel de sulfeto (Fig. 3.11(d)). A maior parte dessas inclusões são muito pequenas, menores que $5\mu\text{m}$. Dependendo da prática de produção de cada aciaria, eventualmente inclusões grandes podem ser encontradas.



- a) Baixo enxofre, desoxidado com Al b) o mesmo + tratamento com cálcio
 c) Alto enxofre, desoxidado com Al d) o mesmo + tratamento com cálcio

Nota: a dimensão das inclusões não está em escala

Figura 3.11 - Inclusões de óxidos e sulfetos no estado laminado. (HOLAPPA e HELLE, 1995)

3.4.1 - Relação entre o Cálcio e o Oxigênio Total

Segundo HOLAPPA et al. (2003), o teor de oxigênio naturalmente influi na quantidade de cálcio necessária para converter a alumina em inclusões de aluminatos cálcio. A figura 3.12 mostra os resultados para teores de oxigênio total de 10, 20 e 40 ppm, combinado com teores de enxofre de 100 a 250 ppm. Para baixos teores de oxigênio, a janela líquida é obtida com uma pequena quantidade de cálcio, porém ela fica muito estreita. Quando o teor de oxigênio é aumentado, a quantidade de cálcio aumenta e a janela fica mais larga. O efeito do enxofre pode ser visto nas posições das linhas de saturação do CaS. O alto teor de enxofre desloca as linhas para baixo fazendo com que a janela fique ainda mais estreita. Na prática siderúrgica, a dispersão do teor de oxigênio e a difícil predição do rendimento do cálcio podem trazer problemas no tratamento com cálcio.

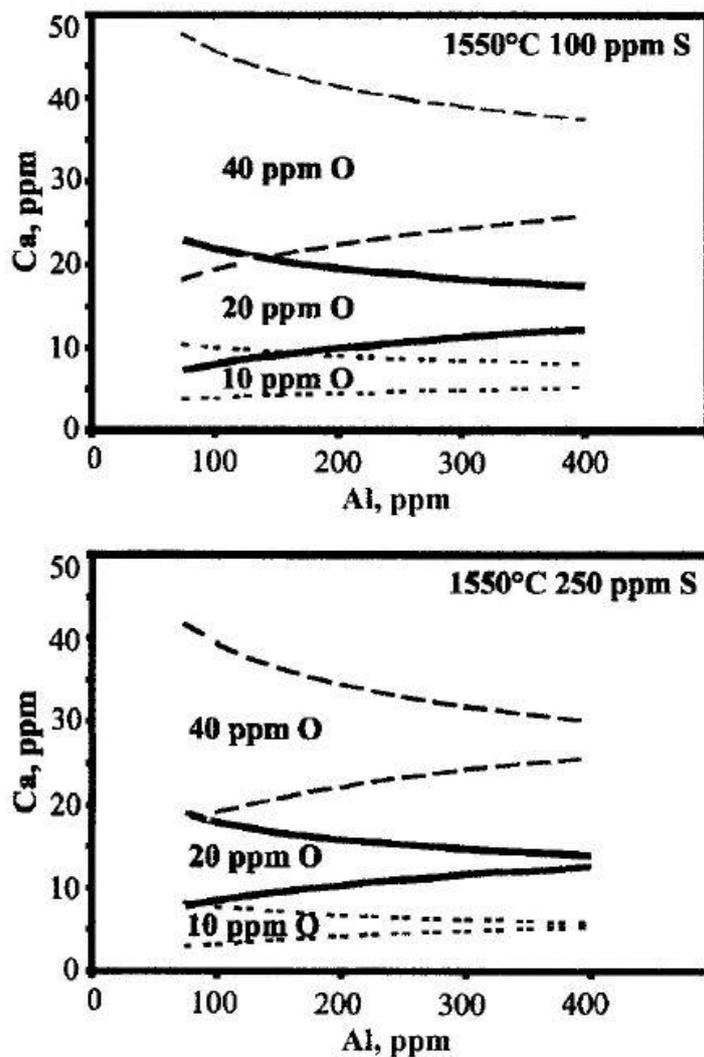


Figura 3.12 - Efeito do oxigênio total (10, 20 e 40 ppm) na janela líquida com 100 ou 250 ppm de S. (HOLAPPA et al., 2003)

Para CHOUDHARY e GHOSH (2008), o teor de oxigênio total do aço fornece uma previsão sobre a concentração de inclusões de óxido em aços com baixos teores de enxofre. Portanto, o grau de modificação das inclusões pode ser monitorado através da medição do oxigênio total e Ca total no aço. Com base na estequiometria de vários compostos do sistema $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, valores de $[\text{Ca}]_{\text{total}}/[\text{O}]_{\text{total}}$ têm sido calculados para a variação de cada composto. A partir dos valores de $[\text{Ca}]_{\text{total}}/[\text{O}]_{\text{total}}$ e a variação do $[\text{Ca}]_{\text{total}}$ com o $[\text{O}]_{\text{total}}$ no aço, foi possível deduzir os tipos de aluminatos de cálcio formados, como mostrado na Fig. 3.13.

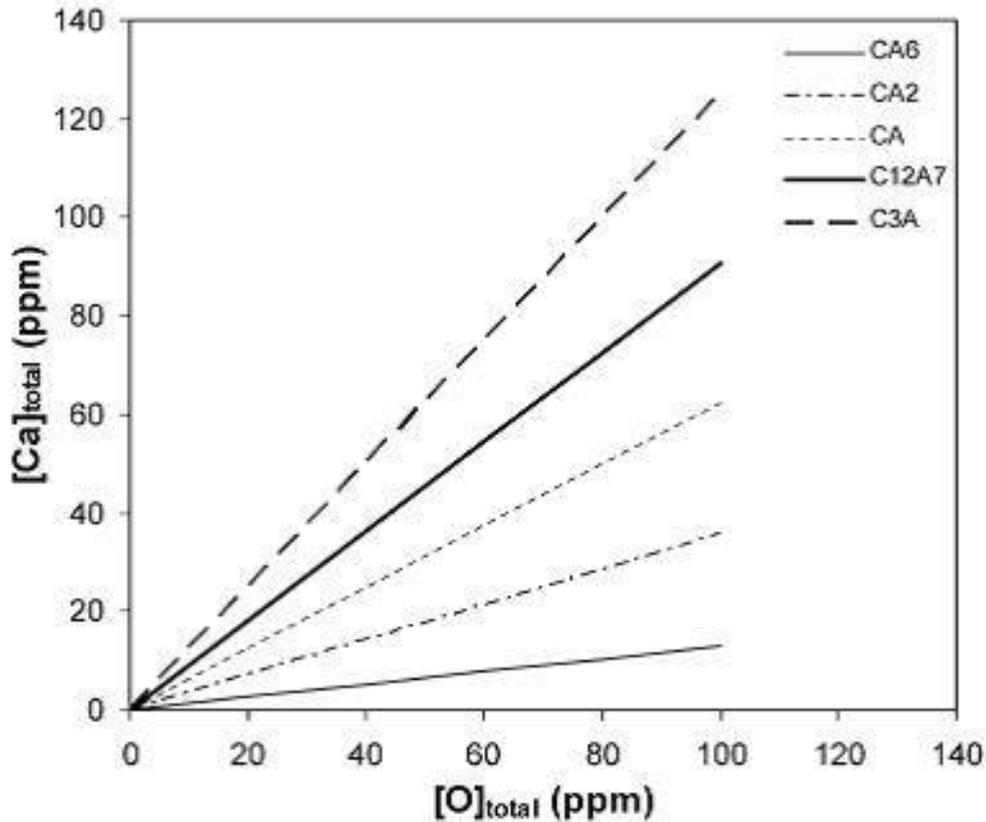


Figura 3.13 - Parcelas de cálcio e oxigênio total no aço para diversas composições das inclusões de aluminatos de cálcio. (CHOUDHARY e GHOSH, 2008)

Segundo TURKDOGAN (1988), valores semelhantes entre Ca_{total}/O_{total} nos aços desoxidados ao alumínio com diferentes teores de S e a formação inclusões de aluminatos líquidos, foram demonstrados por vários autores (Fig. 3.14). Nos aços com baixos teores de enxofre contendo de 50 a 80ppm de O, a relação Ca/O precisa estar na faixa de 0,7 a 1,2 para uma completa conversão do CaS saturado em aluminatos de cálcio líquidos. Para aços com teores de S > 100ppm, a relação Ca/O está na faixa de 0,36 a 0,6, correspondendo à formação de aluminatos sólidos $CaO.Al_2O_3$ e $CaO.2Al_2O_3$ ou $CaO.6Al_2O_3$ revestido com CaS, os quais causam obstrução nas válvulas submersas.

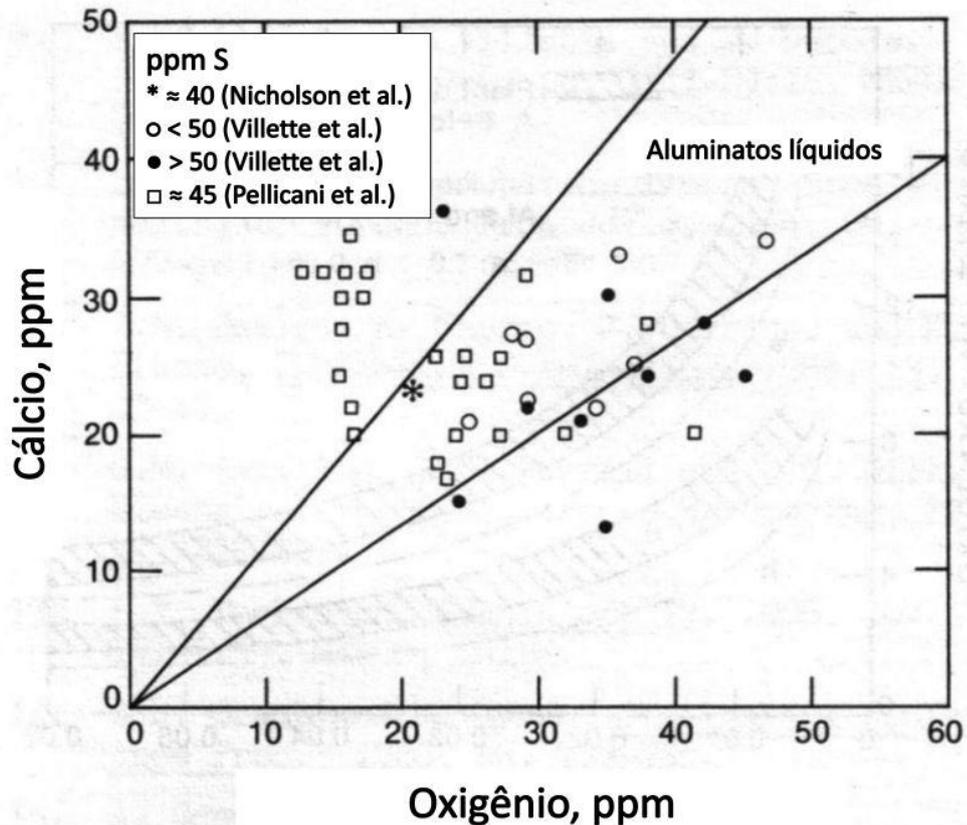


Figura 3.14 - Teores de cálcio e oxigênio em aços desoxidados ao alumínio em relação à região da composição dos aluminatos de cálcio líquidos. Adaptado (TURKDOGAN, 1988)

BANNENBERG (1995) estudou o comportamento da lingotabilidade dos aços em função da composição química das inclusões formadas após o tratamento com cálcio e a relação Ca_{total}/O_{total} . Ele observou que um aço contendo apenas inclusões puras de alumina tem uma lingotabilidade moderada, que é deteriorada a partir da transformação das inclusões de alumina em aluminatos.

A lingotabilidade começa a melhorar somente após a formação da primeira fase líquida, aproximadamente quando a relação Ca/O_{total} atinge 0,36 e é estabilizada durante a formação de fase $C_{12}A_7$, que ocorre quando a relação Ca/O_{total} atinge 0,6, onde 100% das inclusões estão líquidas (Fig. 3.15).

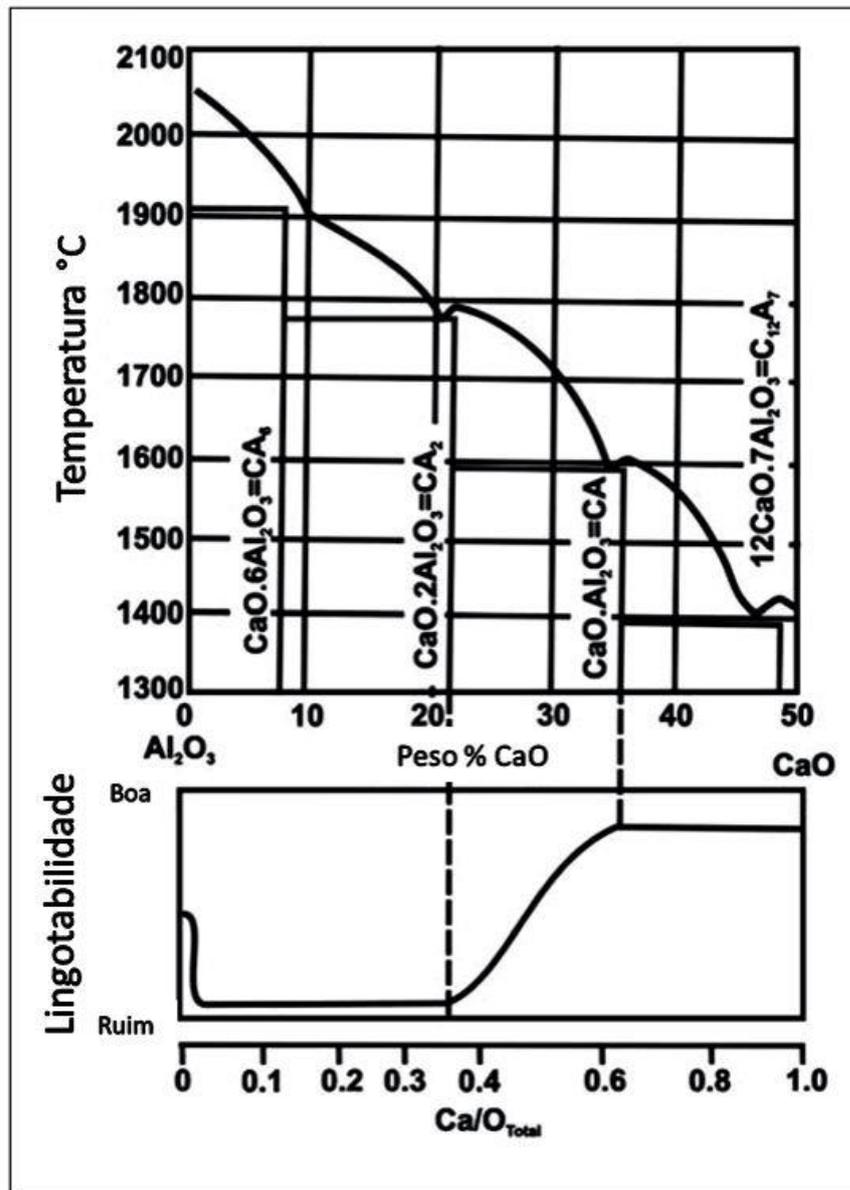


Figura 3.15 - Correlação da lingotabilidade do aço com a composição das inclusões.

(BANNENBERG, 1995)

GELDENHUIS e PISTORIUS (2000) também monitoraram a modificação das inclusões medindo os teores de oxigênio e cálcio totais contidos no aço. A relação em massa de $(Ca_{tot})/(O_{tot})$ maior que 0,6 é considerada satisfatória para proporcionar uma boa lingotabilidade. Se $(Ca_{tot})/(O_{tot})$ for igual a 0,6, as inclusões serão uma mistura de fase sólida CA e de fase líquida $(CaO)_{0,57}(Al_2O_3)_{0,43}$ na temperatura de trabalho do aço, 1550°C. Isto pode ser suficiente para garantir uma boa lingotabilidade, mas não é suficiente para tornar as inclusões 100% líquidas. A completa fusão das inclusões pode

ser alcançada quando a relação $(Ca_{tot}) / (O_{tot}) \geq 0,77$ na temperatura de $1550^{\circ}C$ (ou seja quando a maioria das inclusões formadas estão na fase $C_{12}A_7$).

A relação entre o teor de CaS contido nas inclusões e a razão (Ca_{total}/O_{total}) das inclusões (Fig. 3.16) mostra uma tendência geral de aumento do teor de CaS das inclusões com o aumento da (Ca_{total}/O_{total}) . Entretanto, o teor de CaS é geralmente mais elevado do que o previsto no equilíbrio, provavelmente por uma tendência cinética (possivelmente o cálcio injetado é mais susceptível de reagir com o enxofre dissolvido uniformemente distribuído, antes de modificar as inclusões de alumina, mesmo que termodinamicamente a última reação seja a mais favorecida). É interessante notar que quase todo o CaS está associado com a modificação das inclusões.

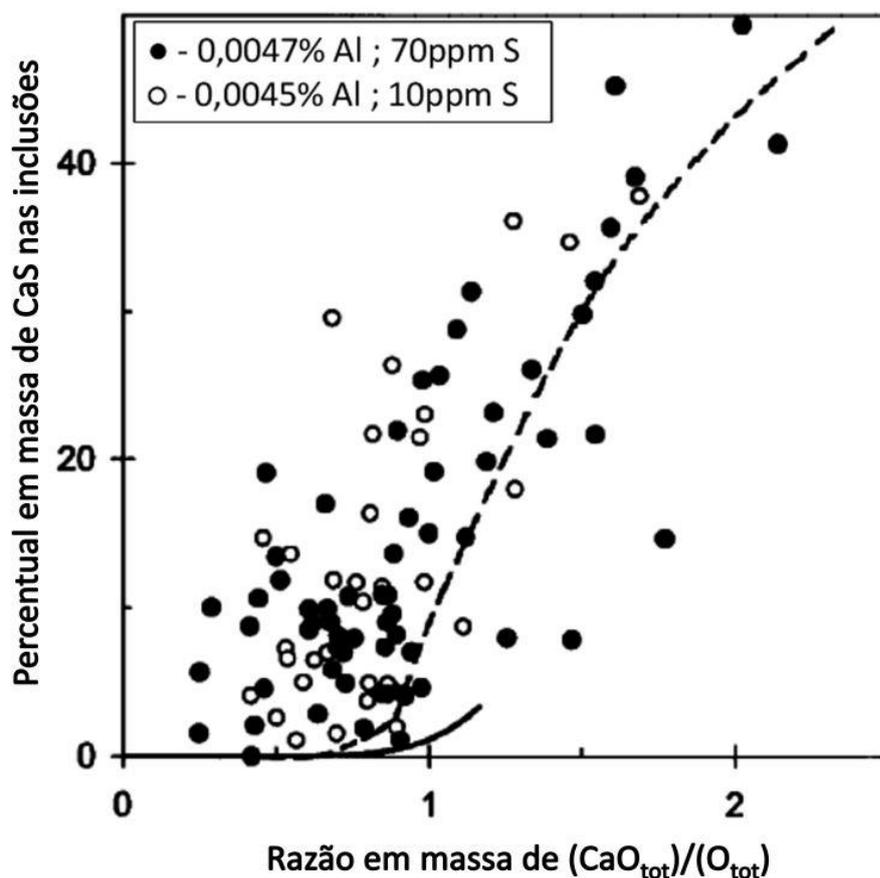


Figura 3.16 - Comparação entre o percentual em massa de CaS nas inclusões e a razão em massa entre $(Ca_{tot})/(O_{tot})$. (GELDENHUIS e PISTORIUS, 2000)

Segundo ABDELAZIZ et al. (2009), a adição de cálcio no aço resulta inicialmente em uma conversão mais ou menos pronunciada da alumina em aluminatos de cálcio até o começo da formação de sulfetos de cálcio. Os sulfetos de cálcio são sólidos nas temperaturas de trabalho do aço e podem ocasionar a obstrução nas válvulas submersas semelhante à causada pela alumina. O intervalo no qual todos os óxidos são líquidos, sem formação de sulfetos sólidos é o alvo de tratamento com cálcio. A sua localização precisa depende do enxofre e do oxigênio total contido no aço.

3.4.2 - Modificação das Inclusões de Espinélio

Segundo VERMA et al. (2012), as inclusões de espinélio são parcial ou totalmente modificadas pela adição de cálcio. As principais diferenças entre a modificação da alumina e das inclusões de espinélio pelo cálcio são as seguintes: (1) o óxido líquido é formado a partir da reação do cálcio com o espinélio, enquanto que o aluminato de cálcio é formado através da reação do cálcio com a alumina (por esta razão que alguns autores têm sugerido que o espinélio é mais fácil de ser modificado que a alumina) e (2) a modificação do espinélio envolve uma queda do MgO contido na inclusão, pois o magnésio dissolve no aço líquido após o tratamento do aço com cálcio .

Embora o MgO contido nas inclusões decresça após o tratamento com cálcio, pequenas quantidades ainda permanecem nas inclusões e podem contribuir significativamente para a sua liquefação. O efeito desse pequeno percentual de MgO é ilustrado na figura 3.17, que mostra o percentual de massa líquida na inclusão de $Al_2O_3.CaO.MgO$ com diferentes razões de Ca/O (alta razão de Ca/O corresponde a um alto grau de modificação). Claramente pode ser visto que razões de Ca/O menores que 0,6 não são líquidas no sistema $CaO.Al_2O_3$, mas com pequenas quantidades de MgO, a porção líquida das inclusões aumenta. A figura 3.17 mostra que a fração molar de Mg representado por $Mg/(Mg+Ca+Al)$ em torno de 0,025 é suficiente para transformar em 100% líquida a inclusão de $Al_2O_3.CaO.MgO$ com uma razão de Ca/O em torno de 0,6 e, para esta mesma faixa, a inclusão pode ser completamente sólida, caso não contenha nenhuma quantidade de Mg.

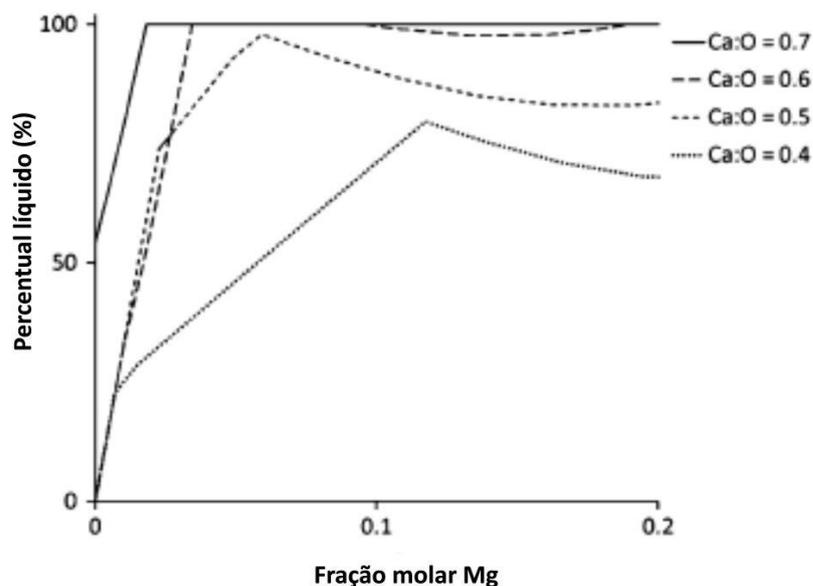


Figura 3.17 - Percentual de líquido na inclusão de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ (com diferentes razões em massa de Ca/O e razões molares de $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Al})$) a 1550°C , calculado no *Software FacStage*. (VERMA et al., 2012)

Para DENG e ZHU (2013), existem dois estágios para a evolução das inclusões: (I) $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$; (II) $\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}\text{-}\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$. Embora eles sejam parecidos, os mecanismos de formação são diferentes. A figura 3.18, mostra o mecanismo de formação das inclusões.

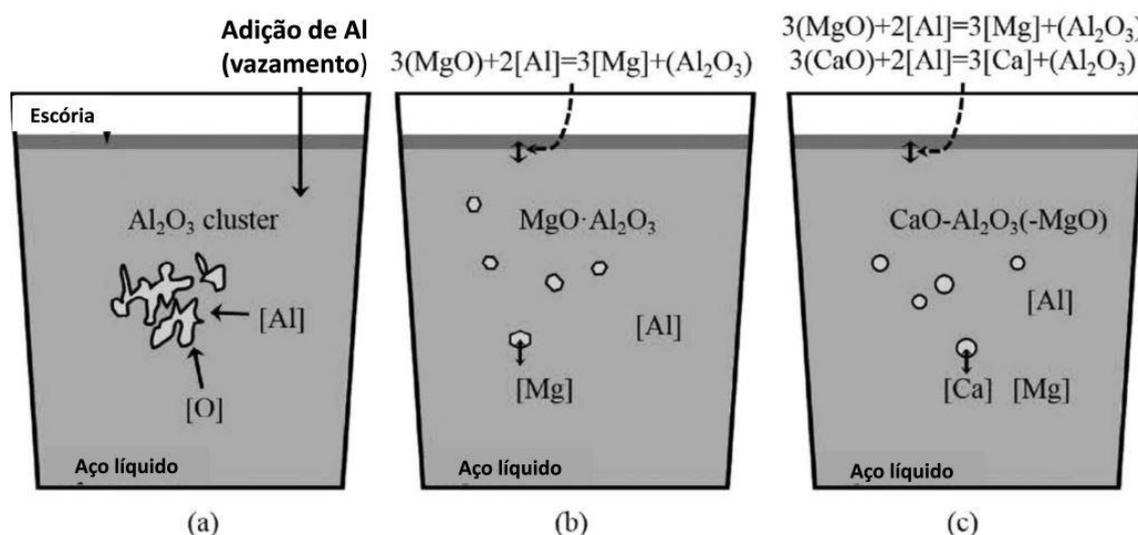


Figura 3.18 - Evolução das inclusões no aço líquido. (DENG e ZHU, 2013)

- (1) Quando o Al é adicionado no vazamento, uma grande quantidade de cluster de alumina é formado rapidamente, e a maior parte é flotada e vai para a escória, enquanto que uma pequena quantidade permanece no aço líquido com um baixo nível de oxigênio, conforme figura 3.18 (c).
- (2) O MgO é menos estável que o CaO, por esta razão o MgO da escória e do refratário é reduzido primeiramente pelo Al, formando Mg dissolvido, e a seguir as inclusões do sistema MgO.Al₂O₃ são formadas pela reação do Mg dissolvido e as inclusões de alumina, figura 3.18 (b).
- (3) Quando a reação entre o aço e escória se inicia, o CaO da escória também começa a ser reduzido pelo Al e então o Ca dissolvido é formado, conforme mostrado na figura 3.18 (c). Desta maneira o Ca e o Mg dissolvidos ficam no aço líquido. Se existir traços de Ca no aço líquido, as inclusões do sistema MgO-Al₂O₃ se tornam instáveis transformando em inclusões de CaO.MgO.Al₂O₃. A temperatura líquidas dessas inclusões é mais baixa que a do aço líquido, tornando-as líquidas e globulares, figura 3.18 (c). Como a reação continua, o teor de MgO das inclusões diminui até transformá-las totalmente em aluminatos de cálcio.

3.4.3 - Formação das Inclusões de Sulfetos

O Ca dissolvido no aço é baixo após a sua adição, devido à sua baixa solubilidade no ferro e à reação com as inclusões de alumina, formando aluminatos de cálcio. Os aluminatos de cálcio tornam-se líquidos à temperatura de 1600°C, quando o CaO contido reage em torno de 40%, conforme visto na figura 3.19 – ponto P_L. Quando o enxofre é muito baixo, o CaO contido aumenta junto com o Ca dissolvido, sem a formação de CaS. Acima do ponto P_L as inclusões são líquidas.

Se o teor de S no aço for alto, a atividade do cálcio no aço nunca será maior que a atividade do oxigênio. Isto pode ser observado no diagrama de equilíbrio Fe-Al-Ca-O-S, da figura 3.19. Se a adição de Ca for acima do ponto P₀, pode ocorrer a precipitação do CaS.

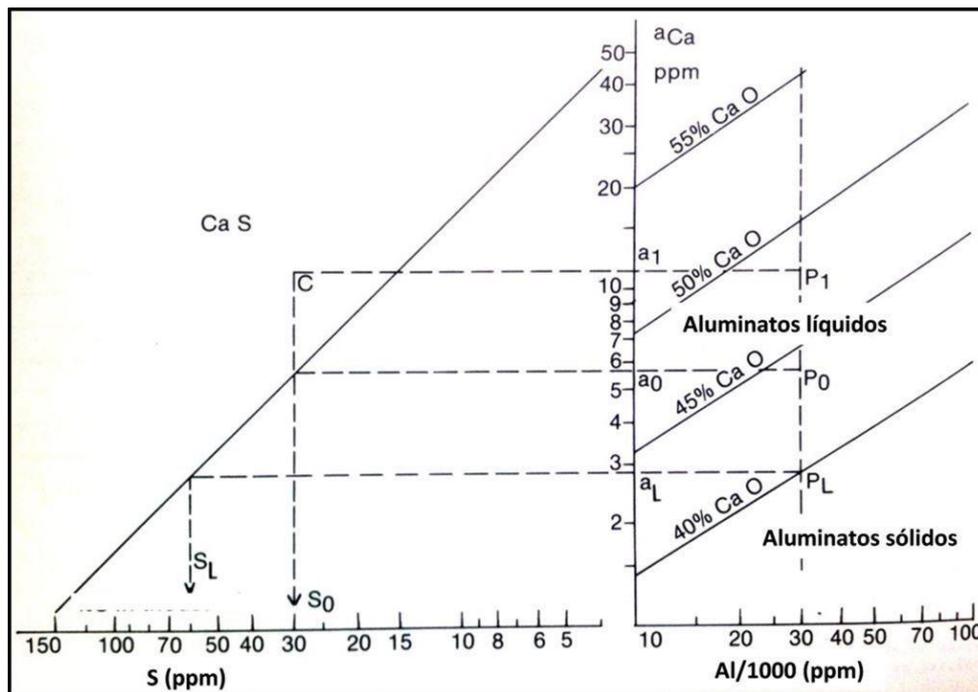


Figura 3.19 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Al-CaO-O-S (BOUSSARD et al., 1988)

Portanto, se o teor de S do aço for maior que S_L , que corresponde ao ponto P_L (aluminatos com 40% de CaO), será impossível lingotar o aço, pois as inclusões formadas ficariam no estado sólido, na forma de aluminatos e sulfetos de cálcio.

De acordo com YANG et al. (2013), foram observados em seus experimentos três tipos de distribuição das inclusões de CaS: germinada com o óxido, rodeando o óxido e distribuída uniformemente com o óxido. Os possíveis mecanismos de formação dos três tipos estão ilustrados na Fig. 3.20.

O primeiro tipo (germinação com óxido) pode ser formado após a adição do cálcio e perto do seu ponto de adição. Uma grande quantidade de CaS é formada, colidindo com as inclusões de espinélio ou de aluminatos de cálcio. Outro possível caminho para a formação desse tipo de inclusão é a nucleação heterogênea entre as partículas de espinélio e aluminatos, com a precipitação de CaS na sua superfície sem a presença de Ca no seu interior.

O segundo tipo (CaS rodeando o óxido) pode ser formado durante o processo de modificação do espinélio ou da alumina para aluminatos de cálcio, quando o CaO da superfície do aluminato de cálcio aumenta com a queda da temperatura, precipitando uma camada de CaS na superfície da partícula. Outra hipótese é que o CaS precipita consumindo o CaO contido no aluminato de cálcio.

O terceiro tipo (distribuição uniforme da inclusão) pode ser formado pela precipitação do CaS dissolvido no aluminato de cálcio durante a queda de temperatura durante o processo.

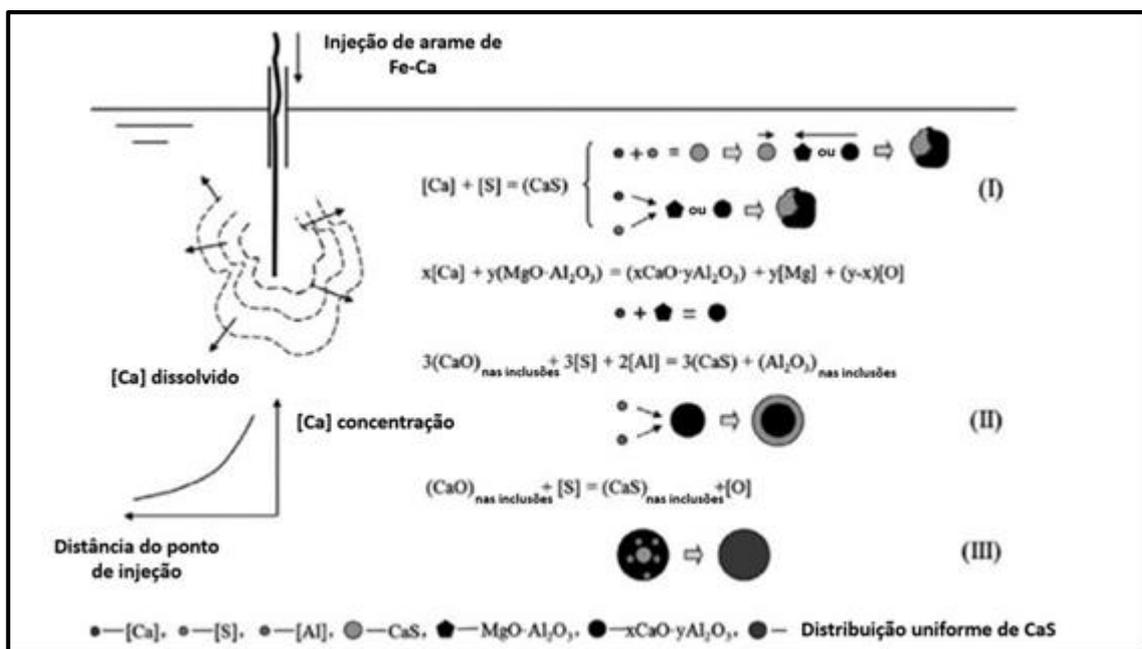


Figura 3.20 - Desenho esquemático da formação de diferentes tipos de inclusão de CaS. (YANG, et al., 2013)

3.5 - Rendimento da Adição do Cálcio no Aço

Vários são os fatores que influenciam o rendimento da adição do cálcio no aço, entre eles estão nível de oxidação, tempo de tratamento e velocidade de injeção do arame. A alta reatividade do cálcio e a alta pressão de vapor levam a um baixo rendimento durante o tratamento do aço. Em geral o rendimento é definido como a razão entre o cálcio remanescente e a quantidade total adicionada, que pode variar entre 10 a 30% (CICCUTI et al., 2001). O cálcio total é reduzido ao longo do processo, e o rendimento será diferente se medido imediatamente após a sua adição ou no produto final. Para PELLICANI,

DURAND e GUEUSSIER (1988), o rendimento da adição do cálcio depende das condições de injeção, como a qualidade do contato entre o metal e o pó de cálcio, e a capacidade de dissolução da liga. Quando o cálcio é injetado na panela, são consideradas três profundidades:

- Nível H1 – Onde a pressão do líquido é igual à pressão de vapor do cálcio injetado. A 1600°C a pressão de vapor para o cálcio puro é 1,8 atm, o que coloca o nível H1 a 1,1 metros abaixo do nível do líquido. Acima de H1, o cálcio é gasoso a 1600°C;
- Nível H2 – Onde o pó torna-se líquido. Para profundidades maiores que H2, o pó injetado está sólido;
- Nível H3 – Onde o invólucro de aço do arame funde e libera a liga em pó.

A figura 3.21 demonstra as três profundidades consideradas.

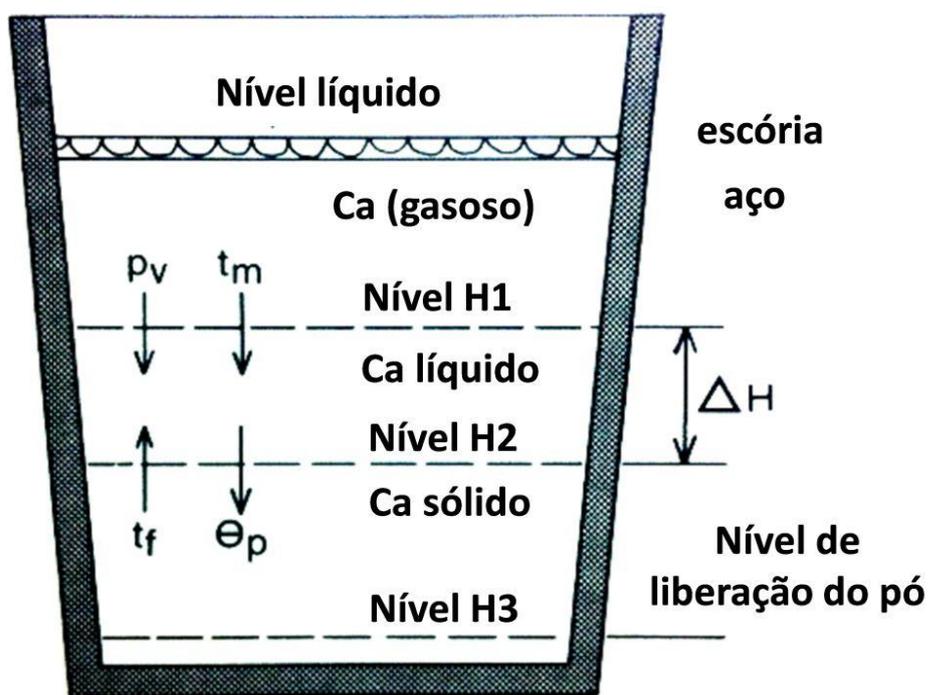


Figura 3.21 - Profundidades de dissolução da liga de Ca na panela. (PELLICANI, DURAND e GUEUSSIER, 1988)

Na figura 3.21, foi adotada a seguinte notação:

P_v = Pressão de vapor do cálcio;

t_m = Temperatura do aço;

t_f = Temperatura líquidus da liga injetada;

Θ_p = Temperatura da liga ao ser injetada no aço.

A dissolução do cálcio é rápida quando o pó de cálcio torna-se líquido, portanto a reação com o metal líquido é mais eficiente entre os níveis H1 e H2. O rendimento da injeção aumenta à medida em que o nível H1 aumenta e o nível H2 diminui.

TURKDOGAN, (1996 citado por KOR; GLAWS, 1998), mostra que o balanço para o consumo de cálcio é dado pelo seguinte somatório:

$$W_i = W_b + W_o + W'_o + W_s + W_v \quad (3.3)$$

Onde:

W_i = quantidade de cálcio adicionado;

W_b = quantidade de cálcio dissolvido no banho;

W_o = quantidade de cálcio retida em forma de inclusões de aluminatos e sulfetos;

W'_o = quantidade de cálcio que reagiu com a alumina, e em seguida flotou;

W_s = quantidade de cálcio que reagiu com a escória de panela;

W_v = quantidade de cálcio que vaporizou e queimou na superfície do aço líquido.

Nas considerações feitas pelo autor, $W_b \ll W_o$, assim a eficiência do cálcio utilizado no aço líquido é dada por:

$$\eta(Ca)_u = \left(\frac{W_o + W'_o}{W_i} \right) * 100\% \quad (3.4)$$

A eficiência de retenção do cálcio no aço líquido é representada por:

$$\eta(Ca)_r = \left(\frac{W_o}{W_i}\right) * 100\% \quad (3.5)$$

As experiências realizadas por TURKDOGAN (1988), em aços desoxidados ao alumínio com baixos teores de enxofre, mostram que a eficiência de retenção do cálcio diminui com o aumento da quantidade de CaSi injetado por tonelada de aço, pois a perda de cálcio é proveniente da flotação dos aluminatos de cálcio e inclusões de sulfetos durante o longo tempo de injeção da liga. Conforme a Tabela III.5, para uma adição de CaSi de 0,16kg/ton de aço, a eficiência de retenção do cálcio ($\eta(Ca)_r$) é em torno de 27%, e com 0,36 kg/ton, a retenção é de aproximadamente 16%, pois neste último caso existe uma grande remoção do oxigênio total e do S durante o longo tempo de injeção da liga. É notado também que o fator de retenção do cálcio é sempre menor no distribuidor do que na panela, mas ambos dependem do tempo de rinsagem e do tempo de lingotamento.

Tabela III.5 - Taxa de injeção de cálcio e eficiência de retenção na panela e no distribuidor (TURKDOGAN, 1996)

Ca injetado (kg/ton)	$\eta(Ca)_r$ na panela	$\eta(Ca)_r$ no distribuidor
0,16	24 – 30%	12 – 15%
0,36	12 – 18%	6 – 9%

Para LU, IRONS e LU (1988), os rendimentos do cálcio são calculados no processo industrial considerando-se o cálcio retido e o cálcio injetado no aço líquido.

$$Rendimento\ do\ cálcio = \frac{(\%Ca_{final} - \%Ca_{inicial})}{\%Ca_{adicionado}} \quad (3.6)$$

Onde:

Ca_{inicial}: Teor de Ca antes da adição de CaSi;

Ca_{final}: Teor de Ca no distribuidor;

Ca_{adicionado}: Quantidade de Ca adicionado, considerando 30% de Ca na liga de CaSi.

Os testes industriais realizados por LU, IRONS e LU (1988), comparam o cálcio total antes e depois da adição com diferentes taxas de injeção de CaSi, conforme visto na figura 3.22.

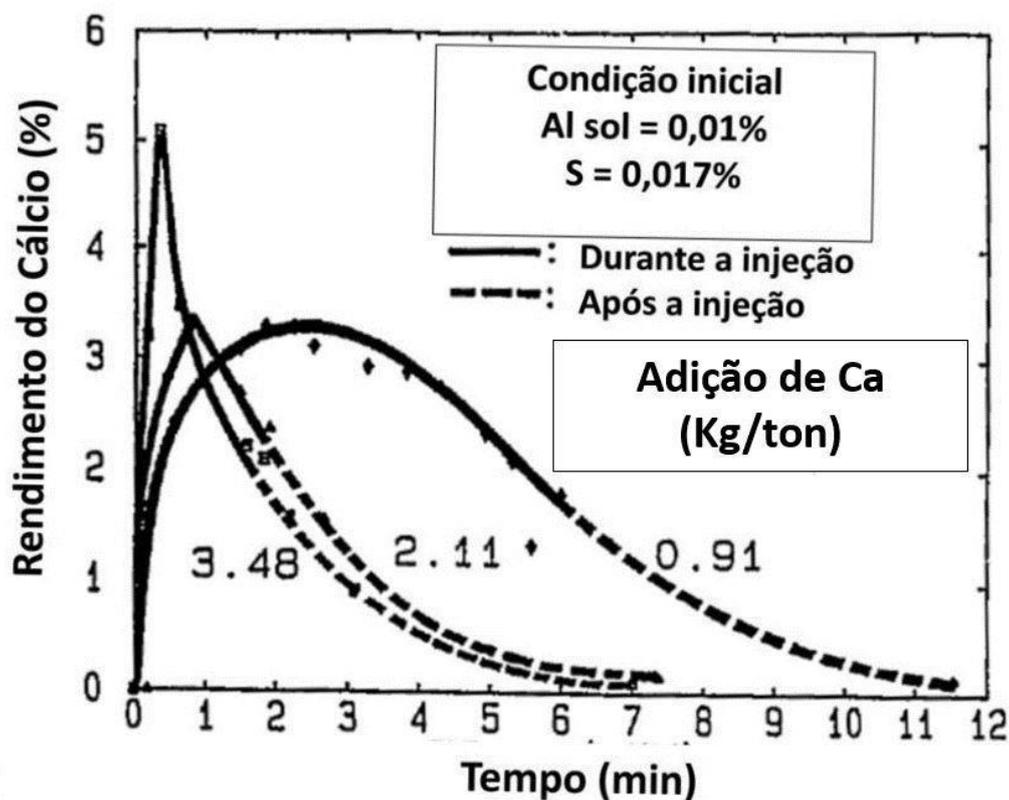


Figura 3.22 - Rendimento do cálcio em função do tempo para três diferentes taxas de injeção. (LU, IRONS e LU, 1988)

O rendimento do cálcio é aumentado até a metade da injeção e, após este momento, ele é reduzido.

A figura 3.23 demonstra que a quantidade de cálcio retida no aço tende a ser maior quanto menor for a taxa de injeção. O cálcio aumenta rapidamente no início da injeção e após um curto período de tempo ele estabiliza.

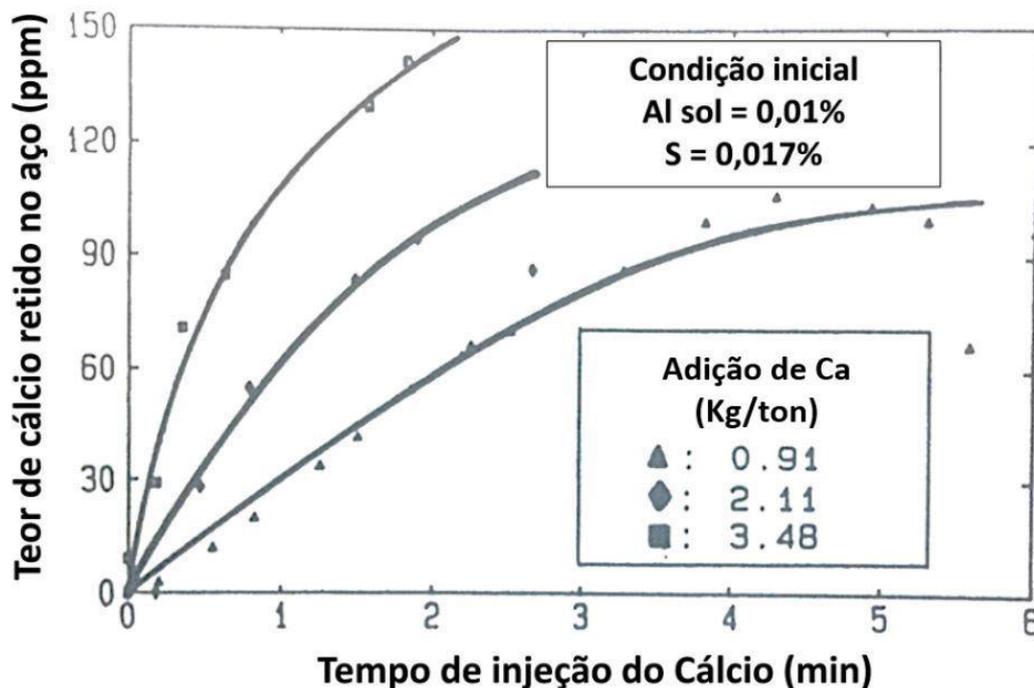


Figura 3.23 - Quantidade de Ca retido no aço em função do tempo de injeção para três diferentes adições. (LU, IRONS e LU, 1988)

O rendimento do cálcio deve ser cuidadosamente avaliado, principalmente quando comparado com diferentes tipos de práticas, assim como o uso de pó ou arame.

Nos experimentos realizados por ABDELAZIZ et al. (2009), o rendimento do cálcio na panela e no distribuidor aumenta com o aumento da quantidade de cálcio adicionada. A retenção do Ca no distribuidor é menor do que na panela devido à flotação do cálcio contido na forma de inclusões antes do lingotamento do aço, conforme visto na figura 3.24.

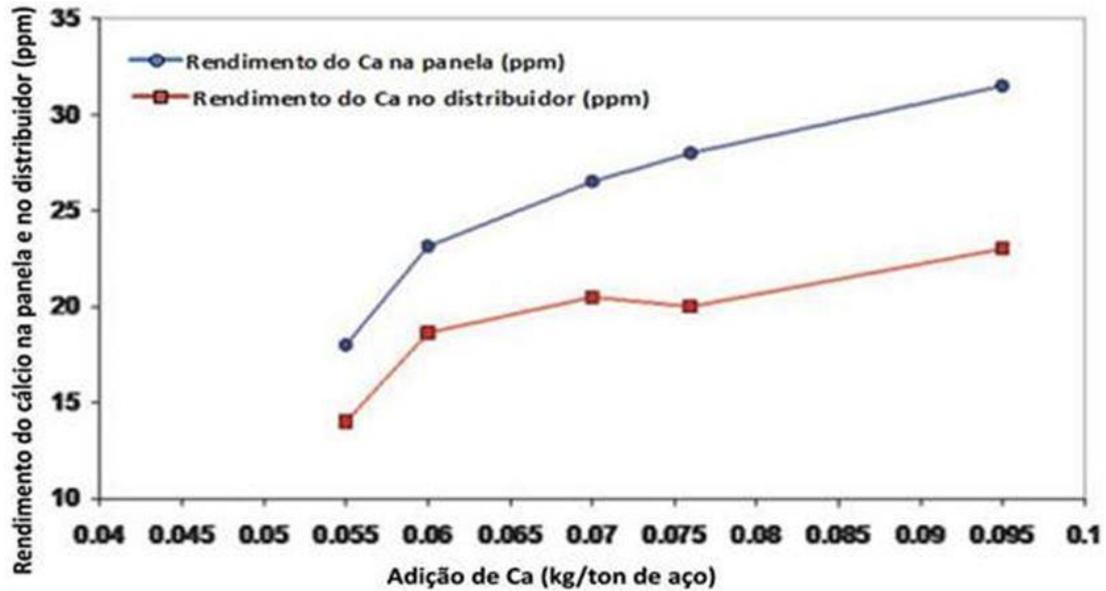


Figura 3.24 - Relação entre o Ca adicionado e o rendimento do Ca na panela e no distribuidor. (ABDELAZIZ et al., 2009)

BASAK, DHAL e ROY (2010) estudaram o rendimento do cálcio, e correlacionaram este resultado com vários parâmetros, como: teor de silício, velocidade de adição do arame de CaSi e temperatura do banho.

O efeito do teor de silício sobre o rendimento do cálcio é mostrado na figura 3.25, mantendo-se constante a velocidade do arame, a vazão de argônio e a borda livre da panela. Foi observado que o rendimento aumenta com o aumento do teor de silício no aço.

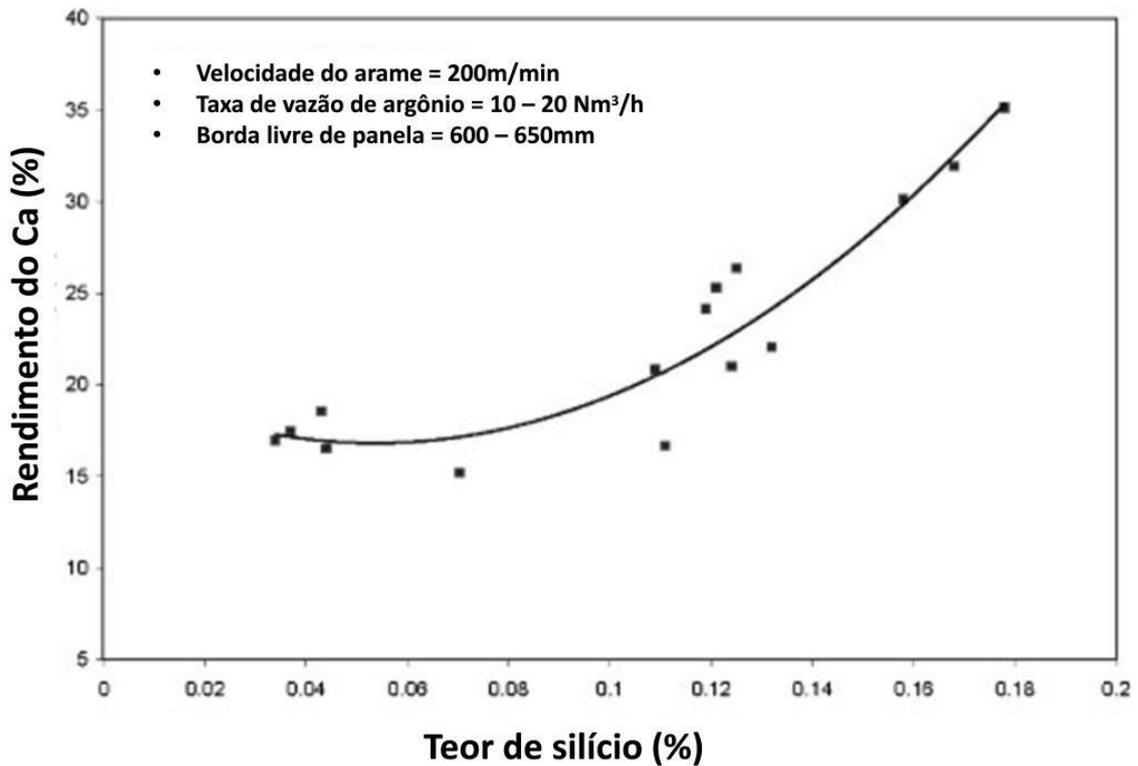


Figura 3.25 - Rendimento do Ca em função do teor de silício. (BASAK, DHAL e ROY, 2010)

Isto pode ser atribuído ao fato de que o teor de silício mais alto no aço faz com que o Si presente na liga de CaSi demore mais tempo para reagir com o banho metálico mantendo-se a pressão de vapor do CaSi mais baixa e, conseqüentemente, faz com que o Ca vaporize menos.

O efeito de diferentes velocidades de adição de arame no rendimento do cálcio é mostrado na figura 3.26.

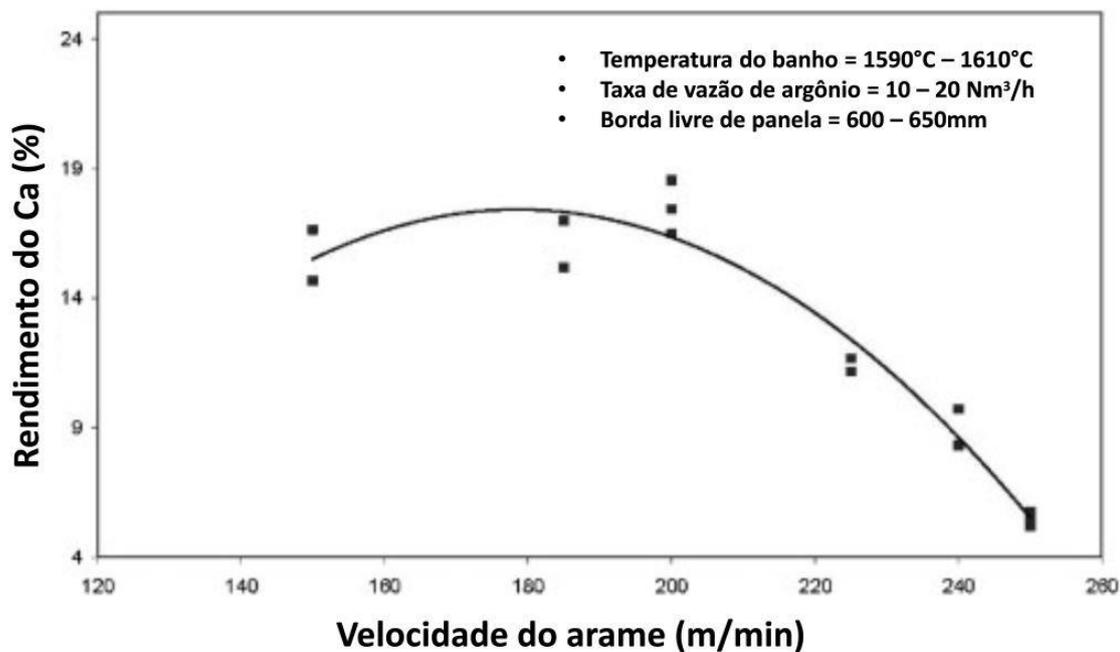


Figura 3.26 - Rendimento do Ca em função da velocidade de injeção do arame.

(BASAK, DHAL e ROY, 2010)

Observa-se que o rendimento do cálcio varia muito pouco até uma velocidade de 200m/min, após isso ele cai drasticamente. Segundo os autores, com o aumento da velocidade, o arame atinge uma maior profundidade aumentando o rendimento da liga, mas por outro lado uma velocidade muito alta pode acarretar em uma fusão mais rápida do arame, liberando mais rapidamente o pó que, como consequência, vaporiza mais rapidamente.

A figura 3.27 apresenta a relação entre o rendimento do cálcio e a temperatura do banho.

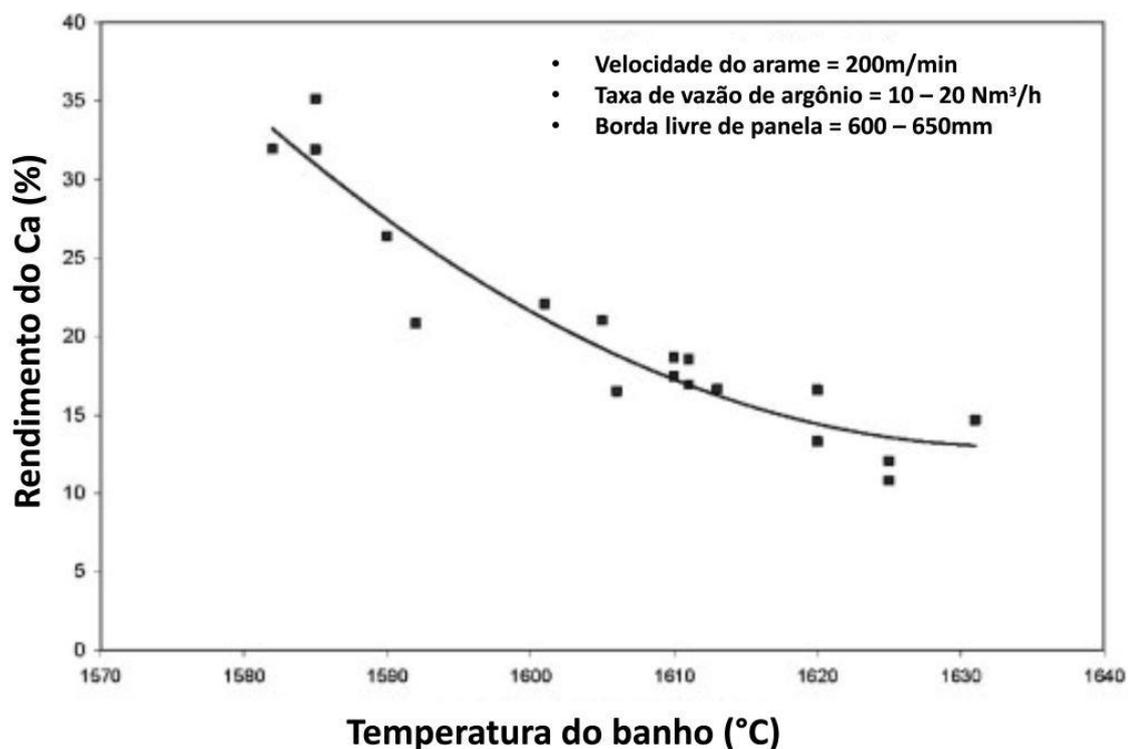


Figura 3.27 - Rendimento do Ca em função da temperatura do banho. (BASAK, DHAL e ROY, 2010)

Isto era esperado pois, com o aumento da temperatura do banho, o arame funde mais rapidamente e o pó de CaSi é liberado em uma profundidade mais baixa dentro do aço, provocando a perda pela queima do cálcio para atmosfera.

O estudo realizado por HEINKE e TAKAMA (1987 citado por KOR, 1988) mostra que a retenção do cálcio em uma corrida de 123 toneladas é determinada pela quantidade de cálcio adicionado e pelo cálcio retido na amostra retirada após esta adição. A figura 3.28 demonstra que o rendimento aumenta à medida que a temperatura é aumentada.

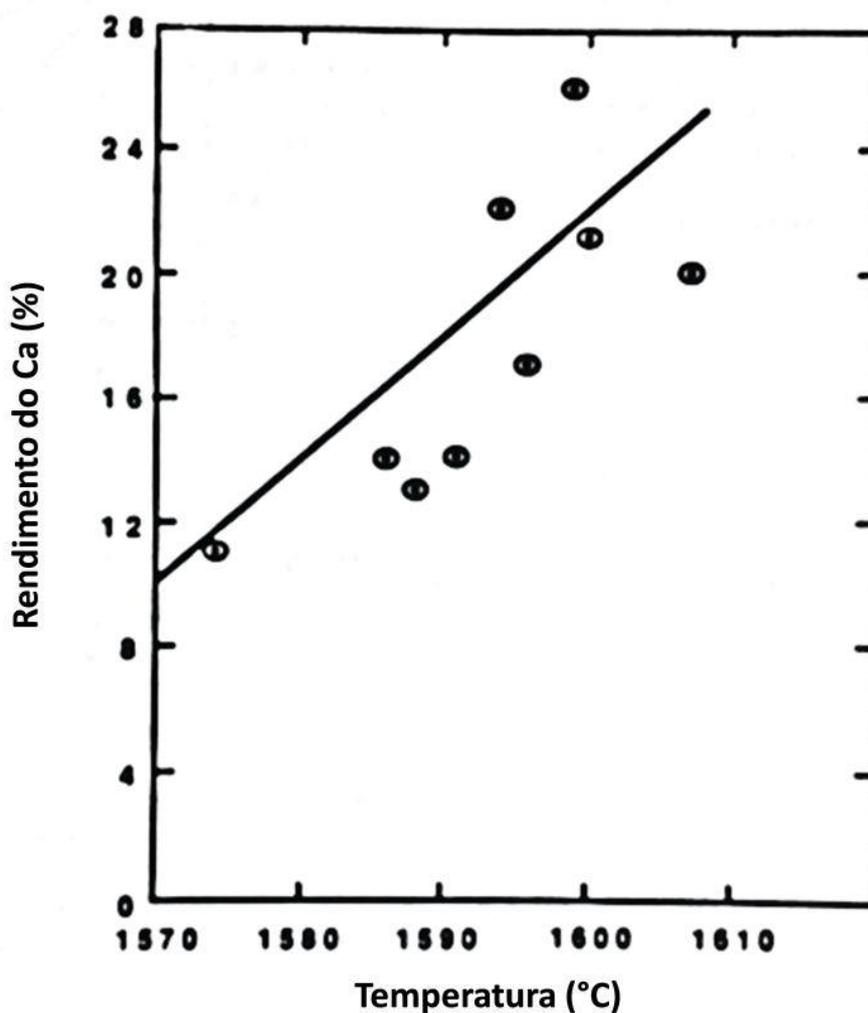


Figura 3.28 - Eficiência de retenção do Ca após a adição de CaSi (30%Ca) com uma taxa de injeção de 180m/min (10kgCa/min) em uma corrida de 123 toneladas (0,5kgCa/ton). (KOR, 1988)

Apesar da pressão de vapor do cálcio aumentar com o aumento da temperatura do banho líquido, o aumento na eficiência de retenção de cálcio é devido a taxa de reação mais rápida entre o cálcio e os componentes presentes no aço.

CICCUTI et al. (2001) avaliaram o rendimento do cálcio em função das variáveis temperatura do banho, tipo de liga de cálcio utilizada e composição da escória. Foi observado que o FeO contido na escória apresentou um importante efeito no rendimento (Fig. 3.29).

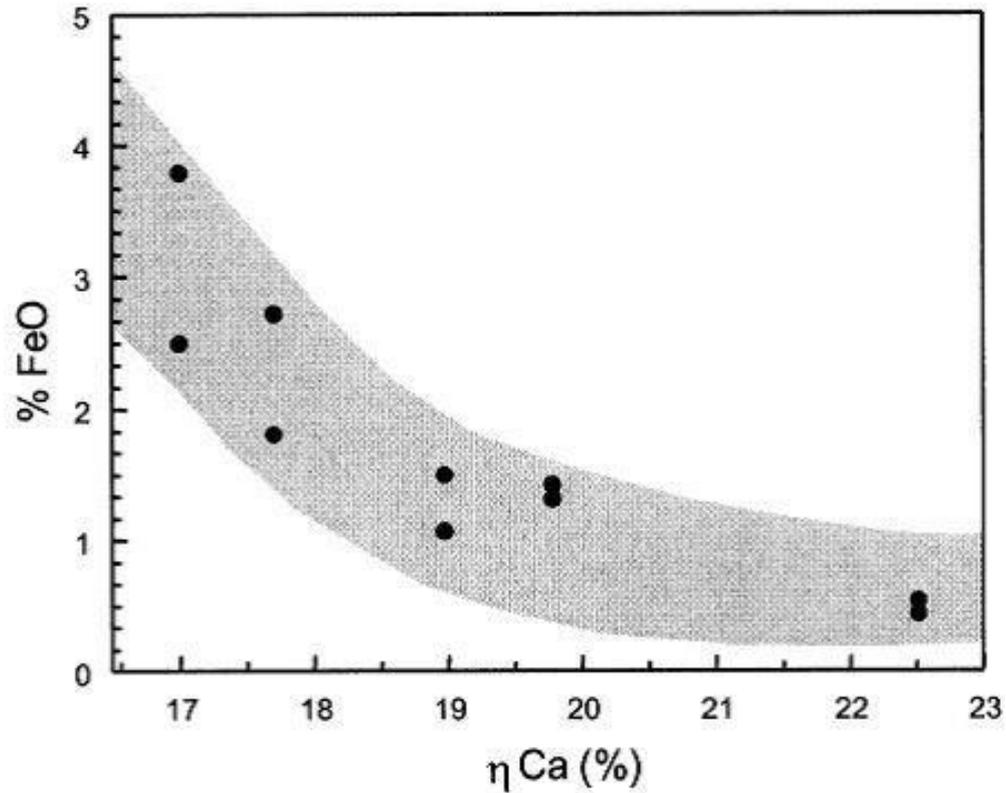


Figura 3.29 – Influência do FeO da escória no rendimento do cálcio. (CICCUTI, et al., 2001)

Isto pode ser atribuído à alta oxidação do cálcio durante o tratamento do aço.

Segundo KOR (1988), a eficiência de retenção do cálcio no aço líquido varia entre 15 e 30%, dependendo de condições específicas. Já para outros autores citados por ele, a variação do rendimento é diferente, conforme pode ser observado na Tabela III.6.

Tabela III.6 - Rendimento da adição do cálcio (%), segundo diferentes autores. (KOR, 1988)

Autores	Rendimento do cálcio (%)	Observação
(GUEUSSIER et al., 1983)	12 e 25	O rendimento aumenta à medida que aumenta a temperatura, carbono e silício no aço, para um teor de oxigênio total menor que 50ppm.
(OTOTANI, 1983)	10 a 20	Rendimento do cálcio durante a adição de arame de CaAl.
(DEWSNAP, 1982)	5 a 10	Quando a quantidade de cálcio adicionado é da ordem de 0,75kgCa/ton ou mais.

Para JACKISCH, JACKSON e EMERICK (2011), a liga constituída de arame de cálcio puro, envolvido por uma capa de tubo de aço sem costura, pode proporcionar um rendimento até 5 vezes maior que as ligas de cálcio convencionais, atingindo uma faixa entre 25 a 55%. A tabela III.7 mostra uma comparação das características e rendimentos das ligas de cálcio mais comuns utilizadas na siderurgia.

Tabela III.7 - Comparação dos arames de cálcio convencionais com o arame de cálcio puro revestido com tubo de aço sem costura. (JACKISCH, JACKSON, e EMERICK, 2011)

Tipo de arame	CaFe 30/70	AlCaFe 30/40/30	Arame com cálcio em pó	Arame com cálcio sólido	CaSi 30/60	Arame de cálcio puro revestido com tubo de aço
Teor de Ca na liga (%)	30	40	100	100	30	100
Densidade (g/m)	280	195	50	65	230	54
Diâmetro (mm)	13	13	9	9	13	9,6
Espessura da capa de aço (mm)	0,4 a 0,6	0,4 a 0,6	0,4 a 0,6	0,4 a 0,6	0,4 a 0,6	1,2 a 1,6
Velocidade de injeção (m/min)	160 a 300	160 a 300	160 a 300	160 a 300	160 a 300	70 a 130
Taxa de adição (g de Ca/t)	80 a 140	75 a 125	45 a 80	62 a 110	65 a 110	30 a 50
Rendimento do Ca (%)	12 a 18	14 a 21	9 a 15	18 a 26	10 a 18	25 a 55

Para LIU et al. (2011), o rendimento do cálcio 1min após a sua adição aumenta à medida que a velocidade de injeção de arame de CaSi aumenta. O rendimento é em torno de 15% quando a velocidade é de 200m/min, e para velocidade de 100m/min o rendimento é mais baixo, podendo atingir valores entre 5 e 15% (Tabela III.8).

Tabela III.8 - Rendimento do cálcio nos experimentos do aço X70 (LIU et al., 2011)

Corrida	Comprimento do arame de CaSi (m)	Velocidade de injeção (m/min)	Ca _{tot} antes do tratamento (ppm)	Ca _{tot} após o tratamento (ppm)	Ca _{ad} (ppm)	Rendimento (%)
1	420	200	8	39	253	12,25
2	500	100	14	28	293	4,78
3	500	200	5	63	302	19,21
4	300	200	8	40	181	17,68
5	300	200	5	35	179	16,76

Nota: A %Ca_{ad} é calculada de acordo com a quantidade de cálcio injetada, e o rendimento do cálcio é calculado como: $(\%Ca_{tot} \text{ após o tratamento} - \%Ca_{tot} \text{ antes do tratamento}) / \%Ca_{ad}$.

3.6 - Influência das Inclusões nas Propriedades dos Aços

As principais inclusões que afetam as propriedades dos aços são as inclusões de óxidos e sulfetos, cujos tamanhos podem variar de $0,2\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$. O formato das inclusões em produtos laminados é controlado pela sua dureza em relação à do aço.

O comportamento dos diferentes tipos de inclusões é apresentado na figura 3.30. Em todos os casos a matriz tende a deformar-se em torno da inclusão durante o processo de deformação do aço, criando cavidades.

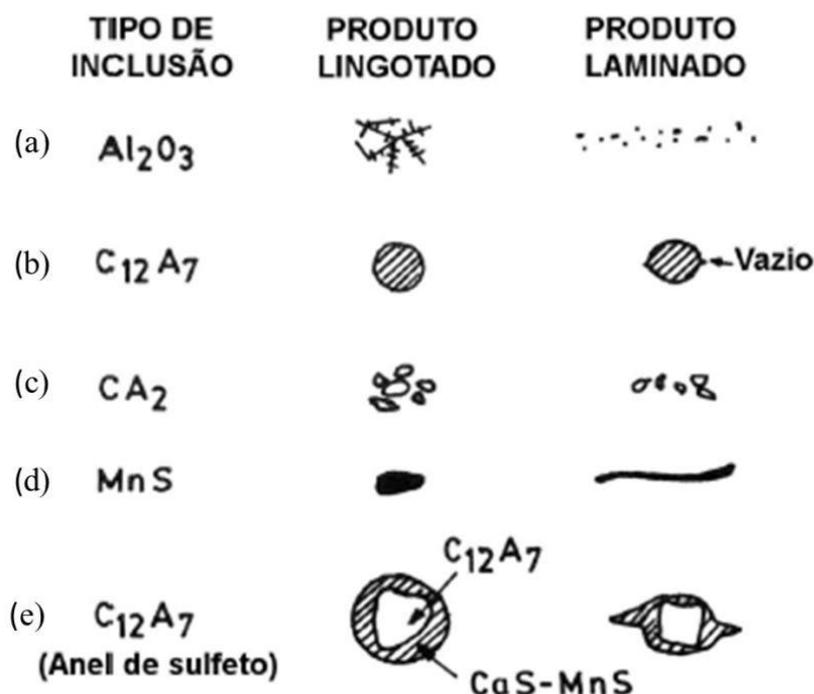


Figura 3.30 - Representação esquemática do formato das inclusões antes e após laminação. (RIBEIRO, 2009)

A forma apresentada na figura 3.30(a) é característica de inclusões de Al_2O_3 . Após a laminação, a inclusão fica na forma de aglomerados de pequenas inclusões que são prejudiciais quando o aço é submetido à estampagem.

As inclusões do tipo $C_{12}A_7$ (Figura 3.30(b)), por serem indeformáveis nas temperaturas de laminação, provocam a formação de espaços vazios no sentido da laminação. Entretanto, se essas inclusões estiverem distribuídas na matriz do aço, em pequenas quantidades e finas, não afetam as características isotrópicas do aço.

Inclusões do tipo CA_2 (Figura 3.30(c)) são maiores que as de alumina e são formadas a partir das adições insuficientes de cálcio nos aços acalmados ao alumínio.

O sulfeto de manganês MnS (Figura 3.30(d)) tem baixo ponto de fusão e se alonga durante a laminação à quente. Estas inclusões prejudicam as propriedades mecânicas do aço como a ductilidade, e proporcionam uma maior susceptibilidade à fratura causada por hidrogênio. Portanto para aplicações críticas, esse tipo de inclusão deve ser eliminada, mas nos aços para usinagem essas inclusões são desejáveis.

A formação de inclusões do tipo $C_{12}A_7$ rodeada com um anel de sulfeto (Figura 3.30(e)) é possível. Durante a laminação à quente, a camada externa de sulfeto se deforma, mas o mesmo não ocorre com o seu interior de $C_{12}A_7$.

3.7 - Métodos para Avaliar a Limpeza do Aço

A fim de estudar e controlar a limpeza do aço, é crítico dispor de métodos precisos para a sua avaliação. A quantidade, tamanho, distribuição, forma e composição das inclusões devem ser avaliadas em todas as fases de produção de aço. Técnicas de medição variam de métodos diretos que são mais precisos, porém mais caros, e os métodos indiretos, que são mais rápidos e baratos, porém menos confiáveis. (ZHANG e THOMAS, 2006)

3.7.1 - Método Direto

Vários métodos tradicionais são utilizados para avaliar as inclusões em seção bidimensional através de amostras do produto solidificado. Os últimos dos cinco métodos citados a seguir são capazes de analisar a composição química das inclusões. (ZHANG e THOMAS, 2006)

3.7.1.1 - Avaliação de Inclusões em Pequenas Amostras de Aço

Os métodos comumente utilizados para analisar inclusões na superfície da amostra de aço estão representados abaixo:

- a - Microscopia ótica (MO). Este é o método mais tradicional, onde as amostras de aço são examinadas com um microscópio ótico e quantificadas através do olho humano, porém podem surgir problemas em relação à interpretação devido à complexidade do formato das inclusões;
- b - Análise de Imagem (IA). Este é um método aprimorado da microscopia ótica, onde a avaliação das inclusões é feita utilizando imagens digitalizadas em computador, que distingue regiões claras de escuras utilizando uma escala na cor cinza. Esta avaliação também está sujeita a erros, pois uma má preparação da amostra (como arranhões e manchas) pode levar a erros de análise;
- c - Análise de Baumann. Este é o mais popular e barato método de macrografia, onde a amostra é atacada com uma solução de ácido sulfúrico diluída em água e apoiada sobre um papel fotográfico, que revela as regiões que contém trincas ou inclusões;
- d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Este método revela claramente a morfologia das inclusões em escala tridimensional e a composição química das inclusões que é medida com o “*Electron Probe Micro Analyzer*” (EPMA);
- e - Espectrometria de Emissão Óptica com Análise de Discriminação de Pulso (OES-PDA). Esse método analisa elementos dissolvidos no aço líquido. Existe uma técnica para medir tamanho, distribuição, composição das microinclusões e o oxigênio total.

3.7.1.2 - Avaliação de Inclusões em Volumes Sólidos

As técnicas mais usuais para análise de inclusões em volumes sólidos são:

- a - Ultrassom. Método de ensaio não-destrutivo que detecta inclusões maiores que 20µm em volumes sólidos de aço;
- b - Detecção de inclusões Mannesmann (MIDAS). Amostras de aço são laminadas para remover as porosidades e em seguida são submetidas ao ensaio de ultrassom e inspecionadas para a detecção das inclusões;
- c - Microscopia acústica de varredura. Neste método, um volume de aço em forma de cone é inspecionado por um detector semelhante a um sistema de ultrassom que detecta automaticamente inclusões em cada ponto da superfície da amostra;
- d - Detecção por raios-X. Neste método a distribuição das inclusões é obtida através da divisão de uma amostra em várias partes que são radiografadas e posteriormente analisadas por análise de imagem;
- e - Eletrólise. Este é um método demorado e que exige um volume grande de aço para ser analisado (200 g-2 kg). A amostra é completamente dissolvida em ácido e as inclusões que permanecem na solução são coletadas para contagem e análise.

3.7.1.3 - Avaliação de Inclusões no Aço Líquido.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para detectar a quantidade, tamanho e distribuição das inclusões no aço líquido. Alguns deles são:

- a - Técnicas de ultrassom para sistemas líquidos. Este método consiste na captura dos pulsos refletidos que foram enviados pelo ultrassom, para detectar on-line as inclusões contidas no aço líquido;

- b - Analisador de limpeza no aço líquido. Este método utiliza um sensor on-line que determina um volume de partícula e detecta inclusões diretamente no metal líquido. Comumente este método é usado para alumínio e outros metais, e ainda está em desenvolvimento para utilização em aço;
- c - Técnica de varredura por microscopia à laser. Este método pode observar o comportamento e o movimento das inclusões sobre a superfície do aço líquido, incluindo a sua nucleação.

3.7.2 - Métodos Indiretos

Devido às dificuldades de amostragem, o custo alto e o tempo das análises das inclusões pelo método direto, algumas medições podem ser feitas durante o processamento do aço pra avaliar o nível de limpidez como: medições de oxigênio total, *pick-up* de nitrogênio e outros métodos indiretos. (ZHANG e THOMAS, 2006)

3.7.2.1 - Medição do Oxigênio Total

O oxigênio total medido no aço é a soma dos oxigênios dissolvido ou livre, combinado com o oxigênio em forma de inclusões não metálicas. A medição do oxigênio dissolvido é feita com a utilização de sensores de oxigênio. Este oxigênio é controlado principalmente pelo equilíbrio termodinâmico dos elementos desoxidantes, tais como o alumínio. O oxigênio total é uma medida razoável para determinar a quantidade total de inclusões de óxidos contidas no aço. A correlação entre o teor de oxigênio total com a ocorrência de macroinclusões nos aços está representada na Fig. 3.31.

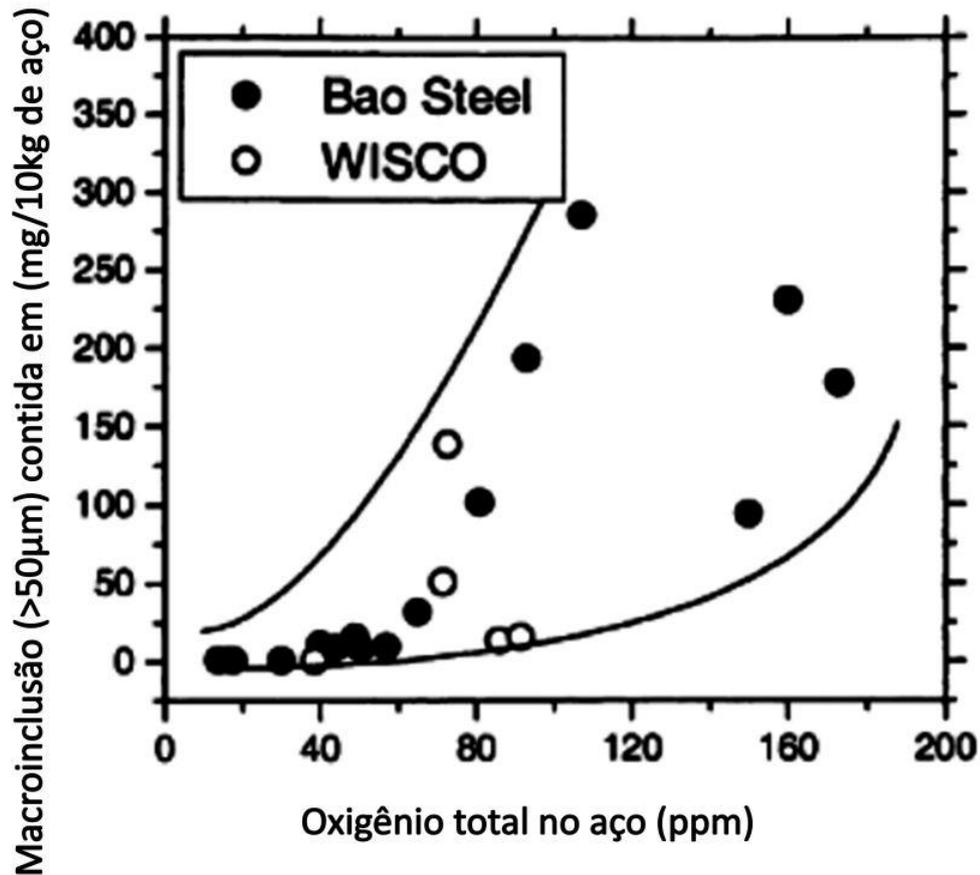


Figura 3.31 - Relação entre oxigênio total e a ocorrência de macroinclusões no aço.
(ZHANG e THOMAS, 2003)

3.7.2.2 - *Pick-up* de Nitrogênio

A diferença do teor de nitrogênio entre os equipamentos na aciaria é um forte indicador de contaminação do aço pelo ar, durante as operações de transferência do aço entre recipientes. A absorção de nitrogênio serve como uma medida indireta de oxigênio total, limpidez do aço, e problemas de qualidade provenientes de inclusões formadas a partir da reoxidação. A Fig. 3.32 mostra a relação entre o oxigênio total, *pick-up* de nitrogênio e o índice de qualidade do aço.

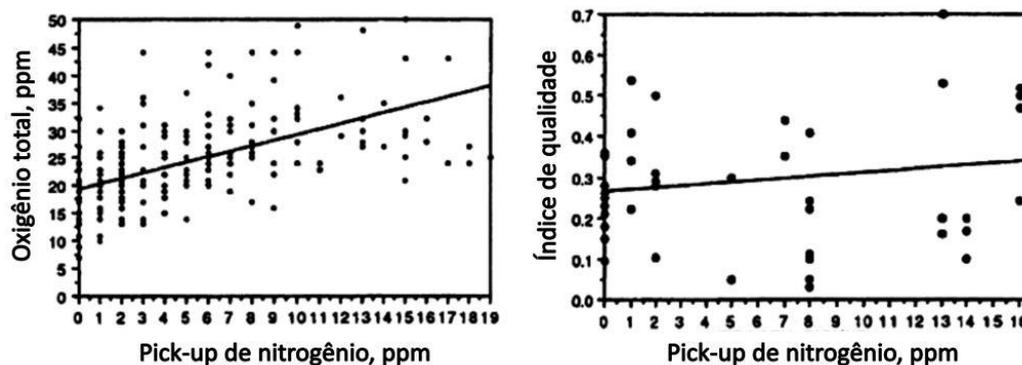


Figura 3.32 - Relação entre o oxigênio total, *pick-up* de nitrogênio e o índice de qualidade do aço. (ZHANG e THOMAS, 2003)

3.7.2.3 - Perda de Alumínio Dissolvido

Para os aços desoxidados ao alumínio, a perda do alumínio dissolvido indica ocorrência de reoxidação do banho. No entanto, esta indicação é uma medida menos precisa do que o aumento de nitrogênio, pois o alumínio também pode ser reoxidado pela escória.

3.7.2.4 - Composição da Escória

A evolução da composição química da escória antes e depois do refino do aço pode ser interpretada para estimar a absorção de inclusões pela escória. Podem ser feitas também correlações entre a composição de escória e da inclusão para rastrear as suas origens. Porém estes métodos não são tão precisos devido à representatividade das amostras e as variações que ocorrem no processo. (ZHANG e THOMAS, 2003)

3.7.2.5 - *Clogging* na Válvula Submersa

O entupimento das válvulas submersas do lingotamento contínuo é um indicador de limpidez do aço. Na maioria das vezes os entupimentos são causados por um acúmulo simultâneo de pequenas inclusões de alumina e o resfriamento do aço. Assim, a presença de *clogging* é um outro método bruto para avaliar a limpeza do aço. (ZHANG e THOMAS, 2003)

4 - METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho, foi construído um modelo de cálculo dinâmico de adição de CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo, considerando as suas janelas de lingotamento simuladas pelo *software Thermocalc*. Para avaliação e validação do modelo, três corridas foram produzidas utilizando este método de cálculo para adição de liga, e comparadas com corridas produzidas utilizando a prática padrão. As amostras, coletadas em várias etapas do processo de aciaria, foram preparadas e analisadas no microscópio eletrônico de varredura e pela técnica de *Spark Dat* para a caracterização da morfologia, composição química e quantidade de inclusões. O fluxo de produção para este aço segue a seguinte rota: Convertedor LD – Forno Panela – Desgaseificador à vácuo – Estação de Rinsagem e Lingotamento Contínuo, vista esquematicamente na figura 4.1.

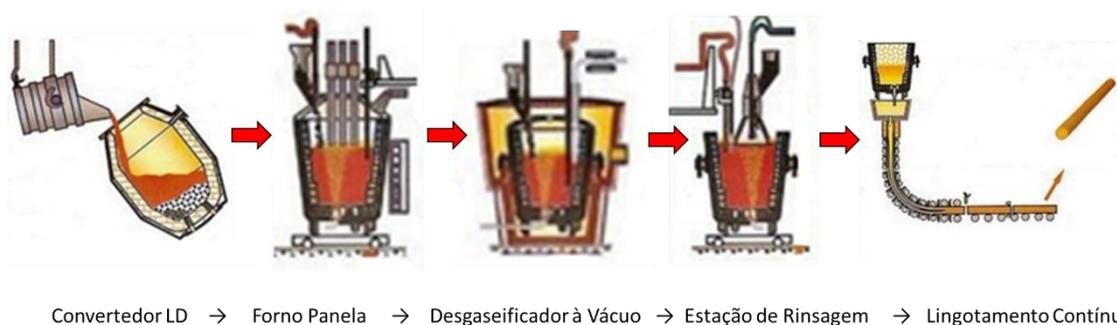


Figura 4.1 – Vista esquemática do fluxo de produção do aço microligado ao Cr e Mo na aciaria da VBR.

A seguir é apresentada uma breve descrição das instalações da Vallourec onde este aço é processado.

4.1 - Produção do Aço a ser Estudado

4.1.1 - Convertedor LD

O convertedor LD é um equipamento da metalurgia primária, onde é realizado o refino da carga metálica, composta de gusa líquido (80%) e sucata de ferro e aço (20%), através do sopro de oxigênio puro sobre a superfície do banho. Isto é feito por meio de uma lança composta de tubos de aço, com ponta de cobre eletrolítico refrigerada a água. Durante o

sopro de oxigênio são adicionados fundentes para a formação da escória. Ao final do sopro são feitas medições de temperatura e amostragem do aço, necessárias para a correção da composição química do produto durante o vazamento para a panela.

4.1.2 - Forno Panela

O forno panela é uma etapa da metalurgia secundária que emprega um forno elétrico a arco, para tratar o aço líquido em uma panela proveniente do refino primário. Este equipamento tem como objetivo, ajustar a temperatura para atendimento ao lingotamento contínuo, ajuste de composição química e homogeneização do aço líquido através da injeção de argônio no fundo da panela.

4.1.3 - Desgaseificador à Vácuo

Este processo tem como objetivo reduzir os teores de hidrogênio e nitrogênio presentes no banho metálico sob um ambiente de vácuo onde a pressão atinge valores menores que 0,02 atm. A panela de aço é colocada dentro de um vaso hermeticamente fechado, dando início ao processo de desgaseificação pelo acionamento do sistema de vácuo.

4.1.4 - Estação de Rinsagem ou Borbulhamento de Argônio

Nesta etapa ocorre o tratamento do aço com cálcio, para a modificação da morfologia das inclusões e a remoção das impurezas através da flotação das inclusões para a escória, utilizando baixas vazões de argônio.

4.1.5 - Lingotamento Contínuo

O processo de lingotamento contínuo da VBR tem como objetivo a produção de barras redondas, onde o aço líquido proveniente da metalurgia secundária é transferido da panela para o distribuidor. Em seguida ele é distribuído em quatro moldes onde é iniciado o processo de solidificação. A solidificação do aço é dividida em três etapas: resfriamento

primário, que consiste na refrigeração da carcaça e parte externa dos moldes com água tratada e promove a extração de calor do aço líquido e a formação de uma fina pele solidificada na barra, refrigeração secundária onde água é pulverizada em forma de *spray* que incide diretamente na barra, fazendo com que a fina pele solidificada torne-se mais espessa e consiga suportar o volume de aço líquido em seu interior e finalmente o resfriamento terciário onde a barra é resfriada de forma natural, através da perda de calor do aço solidificado para o ambiente, seguida do endireitamento da barra e o corte no oxicorte.

4.1.6 - Aço Objeto de Estudo

O aço escolhido para estudo é o microligado ao Cr e Mo, para aplicação de revestimento de poços petrolíferos, conhecidos como “*casings*”. As principais propriedades requeridas para este aço são resistência à corrosão e à alta pressão, pois o mesmo trabalha imerso no fundo do mar e, portanto, precisa suportar o ataque corrosivo do H₂S presente neste ambiente. Uma combinação desfavorável de H₂S dissolvido na água, baixo pH, estrutura suscetível e cargas elevadas causam fissuras no tubo de aço, que se propagam até que aconteça a fratura. Este aço é projetado para evitar fraturas induzidas por sulfeto, e o aumento da resistência a este tipo de fratura é obtido pela microestrutura do aço e um controle rígido das propriedades mecânicas. Portanto o processo de produção deste aço deve garantir um produto com um nível muito baixo de elementos residuais e oxigênio, para minimizar a quantidade de inclusões, especificamente de óxidos de alta granulometria que podem causar concentradores de tensões, levando o material a falhar neste tipo de ambiente.

A composição química deste aço é apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Composição química do aço microligado ao Cr e Mo

	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%Al	%Cu	%V	%Nb	%Ti	%N
Máx	0,35	1,00	0,020	0,0050	0,40	0,15	1,50	1,00	0,055	0,150	0,070	0,040	0,020	0,0130
Mín	0,25	0,30	0,000	0,0000	0,15	0,00	0,80	0,40	0,012	0,000	0,040	0,025	0,005	0,0000

4.2 - Determinação do Rendimento para Adição de Cálcio

Uma variável muito importante, para atingir as faixas ideais de Ca correspondentes à “janela líquida” é o rendimento do CaSi adicionado no banho metálico. Este rendimento é calculado no processo industrial considerando o cálcio retido e o cálcio adicionado no aço líquido, conforme equação (3.6).

Algumas variáveis foram consideradas para prever o rendimento do cálcio. Entre elas estão os teores de Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e a temperatura. A escolha dessas variáveis levou em conta a afinidade pelo oxigênio e a contribuição na solubilidade do Ca estudada por JANKE et al. (2000) e também os experimentos realizados por BASAK et al. (2010).

Para obtenção de uma correlação empírica para a avaliação do rendimento, foi empregado um *software* de análise estatística, visando relacionar as variáveis explicativas (Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e temperatura) que possuem maior influência na variável resposta (rendimento previsto). Para a execução do modelo foi realizada uma análise de regressão múltipla ajustada utilizando o *software MINITAB*.

Amostras de 124 corridas foram utilizadas para execução desta análise. Os dados das variáveis explicativas foram coletados em amostras retiradas 1 minuto antes da adição de CaSi na etapa de rinsagem do aço. O rendimento real do Ca no aço foi calculado utilizando a equação (3.6).

No entanto apenas as variáveis explicativas Ca, Si, oxigênio total e temperatura do aço, apresentaram correlação com o rendimento observado, pois obtiveram um P-valor $\leq 0,05$, figura 4.2.

Análises de Regressão: Rendimento Real da Ca em função do (%)Al, (%)C, (%)Mn, (%)S, (%)Ti, (%)Ni, (%)Ca, (%)Si, Otot(ppm) e T(°C)

Equação da Regressão
 Rendimento Real = - 129 + 17,6 (%)Al + 46,7 (%)C + 18,2 (%)Mn + 440 (%)S - 24,3 (%)Ti - 0,9 (%)Ni - 11350 (%)Ca - 44,2 (%)Si + 0,160 Otot(ppm) + 0,0857 T(°C)

Preditor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	-128,88	49,00	-2,63	0,010
Al(%)	17,61	54,19	0,32	0,746
C(%)	46,72	51,47	0,91	0,366
Mn(%)	18,16	25,37	0,72	0,476
S(%)	439,6	734,1	0,60	0,550
Ti(%)	-24,26	69,81	-0,35	0,729
Ni(%)	-0,92	21,05	-0,04	0,965
Ca(%)	-11350	1083	-10,48	0,000
Si(%)	-44,20	22,36	-1,98	0,051
Otot(ppm)	0,16028	0,06539	2,45	0,016
T(°C)	0,08566	0,02751	3,11	0,002

S = 3,49110 R-Sq = 55,9% R-Sq(adj) = 52,0%

Análises de Variância

Fonte	DF	SS	MS	F	P
Regressão	10	1745,05	174,50	14,32	0,000
Erro Residual	113	1377,22	12,19		
Total	123	3122,27			

Figura 4.2 – Análise de regressão múltipla pelo *software MINITAB*, utilizado as variáveis Al, C, Ca, Mn, Ni, S, Si, Ti, O_{total} e temperatura.

Baseando nesses resultados, uma nova análise foi feita considerando somente as variáveis explicativas (Ca, Si, O_{tot} e temperatura), que foi utilizada para a construção da equação do rendimento do Ca previsto no modelo, conforme figura 4.3.

Análises de Regressão: Rendimento Real da Ca em função do (%)Ca, (%)Si, Otot(ppm) e T(°C)

Equação da Regressão
 Rendimento Real = - 105 - 11260 (%)Ca - 44,6 (%)Si + 0,173 Otot(ppm) + 0,0853 T(°C)

Preditor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	-105,49	42,96	-2,46	0,016
Ca(%)	-11260	1021	-11,03	0,000
Si(%)	-44,60	21,29	-2,10	0,038
Otot(ppm)	0,17259	0,06358	2,71	0,008
T(°C)	0,08530	0,02665	3,20	0,002

S = 3,44353 R-Sq = 54,8% R-Sq(adj) = 53,3%

Análise de Variância

Fonte	DF	SS	MS	F	P
Regressão	4	1711,18	427,79	36,08	0,000
Erro Residual	119	1411,09	11,86		
Total	123	3122,27			

Figura 4.3 – Análise de regressão múltipla pelo *software MINITAB*, utilizado as variáveis Ca, Si, O_{total} e temperatura.

A verificação desta correlação foi feita comparando o rendimento real e previsto pela análise estatística, conforme mostra a figura 4.4.

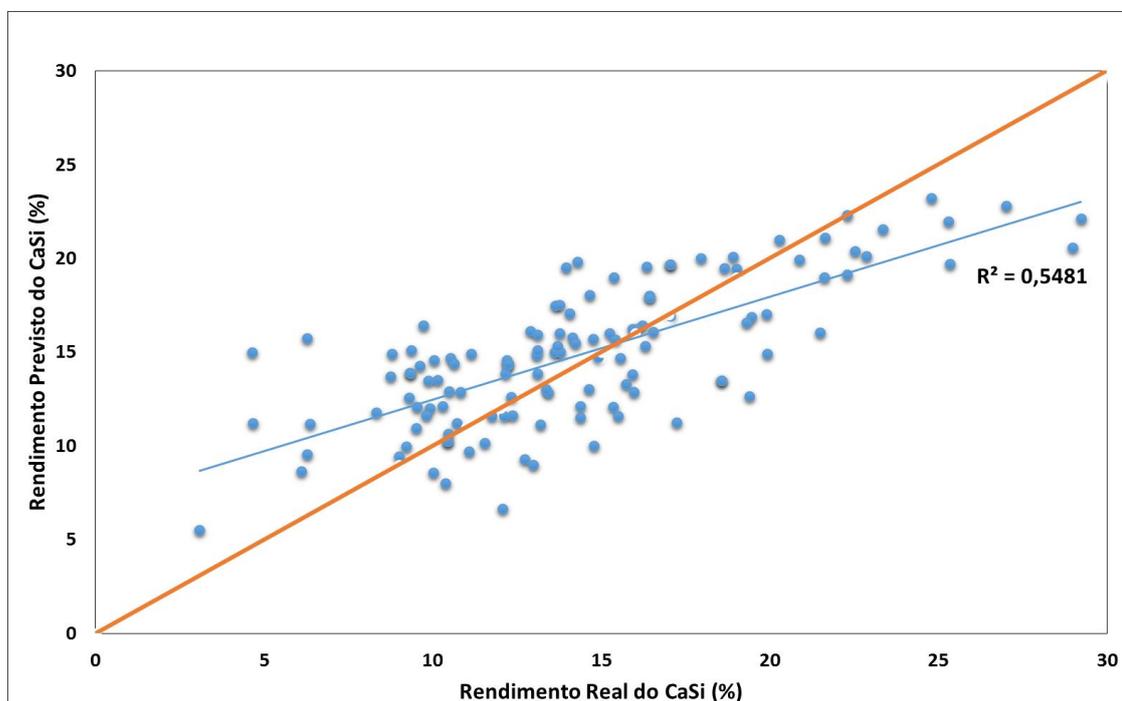


Figura 4.4 – Correlação entre o rendimento previsto e o real (%)

A comparação entre o rendimento previsto e o real apresentou uma correlação moderada, considerando a utilização de dados industriais na análise de regressão.

4.3 - Determinação da Janela de Lingotamento

O termo “janela de lingotamento” é utilizado para expressar as condições que irão gerar as inclusões líquidas na temperatura de trabalho do aço. As principais variáveis que influenciam a formação das janelas líquidas são: o nível de oxidação, os teores de Al, S, Ca e a temperatura de aço.

Para a obtenção das janelas de lingotamento do aço estudado, foi necessário fazer uma simulação termodinâmica do processo. Para tal foi utilizado o *software* comercial de termodinâmica computacional *Thermocalc*. As simulações foram realizadas utilizando o banco de dados *Slag 2*, desconsiderando a fase gás. Os dados considerados foram temperatura líquida, composição química do aço e o teor de oxigênio total final.

O resultado da simulação foi uma correlação entre o cálcio e o oxigênio total mais próxima de 1 representando a formação do composto $C_{12}A_7$, que é considerado a inclusão completamente líquida na temperatura de solidificação do aço estudado.

4.4 - Construção do Modelo Dinâmico da Adição de Cálcio

Para o atingimento das janelas de lingotamento, foi construído um modelo de adição dinâmica de CaSi para a obtenção de inclusões líquidas no aço durante o processo de solidificação. Este modelo foi baseado no rendimento previsto do cálcio que foi calculado pela regressão mostrada na figura 4.3, considerando as seguintes variáveis: composição química do aço, temperatura e oxigênio total nas amostras coletadas antes da adição da liga de CaSi.

O modelo utiliza como dados de entrada as seguintes variáveis:

- Si (%): Teor de Si no banho antes da adição de CaSi;
- $Ca_{inicial}$ (%): Teor de Ca no banho antes da adição de CaSi;
- T (°C): Temperatura do banho antes da adição de CaSi;
- O_{total} (ppm): Oxigênio total do aço considerado antes da adição de CaSi;
- Peso (kg): Peso do aço líquido;
- Ca_{final} (%): Quantidade de Ca objetivada no distribuidor.

As variáveis de saída são definidas como:

- CaSi (Kg): Massa de CaSi a ser adicionada no aço;
- $Ca_{adicionado}$ (%): Quantidade de Ca adicionada no banho;
- CaSi (Kg/ton): Relação da massa de CaSi adicionado (Kg) e a massa de aço líquido (ton);
- $Rendimento_{previsto}$: Rendimento previsto do Ca (%) (coeficientes da regressão da Figura 4.3);
- Ca/O_{total} : Relação entre o Ca e o Oxigênio total.

As seguintes equações foram utilizadas para calcular as variáveis de saída:

$$\text{Massa de CaSi}_{\text{adicionada}}(\text{kg}) = \left(\frac{\text{Peso do aço} * (\text{Ca}_{\text{final}} - \text{Ca}_{\text{inicial}})}{\text{Rendimento}_{\text{previsto}} * 0,3} \right) \quad (4.1)$$

$$\text{Ca}_{\text{adicionado}}(\%) = \left(\frac{30 * \text{Peso do CaSi}}{\text{Peso do aço}} \right) \quad (4.2)$$

$$\text{CaSi}(\text{kg/ton}) = \frac{\text{Massa de CaSi}_{\text{adicionada}}}{(\text{Peso do aço}/1000)} \quad (4.3)$$

$$\text{Rendimento}_{\text{previsto}}(\%) = -105 - 11260 * \%Ca - 44,6 * \%Si + 0,173 * \\ O_{\text{total}}(\text{ppm}) + 0,0853 * T(^{\circ}C) \quad (4.4)$$

$$\text{Ca}/O_{\text{total}} = \left(\frac{\text{Ca}_{\text{final}} * 10000}{O_{\text{total}}} \right) \quad (4.5)$$

Todos os dados de entrada foram medidos, com exceção do oxigênio total que foi considerado uma média histórica e do teor de cálcio no distribuidor, que foi adotado considerando a relação Ca/O_{tot} o mais próximo de 1, onde ocorre a formação do composto C₁₂A₇ (inclusão com 50% Al₂O₃ e 50% CaO).

4.5 - Aplicação do Modelo

O modelo proposto foi aplicado em três corridas experimentais (D, E e F) e seus resultados foram comparados com três corridas que utilizaram a prática padrão de adição de CaSi (A, B e C com adição de aproximadamente 0,27Kg de CaSi/ton de aço).

As médias e o desvio-padrão das ligas adicionadas durante o processo de rinsagem, nas corridas que foram utilizadas ambas as práticas de adição, estão apresentadas na tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Adições feitas nas corridas padrão e experimental na etapa de rinsagem.

Prática	Corrida	Grafite (kg)	Al (kg)	FeTi (kg)	CaSi (kg)
Padrão	A	5	22	18	20
	B	15	25	19	20
	C		27	16	20
	Média	10,0	24,7	17,7	20,0
	Desvio-padrão	7,1	2,5	1,5	0,0
Experimental	D		26	18	16
	E	14	23	19	16
	F	14	15	18	17
	Média	14,0	21,3	18,3	16,3
	Desvio-padrão	0,0	5,7	0,6	0,6

As adições de CaSi feitas nas corridas padrão foram em média 20kg, enquanto que as corridas utilizando o modelo proposto foram em média 16,3kg.

As tabelas IV.3 e IV.4, apresentam as médias e desvio-padrão dos dados coletados antes da adição de CaSi, nas corridas com a prática padrão e nas corridas que foram utilizadas o modelo de adição da liga.

Tabela IV.3 – Dados coletados nas corridas padrão (A, B e C).

Corrida	Si (%)	Ca inicial (%)	(%) Ca final	Peso de Ca adicionado (kg)	Quantidade de Ca adicionada no aço (%)	Ototal final (ppm)
A	0,27	0,0004	0,0016	20	0,0079	15
B	0,27	0,0001	0,0015	20	0,0080	8
C	0,28	0,0003	0,0014	20	0,0080	17,1
Média	0,27	0,0003	0,0015	20	0,0080	13,4
Desvio-padrão	0,01	0,0002	0,0001	0	0,0001	4,8
Corrida	Peso do aço (kg)	CaSi (kg/ton)	Rendimento Real do Ca (%)	Temperatura antes da adição do CaSi (°C)	Relação real de Ca/O _{tot}	Percentual de Ca na liga de CaSi
A	75600	0,26	15,12	1568	1,07	30
B	74700	0,27	17,43	1561	1,88	30
C	75100	0,27	13,77	1554	0,82	30
Média	75133	0,27	15,44	1561	1,25	30
Desvio-padrão	451	0,002	1,85	7	0,55	0

Tabela IV.4 – Dados utilizados no modelo de cálculo da adição dinâmica de CaSi, para as corridas experimentais (D, E e F).

Dados de entrada						
Corrida	Si (%)	Ca (%)	Temperatura (°C)	Peso do aço (kg)	O total considerado (ppm)	(%) Ca objetivado no distribuidor
D	0,26	0,0003	1605	75700	15	0,0015
E	0,25	0,0004	1585	75000	15	0,0015
F	0,26	0,0005	1564	70300	15	0,0015
Média	0,26	0,0004	1585	73667	15	0,0015
Desvio-padrão	0,01	0,0001	20,5	2937	0	0
Dados de saída						
Corrida	Massa de Ca a ser adicionada (kg)	Quantidade de Ca a ser adicionada no aço (%)	CaSi (kg/ton)	Rendimento previsto do Ca (%)	Relação considerada de Ca/O	Percentual de Ca na liga de CaSi
D	16	0,0063	0,21	19,5	1	30
E	16	0,0064	0,21	17,1	1	30
F	17	0,0073	0,24	13,8	1	30
Média	16,3	0,0067	0,22	16,8	1	30
Desvio-padrão	0,6	0,0005	0,02	2,9	0	0

4.6 - Análise das Inclusões

4.6.1 - Amostragens

Para a análise e verificação da morfologia e composição química das inclusões, baseadas nas simulações das janelas de lingotamento em função das diferentes adições de CaSi, foram programadas 3 corridas experimentais para coleta de amostras durante várias etapas da produção de aço, conforme pode ser visto na figura 4.5.

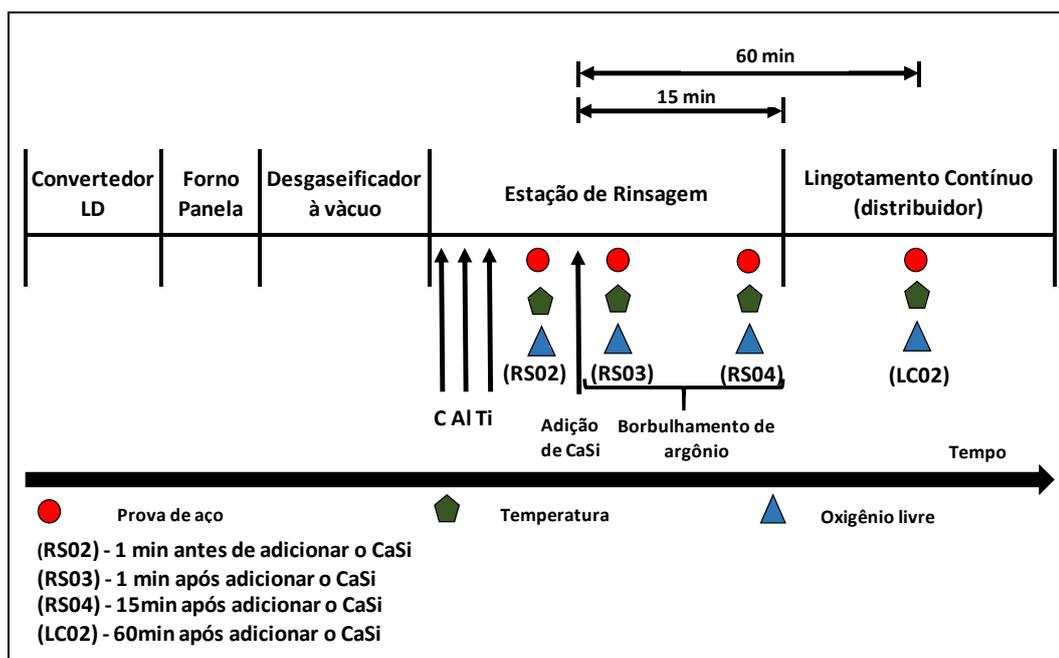


Figura 4.5 – Vista esquemática dos pontos de amostragem durante a produção do aço.

As mesmas amostragens também foram feitas em três corridas utilizando o método padrão de adição de CaSi, para comparação dos resultados obtidos de ambas as práticas.

4.7 - Equipamentos Utilizados e Práticas Adotadas

4.7.1 - Equipamentos Utilizados na Amostragem do Aço

As amostras foram coletadas por meio de amostrador de imersão sem desoxidantes. Este amostrador é constituído de uma coquilha metálica (amostrador de panela Fig. 4.6 (a)) com preenchimento através da pressão ferrostática com um formato final de pirulito “*lollipop*” e/ou uma coquilha cerâmica (amostrador de distribuidor 4.6 (b)) com preenchimento através de gravidade. Ambos amostradores são revestidos por um tubo de papelão. O cartucho é imerso dentro do banho metálico, em uma profundidade de aproximadamente 350mm e durante um tempo de 5 segundos.

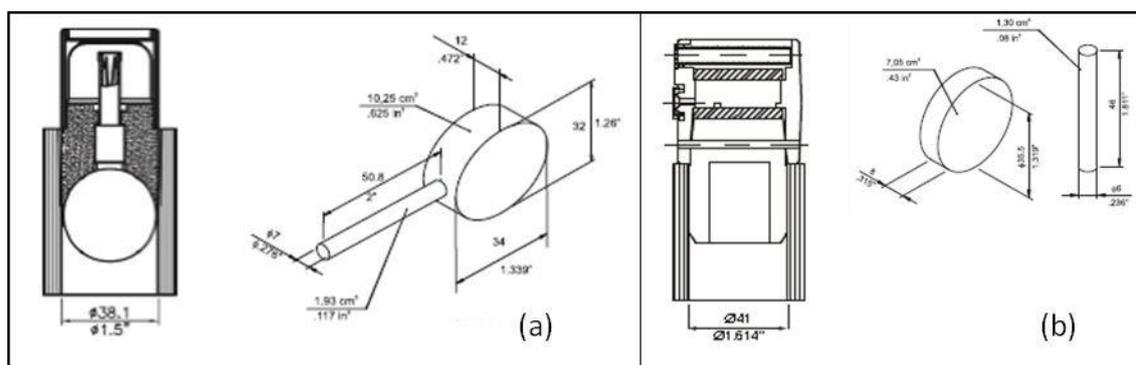


Figura 4.6 – Amostradores para coleta de amostras de aço: (a) amostrador de panela e (b) amostrador de distribuidor (ECIL MET TEC, 2014)

Sensores para medição de oxigênio livre e temperatura também foram utilizados para o monitoramento dessas variáveis durante o processo. A figura 4.7 mostra esses tipos de sensores de medição.

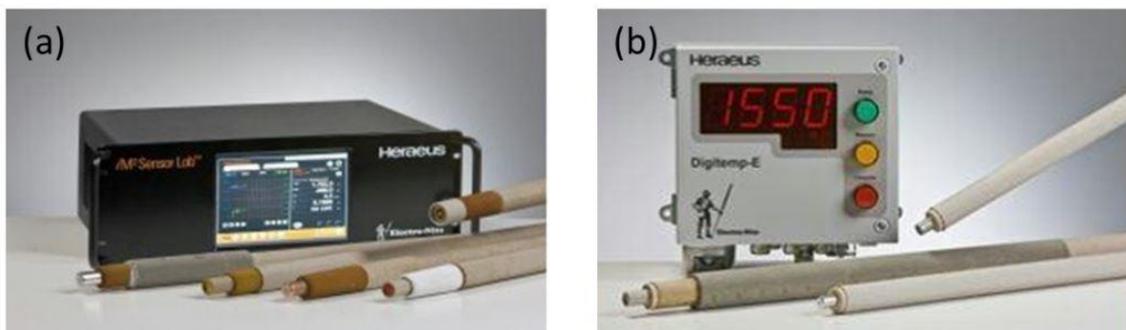


Figura 4.7 – Amostradores para medição de oxigênio livre (a) e para medição de temperatura (b). (HERAEUS ELECTRO-NITE, 2014)

4.7.2 - Equipamentos Utilizados na Preparação das Amostras de Aço

4.7.2.1 - Preparação das Amostras para Análise da Composição Química

Para a análise da composição química no espectrômetro de emissão ótica, as amostras foram preparadas em lixas abrasivas de disco de 40 e 100 grãos/cm², conforme mostra a figura 4.8.



Figura 4.8 – Preparação da amostra para análise da composição química no espectrômetro de emissão ótica (MURTA, 2013)

4.7.2.2 - Preparação das Amostras para Análise de Microinclusões no *Spark Dat*

Para a análise microinclusional feita no *Spark Dat*, foi necessário fresar a amostra, para que não houvesse nenhum tipo de contaminação proveniente de lixa (figura 4.9).

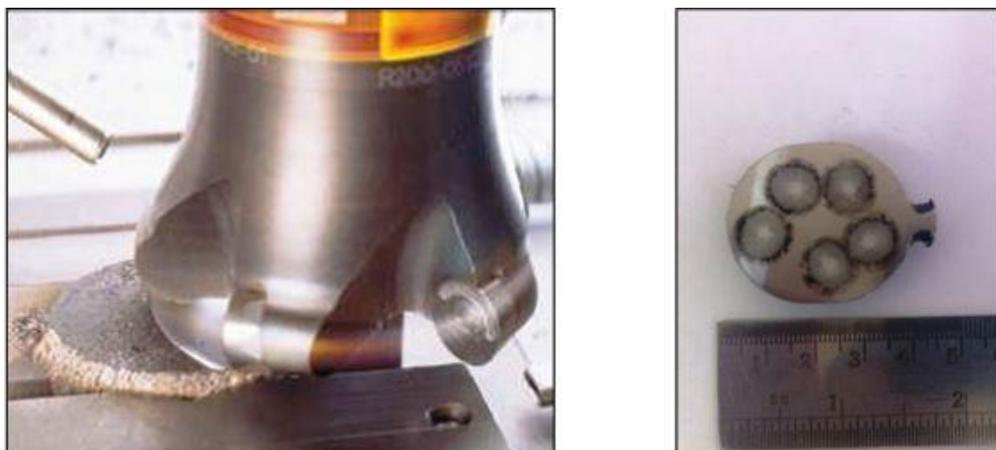


Figura 4.9 – Preparação da amostra na fresa para análise de inclusão no *Spark Dat*.

4.7.2.3 - Preparação das Amostras para Análise de Microinclusões no MEV

A amostra também foi preparada para análise microinclusional via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise, a amostra é seccionada ao meio e lixada utilizando a seguinte sequência de lixas 180, 360, 600 e 1200 grãos/cm² para acabamento. Após a preparação nas lixas, a amostra foi polida com pasta diamantada com tamanho de grão de 1 μ m (figura 4.10).



Figura 4.10 – Preparação da amostra com polimento para análise de inclusão no MEV.

4.7.2.4 - Preparação das Amostras para Análise do Oxigênio Total

As amostras para análise de oxigênio total foram cortadas em cubos de aproximadamente 1g com 7 mm de cada lado. Todas as faces do cubo foram preparadas em lixa de 100 e posteriormente polidas em lixas de tamanhos 360 e 600 grãos/cm² para acabamento final, conforme visto na figura 4.11.

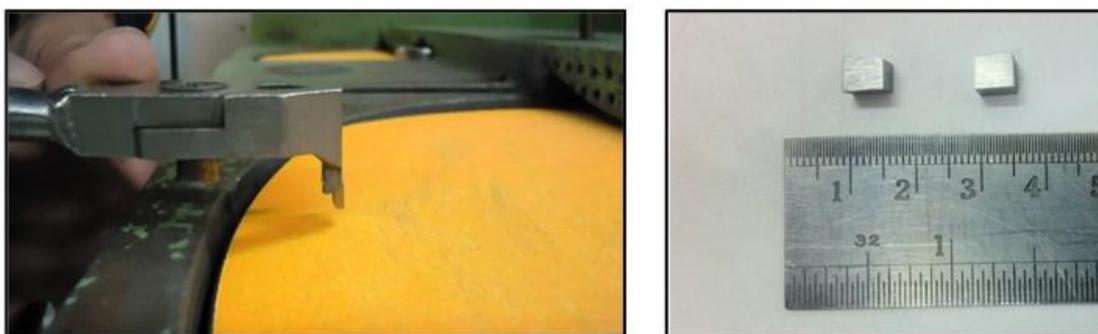


Figura 4.11 – Preparação da amostra para análise de oxigênio total.

4.7.3 - Equipamentos Utilizados nas Análises

4.7.3.1 - Equipamentos Utilizados na Análise Química

As análises químicas das amostras de aço foram feitas por espectrometria de emissão óptica (EEO) modelo 4460 II, visto na figura 4.12. Este é um método de análise utilizado durante a fabricação de aço para determinar as concentrações dos elementos químicos presentes. O princípio desta técnica se baseia na medida da radiação emitida pelos átomos destes elementos após receberem energia de uma fonte externa.

A análise começa pela aplicação de uma descarga elétrica de baixa tensão entre a superfície da amostra analisada, e um eletrodo. Esta descarga é responsável por promover a excitação dos átomos das espécies que compõem a amostra, levando seus elétrons a níveis mais elevados de energia. Assim, quando estes mesmos elétrons retornam ao seu estado inicial, a energia recebida é liberada na forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda característico do átomo.

Uma amostra que contém vários átomos diferentes produz uma luz composta de comprimentos de onda específicos relativos a cada um dos seus elementos. Separando esses comprimentos de onda por meio de um sistema de dispersão, podem-se determinar os elementos presentes e sua concentração. Isso é possível pela detecção da intensidade de cada um dos comprimentos de onda emitidos com fotomultiplicadores dedicados e pelo processamento da informação em um computador. (MURTA, 2013)



Figura 4.12 – Espectrômetro de emissão ótica para análise da composição química do aço. (MURTA, 2013)

4.7.3.2 - Equipamentos Utilizados na Análise do Oxigênio Total

A análise de oxigênio total no aço foi feita utilizando um analisador de oxigênio por fusão modelo TC500.

O princípio de funcionamento deste aparelho é baseado na fusão da amostra em um cadinho de grafite de alta pureza sob um fluxo de gás inerte. O oxigênio presente na amostra sob a forma solúvel e sob a forma de inclusões reage com o carbono do cadinho para formar CO ou CO₂. Estas espécies são então levadas pelo gás inerte até uma célula de infravermelho, onde são detectadas e utilizadas para fornecer o conteúdo de oxigênio total (MURTA, 2013). A figura 4.13 mostra um exemplo de analisador de oxigênio por fusão.



Figura 4.13 – Analisador de oxigênio por fusão. (MURTA, 2013)

4.7.3.3 - Equipamentos Utilizados na Análise Inclusional

4.7.3.3.1 - *Spark Dat*

A análise microinclusional foi feita em duas etapas, a primeira utilizando uma análise quantitativa e a segunda uma análise qualitativa. A análise quantitativa foi feita utilizando a metodologia de análise *Spark Dat* (aquisição e tratamento de dados das centelhas) também designada por PDA/OES (análise de discriminação de pulsos por espectrometria de emissão óptica). Esta é uma opção oferecida pelo espectrômetro óptico que permite a detecção rápida de inclusões não metálicas em amostras de aço.

O sistema é composto por um *hardware* que promove a aquisição dos dados da análise e um *software* no qual estão instalados os algoritmos de cálculo. Estes algoritmos são funções desenvolvidas para fornecer informações sobre as inclusões presentes a partir dos sinais de intensidade gerados devido às centelhas (MURTA, 2013). As figuras 4.14 (a) e (b) mostram os componentes do sistema *Spark Dat* instalados em um espectrômetro de emissão óptica.

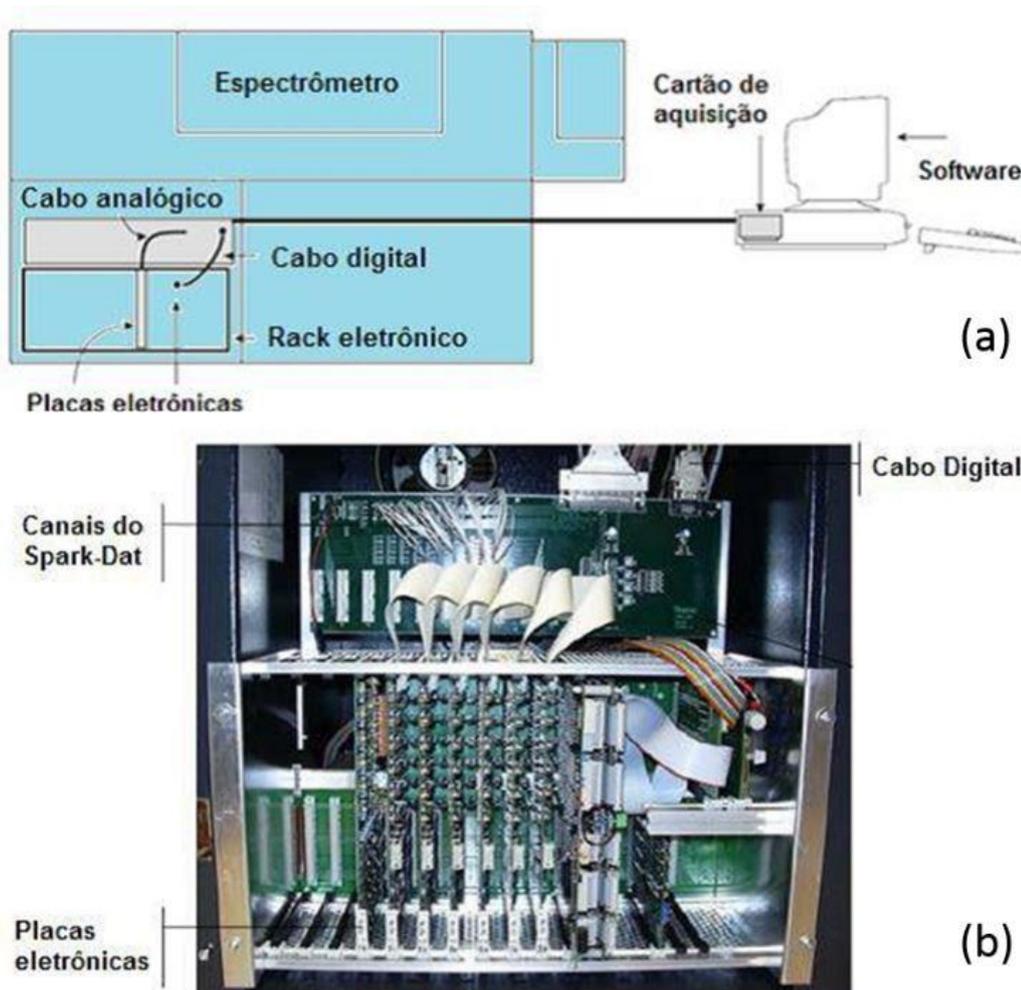


Figura 4.14 – (a) Componentes do sistema *Spark Dat* e (b) eletrônica de um espectrômetro de emissão óptica com *Spark Dat* acoplado. (MURTA, 2013)

As análises de *Spark Dat* foram feitas utilizando a superfície plana da amostra, onde foi considerada uma área de 64mm^2 (área da região fagulhada) para a análise das inclusões. A quantidade e tamanho médio das inclusões são provenientes da queima de cinco áreas das regiões fagulhadas. Essas análises foram feitas em um total de 24 amostras (6 corridas com 4 amostras cada uma).

4.7.3.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura

O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de varredura é baseado na incidência de um feixe de elétrons na amostra, onde parte desses elétrons difunde-se no material constituindo um volume de interação. Os elétrons e a radiação eletromagnética produzida neste volume de interação são utilizados para formar as imagens ou para efetuar microanálises. A forma do volume de interação depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico dos elementos presentes na amostra.

Para as análises da composição química das inclusões, foi utilizada a técnica de EDS (espectrometria de energia dispersiva por raios-X), que consiste em um detector de raio-X que determina a energia dos fótons recebidos possibilitando traçar um histograma de energia dos fótons (keV) em função do número de fótons recebidos. Através da análise dos picos obtidos no espectro é possível determinar os elementos presentes na amostra.

As análises de imagens, composição química e tamanho das inclusões, foram feitas no microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, modelo Inspect S-50 e marca FEI, com um detector de raios X por energia dispersiva modelo Gêneses e marca EDAX, acoplado ao mesmo (figura 4.15).



Figura 4.15 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado para análise das inclusões.

A superfície da amostra possui uma área de 350mm², que foi utilizada para a análises das inclusões. Cinco inclusões por amostra foram selecionadas aleatoriamente para análise. Um total de 24 amostras (4 amostras em cada uma das 6 corridas) foram utilizadas para análise química e morfológica.

Para a identificação da composição química das inclusões, foi utilizado o EDS (Espectrometria de energia dispersiva por raios-x), que apresenta os resultados em percentual de massa do composto. A morfologia foi determinada pela imagem gerada de cada inclusão analisada pelo EDS.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas etapas de trabalho.

5.1 - Janela de Lingotamento

As janelas de lingotamento do aço estudado foram simuladas, utilizando o *software* comercial de termodinâmica computacional *Thermocalc*, onde uma relação direta entre Ca e O_{tot} foi empregada para identificar os compostos formados. Para o aço em questão, verificou-se que as inclusões líquidas se formam quando esta relação está entre 0,8 e 1,2, conforme mostrado na figura 5.1. As inclusões se enriquecem com Ca quando a relação Ca/O_{tot} é maior que 1,2 e com alumina, quando o Ca/O_{tot} é menor que 0,8. Relações semelhantes foram observadas em trabalhos realizados pelos autores TURKDOGAN (1988), BANNENBERG (1995), MA e JANKE (1998), BANNENBERG (1995) e CHOUDHARY e GHOSH (2008).

$T_{liq} = 1499\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,01\text{ atm}$, $O_{tot} = 30\text{ ppm}$, $C = 0,31\%$, $Mn = 0,45\%$, $P = 0,010\%$,
 $S = 0,0010\%$, $Si = 0,27\%$, $Ni = 0,03\%$, $Cr = 0,95\%$, $Mo = 0,8\%$, $Al = 0,033\%$,
 $Cu = 0,3\%$, $V = 0,05\%$, $Nb = 0,028\%$, $Ti = 0,010\%$, $N = 0,0030\%$

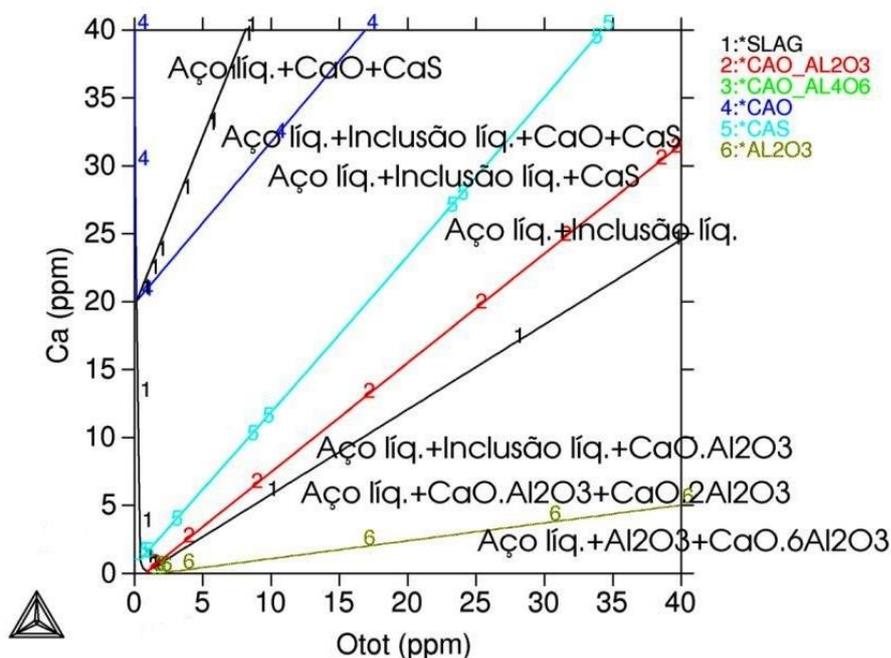


Figura 5.1 - Relação entre Ca e O_{tot} em amostras do distribuidor para obtenção de inclusões líquidas, simuladas no *Thermocalc*.

Simulações também foram feitas variando o teor de Ca, para diferentes valores de oxigênio total (cortes da Figura 5.1, que permitem uma avaliação mais clara da janela de lingotamento). Os resultados são apresentados na figura 5.2.

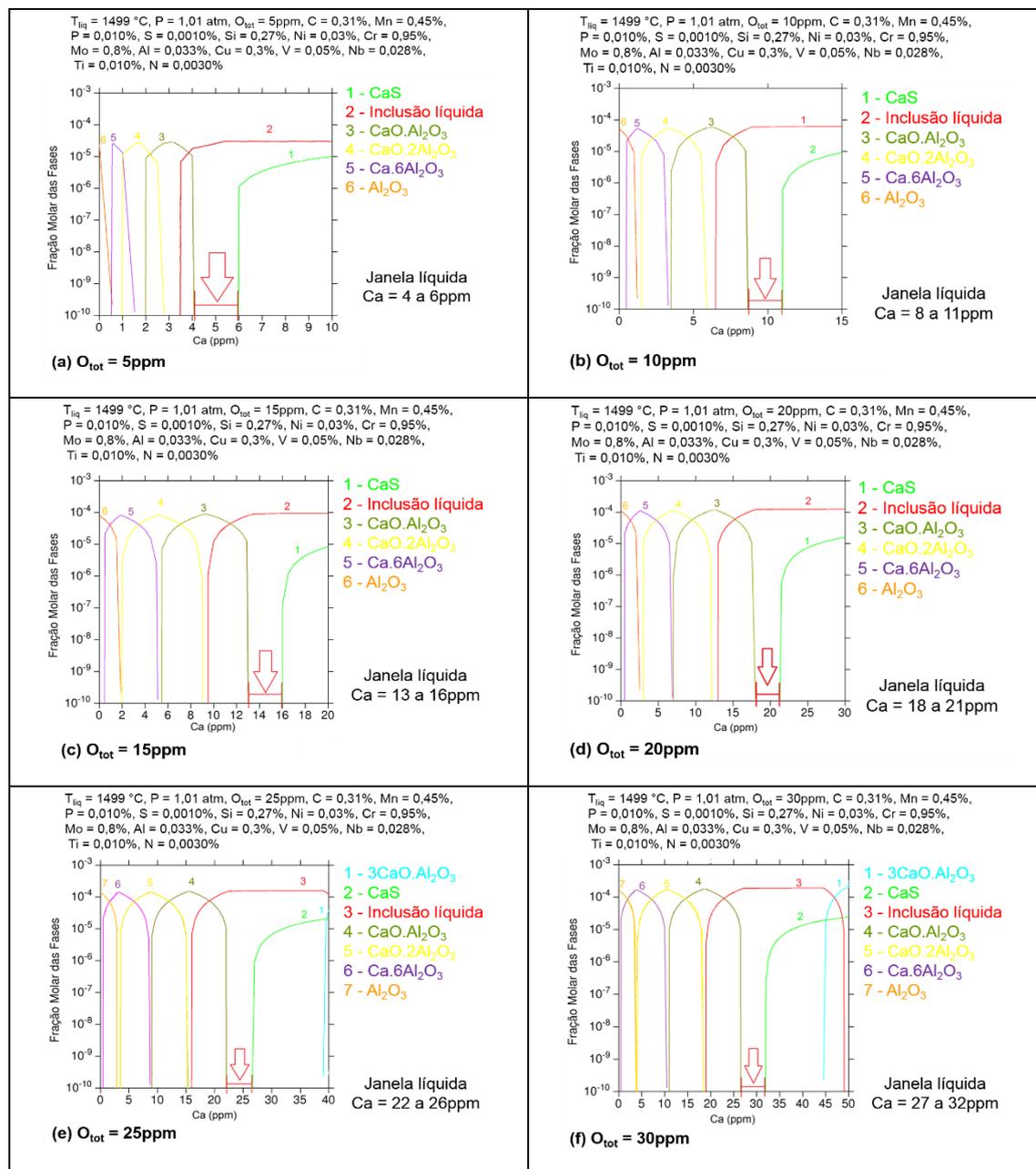


Figura 5.2 - Janelas de lingotamento para o aço microligado ao Cr e Mo para vários teores de oxigênio total. (a) 5 ppm, (b) 10ppm, (c) 15ppm, (d) 20ppm, (e) 25ppm e (f) 30ppm.

A modificação das inclusões acontece à medida em que o cálcio é adicionado e ocorre na seguinte sequência: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ inclusões líquidas $\rightarrow \text{CaS}$. Portanto, a quantidade de cálcio a ser adicionada para obtenção de inclusões líquidas, aumenta à medida que o teor de oxigênio total do aço é aumentado. Simulações semelhantes foram feitas por BIELEFELDT (2011).

Para uma melhor visualização da quantidade necessária de CaSi a ser adicionada no aço para a atingimento das janelas líquidas calculadas pelo *Thermocalc*, foi criada uma curva da quantidade de CaSi a ser adicionada no aço (kg/ton) em função do oxigênio total, considerando um rendimento histórico do CaSi para o aço estudado de 15% (Fig. 5.3).

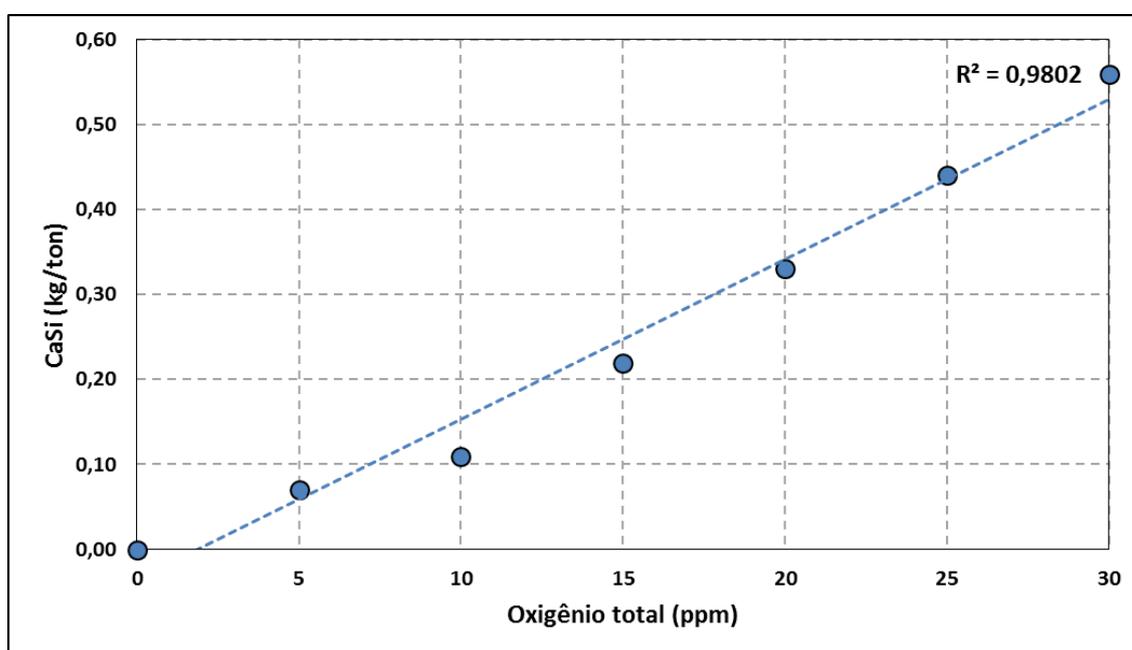


Figura 5.3 – Quantidade de CaSi (kg/ton) a ser adicionada no aço em função do O_{tot} (ppm), considerando o rendimento do CaSi de 15%.

5.2 - Aplicação do Modelo Dinâmico da Adição de CaSi

Baseado nas janelas de lingotamento calculadas pelo *Thermocalc* e considerando o rendimento previsto do CaSi, foi criado o modelo de adição dinâmica de CaSi. O *software EXCEL* foi utilizado para representar o modelo, onde as células em amarelo são os dados de entrada, as células em verde são os dados de saída e as células em vermelho são valores fixos, visto na figura 5.4.

Modelo de Cálculo de adição dinâmica de CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo			
Dados de Entrada		Resultados	
Si(%) antes da adição do Ca	0,27	Peso de CaSi a ser adicionado (kg)	17,5
Ca(%) antes da adição do Ca	0,0005	Quantidade de Ca a ser adicionado no aço (%)	0,0070
T (°C) antes da adição do Ca	1575	Percentual de Ca na liga de CaSi (%)	30
Ototal (ppm) antes da adição do Ca	15	CaSi (kg/ton)	0,23
Peso do aço (kg)	75000	Rendimento do CaSi previsto (%)	14,3
Ca objetivado no distribuidor (%)	0,0015	Relação Ca/Ototal (ideal entre 0,7 e 1,2)	1
	Preencher	Equação do rendimento considerada no modelo:	
	Fixo	$\text{Rend}_{\text{previsto}} = -105 - 11260 * \text{Ca}(\%) - 44,6 * \text{Si}(\%) + 0,173 * \text{O}_{\text{total}}(\text{ppm}) + 0,0853 * \text{T}(\text{°C})$	
	Resultado		

Figura 5.4 – Tela do *software EXCEL* que representa o modelo de cálculo de adição dinâmica de CaSi para o aço microligado ao Cr e Mo.

O modelo foi aplicado em três corridas experimentais (D, E e F). Foi determinada a quantidade necessária de CaSi adicionada no banho, considerando o rendimento da liga para atingimento da janela de lingotamento.

A tabela V.1 mostra a comparação entre o rendimento previsto e o real do Ca, assim como a quantidade final de Ca considerada no cálculo e a quantidade real encontrada nas corridas experimentais.

Tabela V.1 – Comparação entre o rendimento do Ca previsto pelo modelo e o real.

Corrida	(%) Ca final objetivado	(%) Ca final real	Rendimento Previsto (%)	Rendimento Real (%)	Erro	Ototal final (ppm)	Relação real de Ca/O _{tot}
D	0,0015	0,0012	19,5	14,2	5,3	10,7	1,1
E	0,0015	0,0014	17,1	15,6	1,5	11,1	1,3
F	0,0015	0,0013	13,8	11,0	2,8	11,5	1,1

Os rendimentos do CaSi previstos no modelo, apresentaram valores próximos aos reais, com a diferença entre os rendimentos variando entre 1,5 a 5,3, o que pode ser considerado um resultado moderado, considerando apenas dados de três corridas.

Para um melhor entendimento sobre o comportamento da modificação das inclusões ao longo do processo, foi necessário comparar as corridas experimentais com corridas que utilizaram o processo padrão. Para isso foram coletadas amostras em três corridas (A, B

e C) utilizando o procedimento padrão de adição de CaSi e em três corridas utilizando o modelo de adição dinâmica (D, E e F). Os resultados da quantidade de adição de CaSi em cada corrida pode ser visto na figura 5.5.

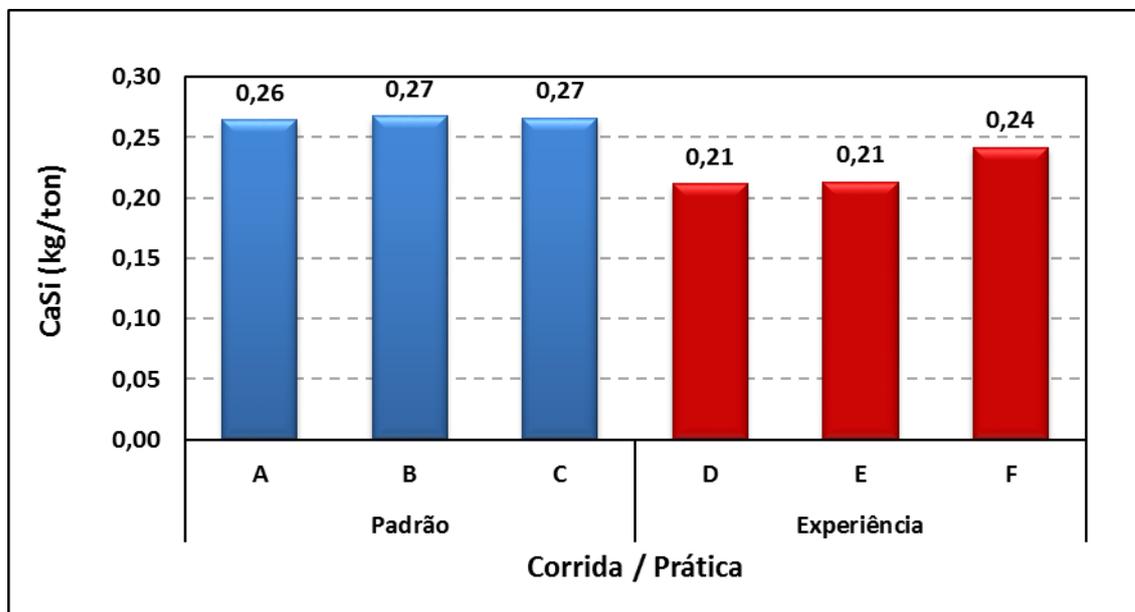


Figura 5.5 – Comparação da quantidade de CaSi adicionada nas corridas padrão e experimentais.

A quantidade de CaSi utilizada nas corridas com prática padrão foi em média 0,27 Kg/ton, e nas corridas experimentais foi de 0,22 Kg/ton. O valor de oxigênio total utilizado no modelo para o cálculo quantidade de CaSi a ser adicionada nas corridas de experimentais foi de 15 ppm.

Os rendimentos do cálcio nas corridas utilizando ambas as práticas foram superiores nos primeiros 15 minutos após a adição da liga e no final do processo os rendimentos foram próximos aos valores médios históricos encontrados no aço estudado. O rendimento do Ca no distribuidor variou de 11 a 16% nas corridas experimentais e entre 14 a 17% na prática padrão. Os dados encontrados neste trabalho mostram que o *fading* do cálcio em função do tempo é baixo, pois o seu rendimento não reduziu muito durante o processamento das corridas. A média e os desvios-padrão dos rendimentos ao longo do processo estão apresentados na figura 5.6. Esta tendência está de acordo com os experimentos realizados por ABDELAZIZ et al. (2009), onde foi observado que quanto maior a adição de Ca maior o rendimento do Ca no distribuidor.

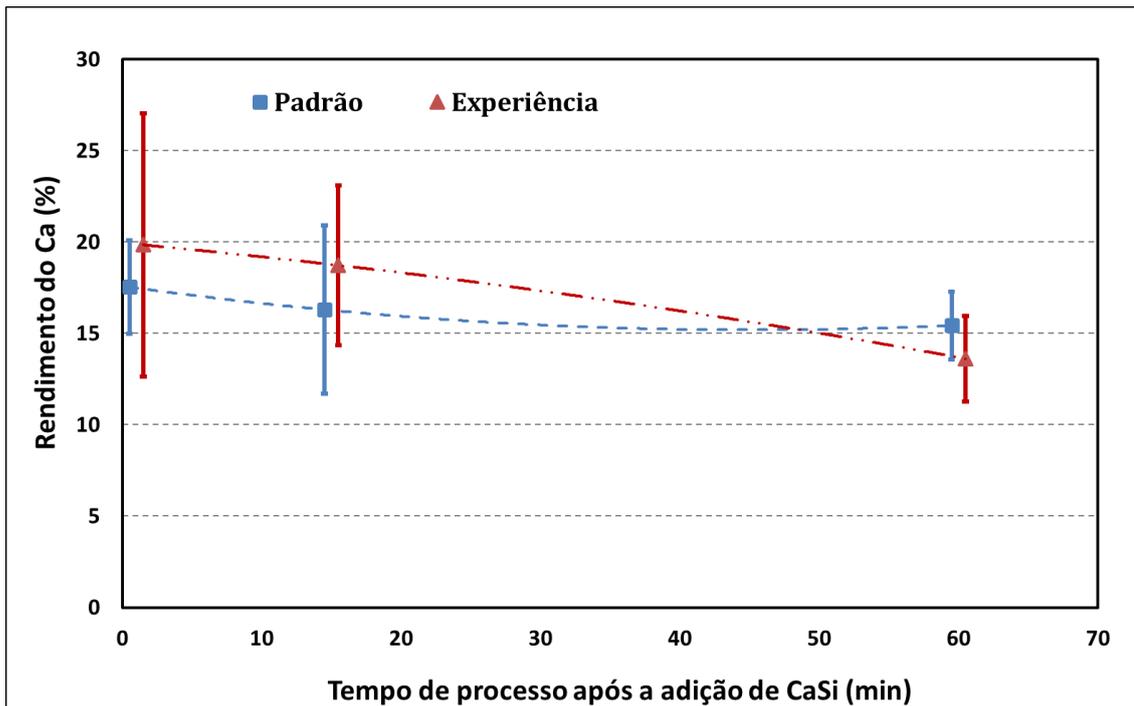


Figura 5.6 – Rendimento do Ca ao longo do processo nas corridas com a prática padrão e a experimental.

A evolução da média e desvio-padrão do Al, Ca, O_{tot} e O_{sol} , das corridas utilizando as duas práticas, são mostradas na figura 5.7 e 5.8, para avaliar o comportamento desses elementos ao longo do processo de rinsagem e lingotamento contínuo.

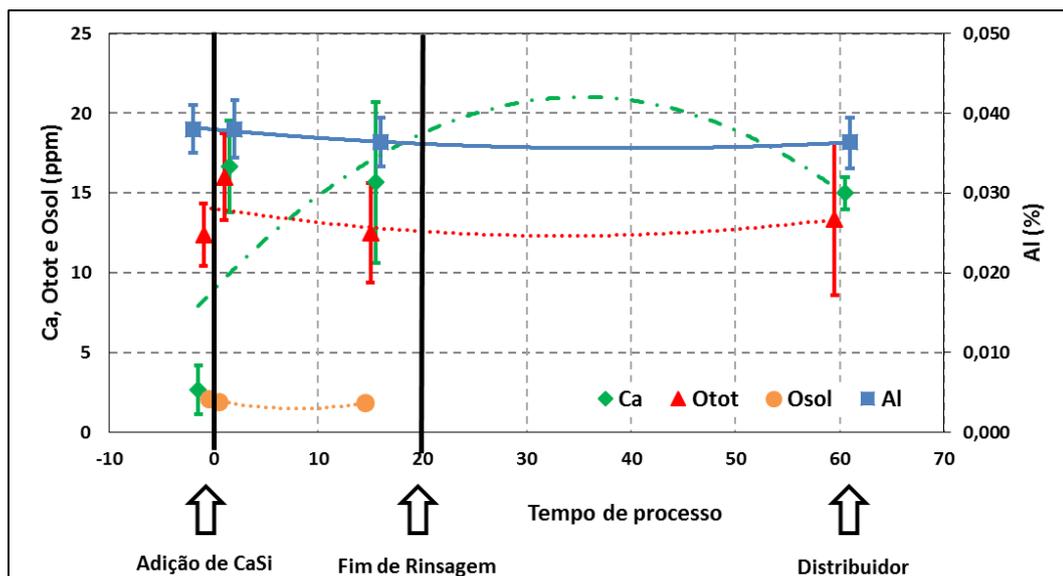


Figura 5.7 – Evolução do Al, Ca, O_{tot} e O_{sol} , ao longo do processo nas corridas com a prática padrão.

Nas corridas que utilizaram a prática padrão, os valores médios do Al e do O solúvel, se mantiveram constantes ao longo do processo, já o oxigênio total, aumentou após a adição de CaSi e depois manteve-se em torno de 13ppm e o Ca, também aumentou após a sua adição e foi caindo até atingir 15ppm.

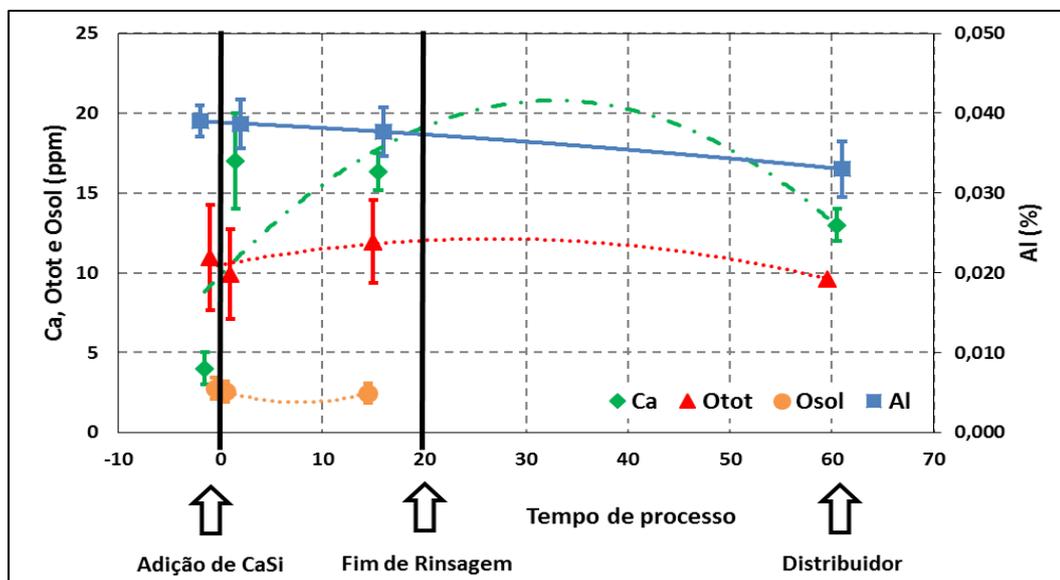


Figura 5.8 – Evolução do Al, Ca, O_{tot} e O_{sol} , ao longo do processo nas corridas com a prática experimental.

Para as corridas experimentais, o teor de Al reduziu com o passar do tempo, saindo de um valor inicial de 0,038% até atingir 0,033%, o comportamento do Ca foi semelhante ao das corridas padrão, aumentando logo após a sua adição e caindo até atingir 13ppm. O oxigênio total diminuiu após a adição de CaSi, aumentou após 15min e depois caiu novamente atingindo 10ppm de média, já o oxigênio solúvel manteve-se estável ao longo da rinsagem.

5.3 - Resultado das Análises das Inclusões

Para a verificação da eficiência do modelo, foi necessária uma avaliação do tipo, forma e composição química das inclusões. O primeiro passo foi a verificação da relação entre o teor de Ca e o oxigênio total do aço para a comparação com as inclusões formadas (figura 5.9 e 5.10).

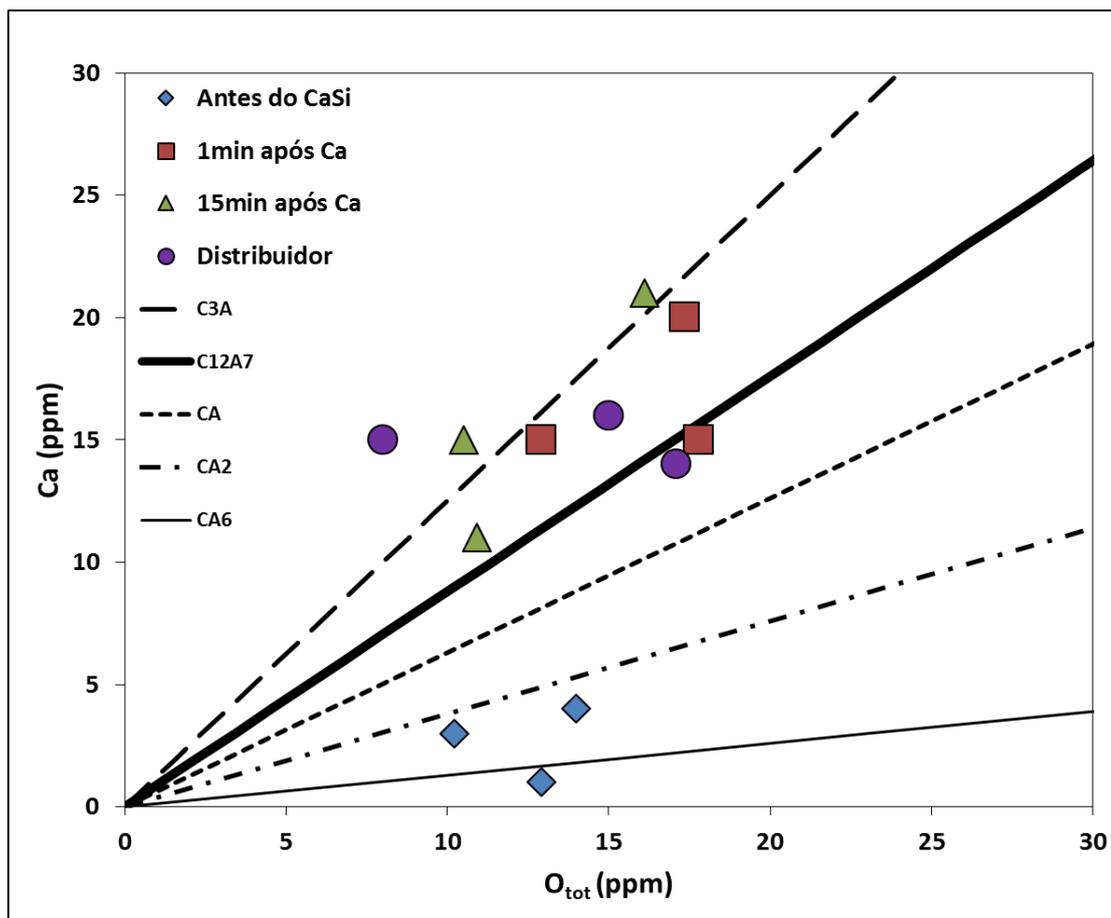


Figura 5.9 – Relação entre o Ca e o oxigênio total para as corridas com a prática padrão.

Nas corridas que utilizaram a prática padrão, as inclusões presentes no aço antes de adição de CaSi são ricas em aluminato do tipo CA_6 ($CaO \cdot 6Al_2O_3$) e CA_2 ($CaO \cdot 2Al_2O_3$), logo após a adição da liga de CaSi, elas se transformam rapidamente em aluminatos de cálcio líquidos do tipo $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) e aluminatos de cálcio ricos em cálcio C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$), mantendo-se assim até o lingotamento do aço. Apenas em uma corrida a relação entre Ca e oxigênio total ficou fora do campo de formação das inclusões líquidas.

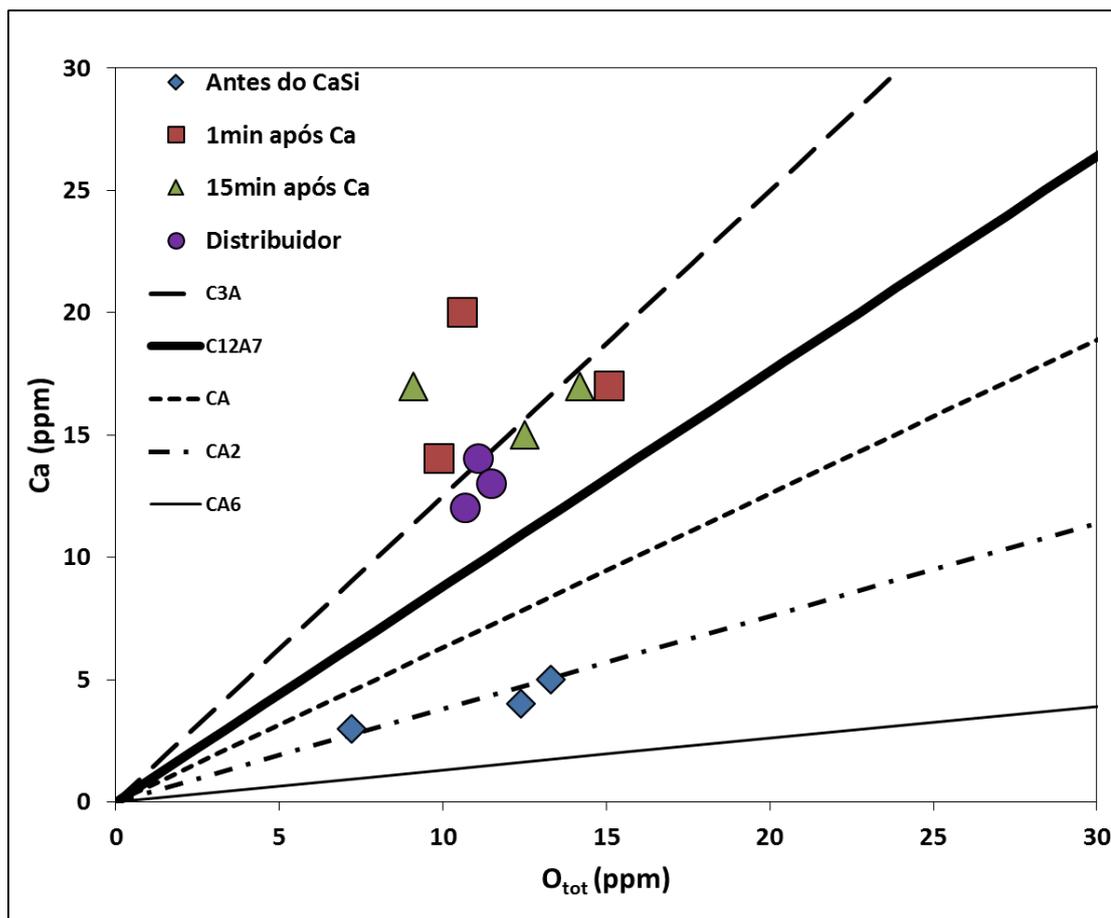


Figura 5.10 – Relação entre o Ca e o oxigênio total para as corridas com a prática experimental.

As composições das inclusões presentes nas corridas experimentais possuem comportamento semelhantes às das corridas com prática padronizada. No entanto, as corridas experimentais ficaram todas dentro do campo líquido considerado pela relação entre Ca e oxigênio total.

5.3.1 - Análise Quantitativa de Inclusões via *Spark Dat*

As análises para contagem das inclusões foram feitas via *Spark Dat* em uma área de 64mm² na superfície da amostra. Foram consideradas nas análises os seguintes tipos de inclusões: Al₂O₃, Al₂O₃.CaO, Al₂O₃.CaO.CaS, Al₂O₃.CaO.MgO, Al₂O₃.CaO.MgO.CaS, Al₂O₃.MgO e CaS. A figura 5.11 apresenta os resultados destas análises comparando as duas práticas.

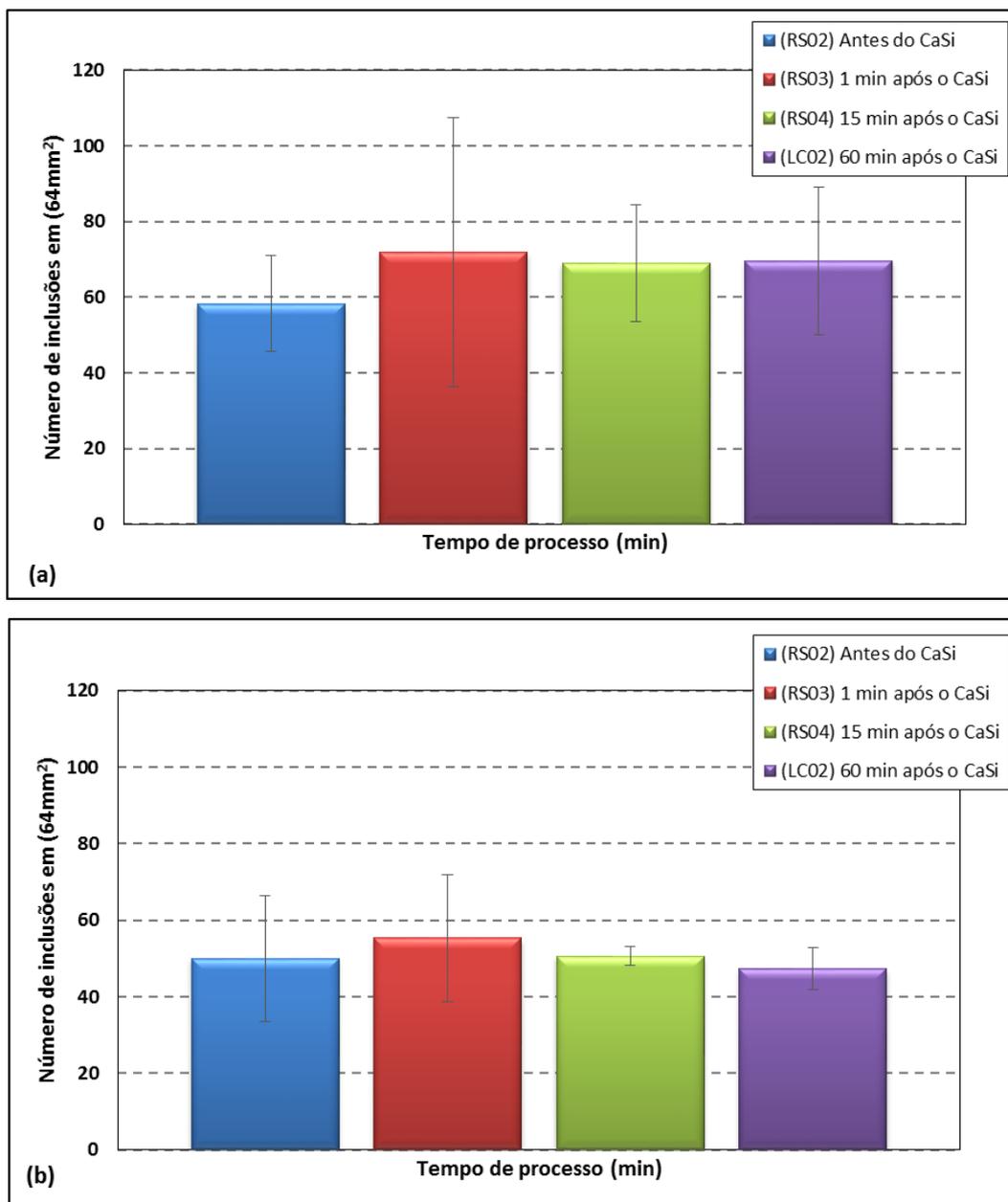


Figura 5.11 – Análise quantitativa das microinclusões comparando (a) padrão e (b) experimental.

Pode ser observado em ambas as práticas que a quantidade de microinclusões antes da adição do CaSi é menor do que após a sua adição. Isto pode ser explicado pois ao adicionar o Ca no aço ele reagirá com o oxigênio, alumínio e com o enxofre presente no banho, formando novas inclusões e/ou também pela reoxidação do aço no momento da adição da liga, onde ocorre a exposição do aço com o ar (abertura do olho de argônio), gerado pela reação do cálcio em contato com o aço líquido. À medida que o tempo vai passando, a quantidade de inclusões é diminuída, devido a sua flotação pelo borbulhamento de argônio no fundo da panela. Resultados semelhantes foram observados em experimentos feitos por VERMA et al. (2012).

Em média, as corridas experimentais, produzidas com uma massa de CaSi reduzida, apresentaram uma menor quantidade de microinclusões e menor desvio-padrão nas amostras coletadas no distribuidor, conforme visto na figura 5.12 (a) e (b).

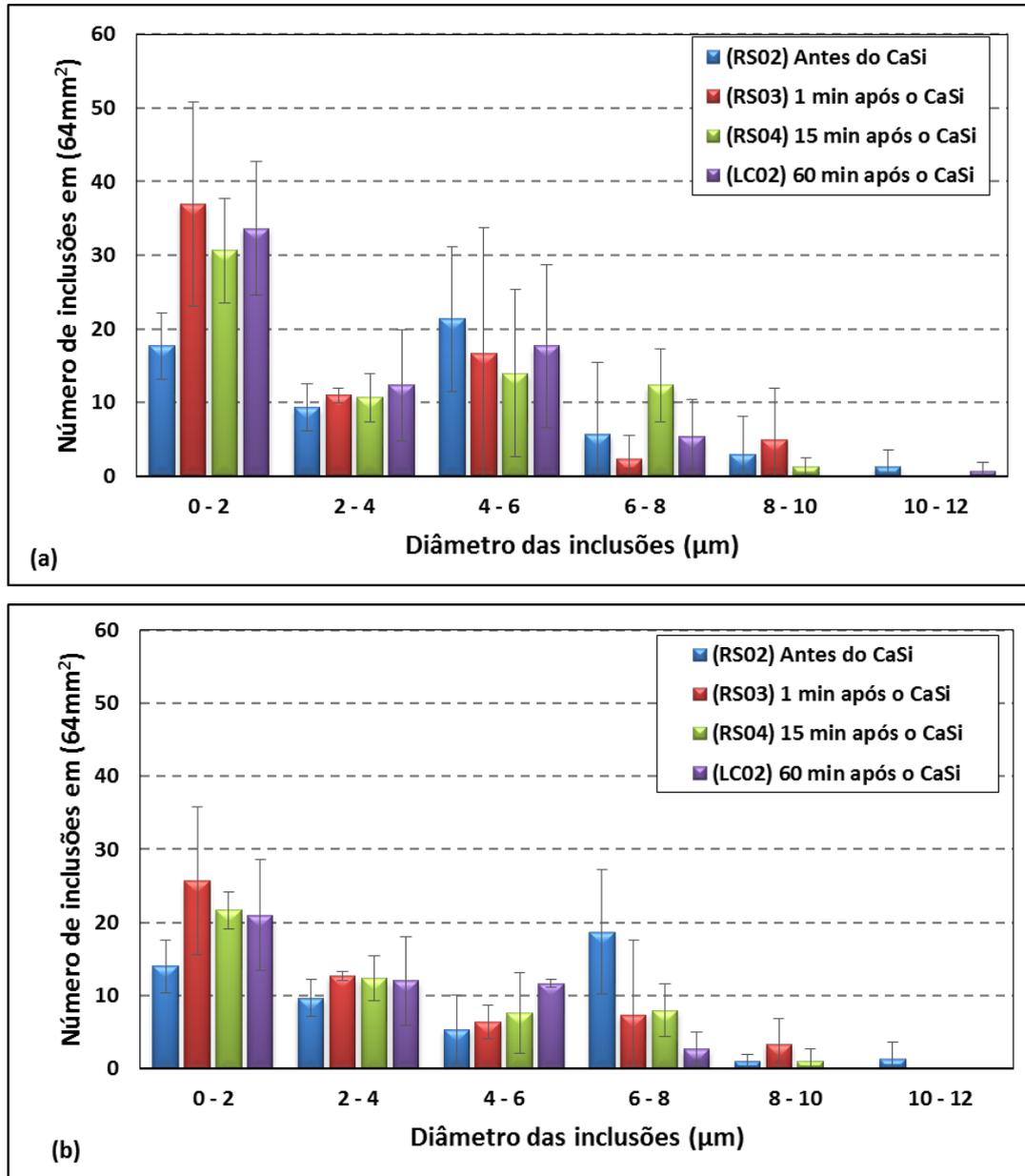


Figura 5.12 – Análise quantitativa das microinclusões em relação ao diâmetro (a) padrão e (b) experimental.

5.3.2 - Análise Qualitativa de Inclusões via MEV

Os seguintes óxidos foram considerados para apresentação dos resultados de MEV/EDS: CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ e SO₃, portanto foi considerado que todo o óxido SO₃ está na forma de CaS. Para uma melhor visualização das fases presentes nas inclusões, foi necessário normalizar os percentuais dos óxidos, por meio de um cálculo de proporção considerando apenas os óxidos Al₂O₃, CaO e MgO, devido à presença majoritária. As inclusões foram representadas em diagramas ternários do tipo Al₂O₃.CaO.MgO.

As figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam a composição das inclusões nas provas coletadas ao longo do processo de produção nas corridas produzidas com a prática padrão.

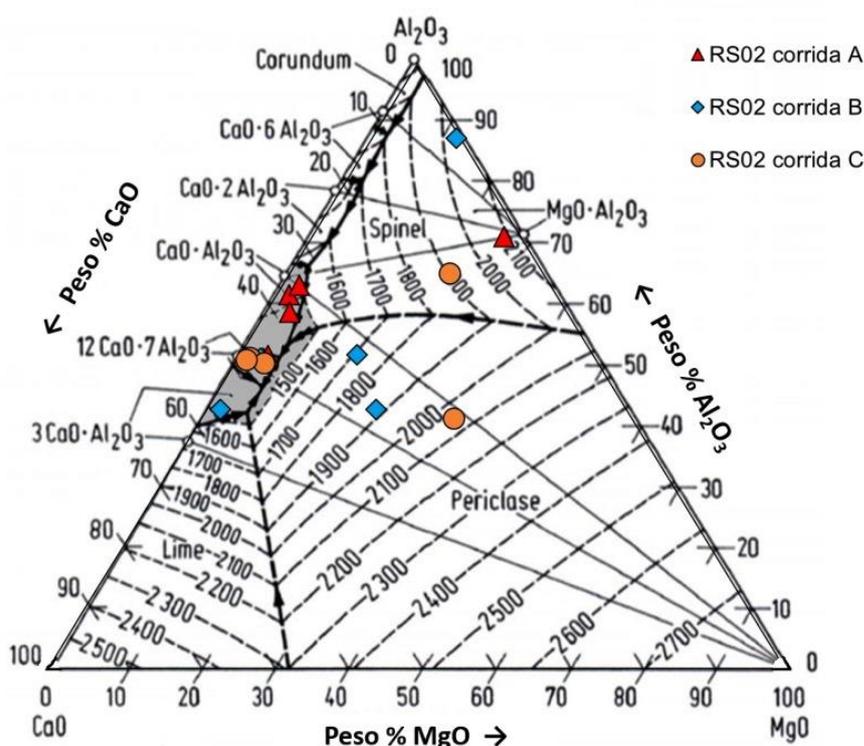


Figura 5.13 – Diagrama ternário do sistema Al₂O₃.CaO.MgO das amostras RS02 (antes da adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.

Nas amostras coletadas antes da adição de CaSi (RS02), as inclusões encontram-se parcialmente na forma de C₁₂A₇ e parte como espinélios e aluminatos de cálcio ricos em MgO.

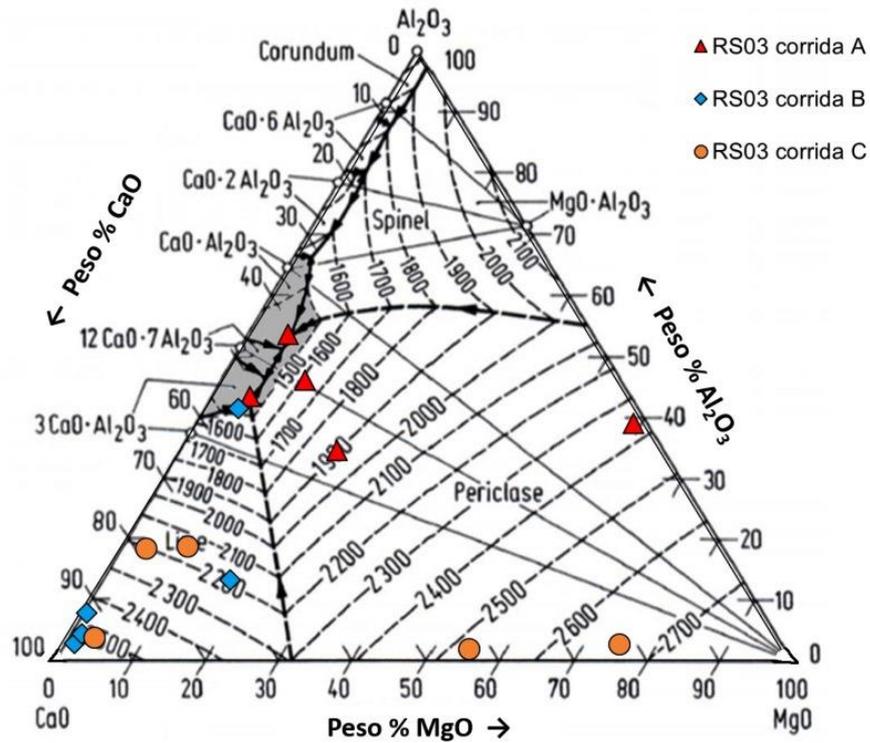


Figura 5.14 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras RS03 (1 min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.

As inclusões encontram-se parcialmente na forma de C_3A ricas em CaO. Isto é explicado, porque as amostras foram coletadas imediatamente após a adição de CaSi. Uma pequena quantidade de inclusões são compostas por CaO e MgO.

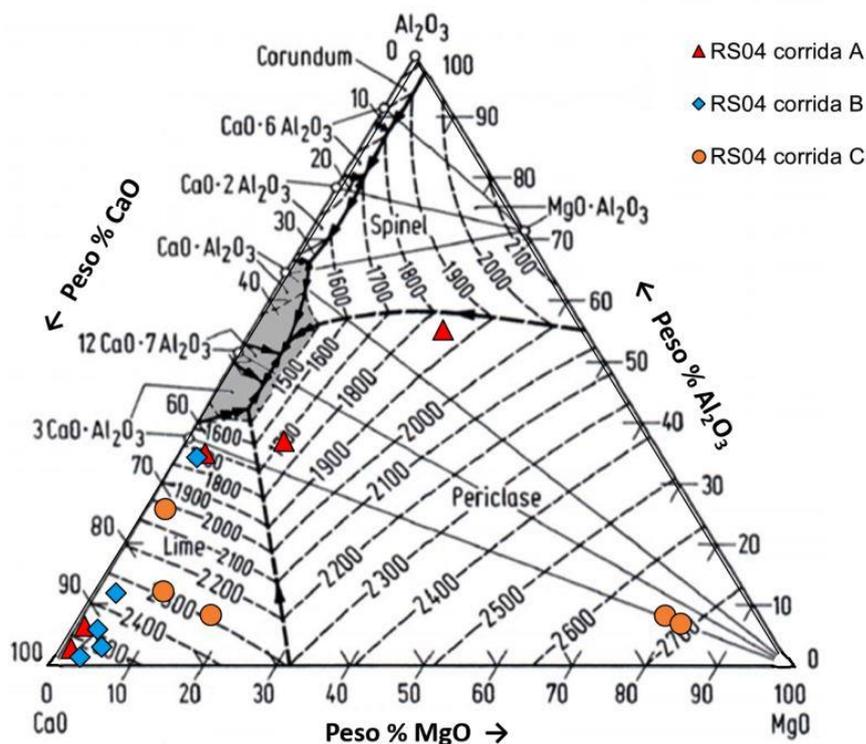


Figura 5.15 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras RS04 (15min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.

As inclusões observadas nesta etapa do processo (RS04) são bem semelhantes às encontradas na etapa anterior (RS03), onde mesmo após 15 min da adição da liga as inclusões ainda estão ricas em CaO.

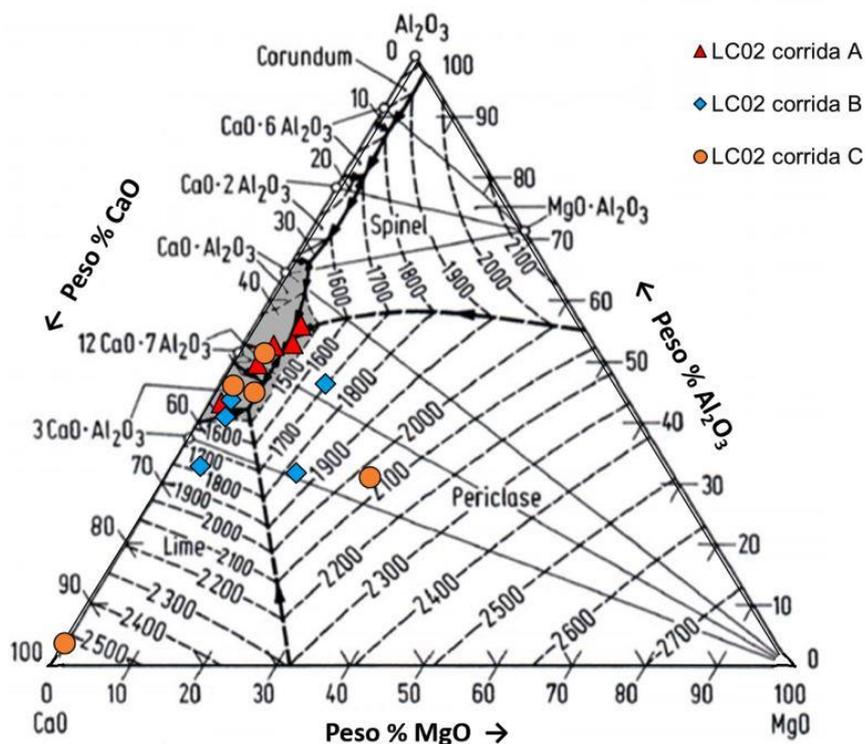


Figura 5.16 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras LC02 (60 min após a adição de CaSi) das corridas A, B e C produzidas com a prática padrão.

Para as corridas produzidas com a prática padrão (uma maior adição de CaSi), constata-se que 70% das inclusões observadas em amostras coletadas no distribuidor estão completamente no estado líquido presentes na forma de $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_{12}\text{A}_7$, C_{12}A_7 e $\text{C}_{12}\text{A}_7+\text{CA}$ com ponto de fusão menores que 1500°C .

As figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 apresenta a composição das inclusões nas provas coletadas ao longo do processo de produção nas corridas produzidas com a prática experimental.

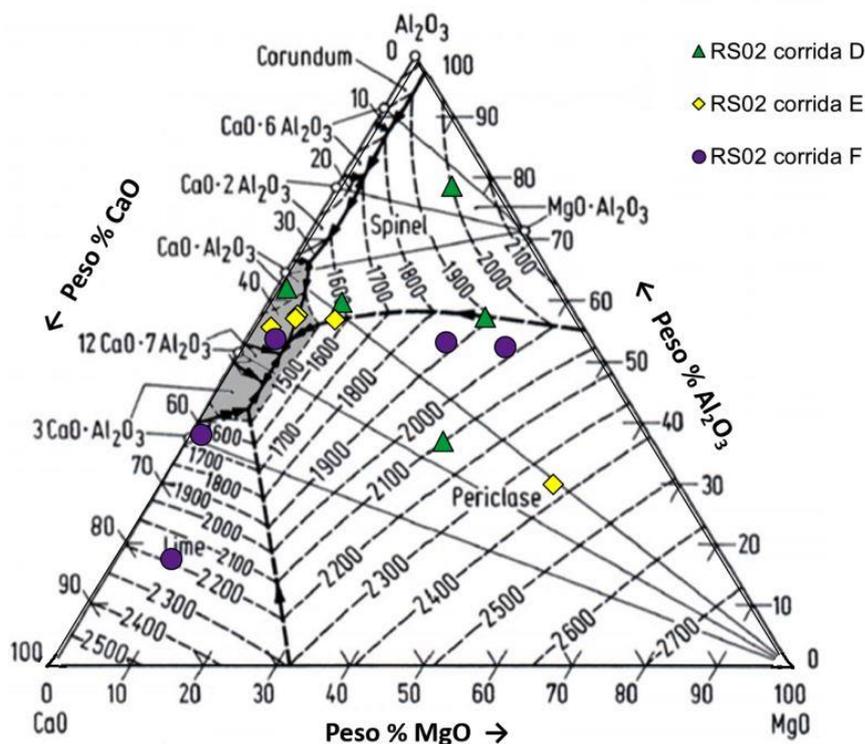


Figura 5.17 – Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - CaO - MgO das amostras RS02 (1min antes da adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.

As inclusões encontram-se parcialmente na forma de C_{12}A_7 e parte como espinélios e aluminatos de cálcio ricos em MgO , semelhantes às inclusões apresentadas na figura 5.12, visto que nesta etapa do processo para ambas as práticas ainda não tinha sido adicionado o CaSi .

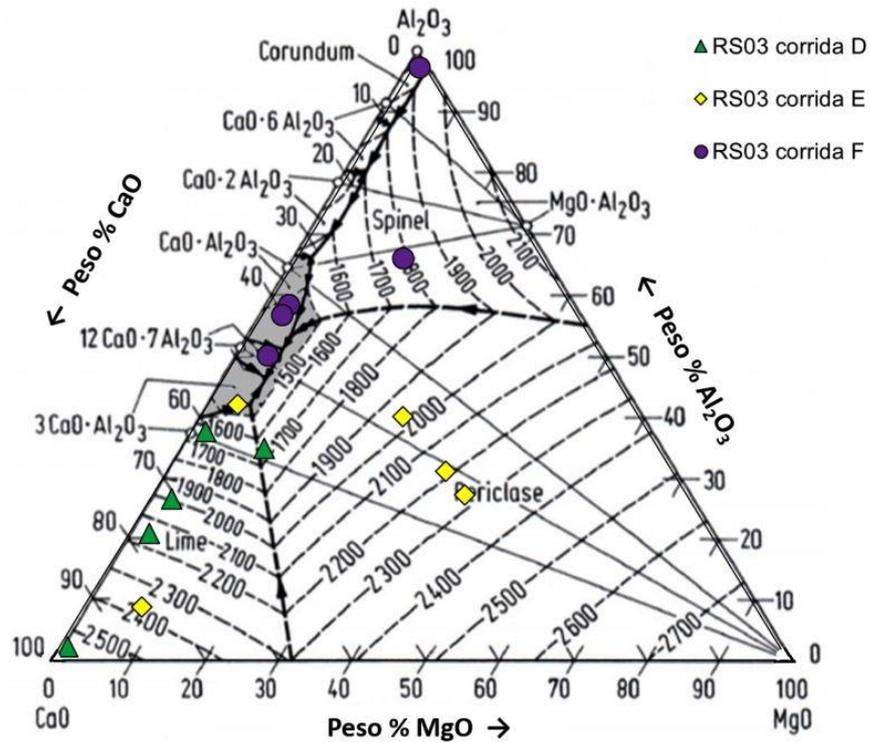


Figura 5.18 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras RS03 (1 min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.

Pode-se observar que as inclusões encontram-se parcialmente no campo líquido e na forma de $\text{CaO}+\text{C}_3\text{A}$, pois foram coletadas imediatamente após a adição de CaSi . Uma pequena quantidade de inclusões está na forma de aluminatos de cálcio ricos em MgO .

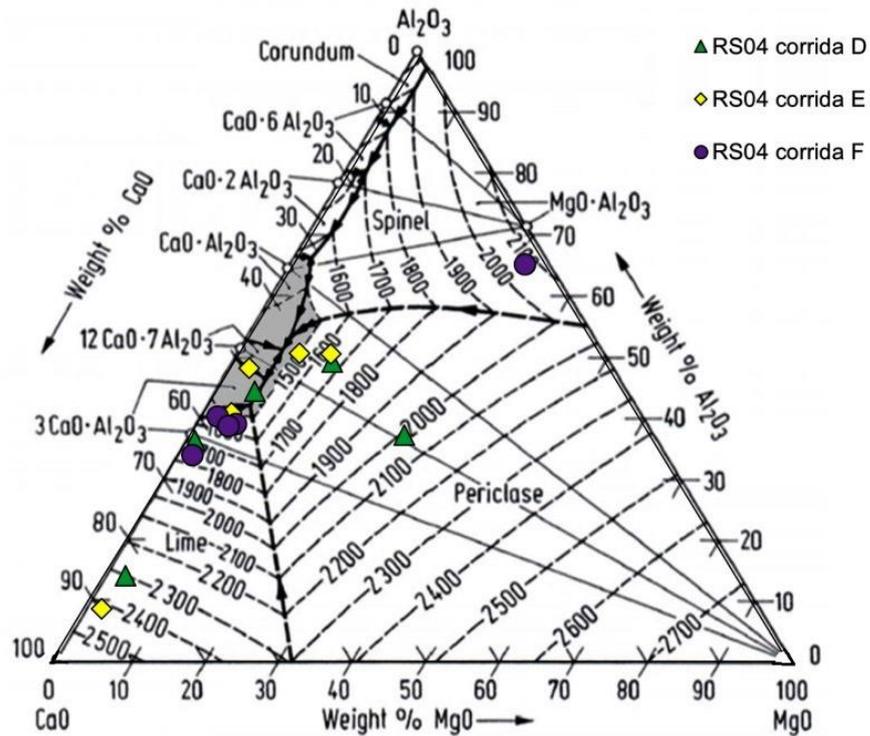


Figura 5.19 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras RS04 (15min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.

Nas amostras coletadas no fim do processo de rinsagem provenientes das corridas experimentais (menores taxas de CaSi), as inclusões encontram-se mais próximas à área líquida do diagrama ternário.

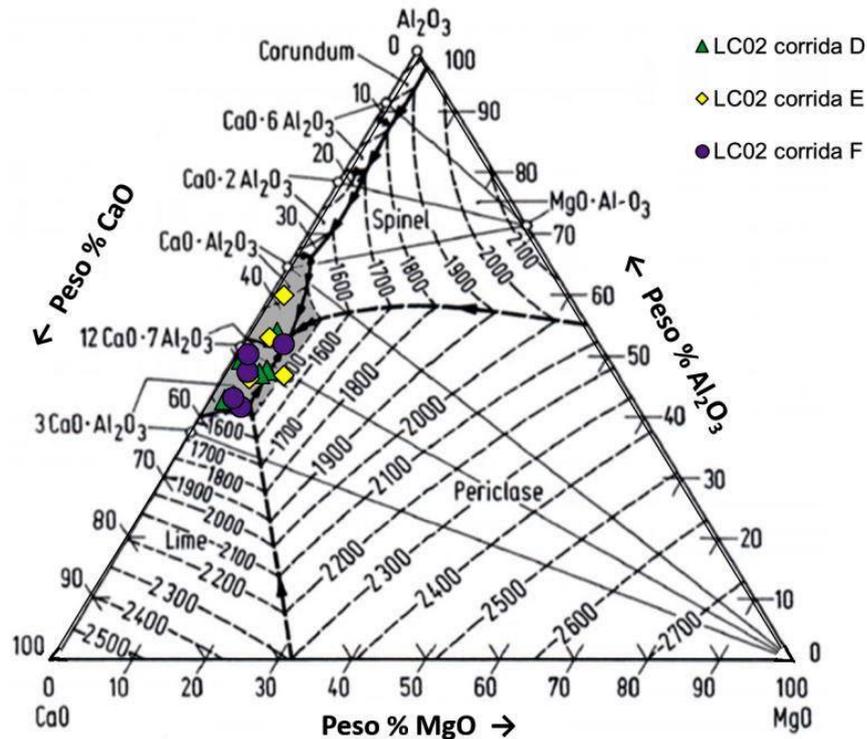


Figura 5.20 – Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ das amostras LC02 (60 min após a adição de CaSi) das corridas D, E e F produzidas com a prática experimental.

Observa-se que as inclusões analisadas nas amostras coletadas no distribuidor provenientes da prática experimental, encontram-se praticamente 100% dentro do campo líquido na forma de $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_{12}\text{A}_7$, C_{12}A_7 e $\text{C}_{12}\text{A}_7+\text{CA}$, com pontos de fusão menores que 1500°C .

A figura 5.21 mostra a média e o desvio-padrão da composição química das inclusões analisadas no MEV para as corridas produzidas com a prática padrão.

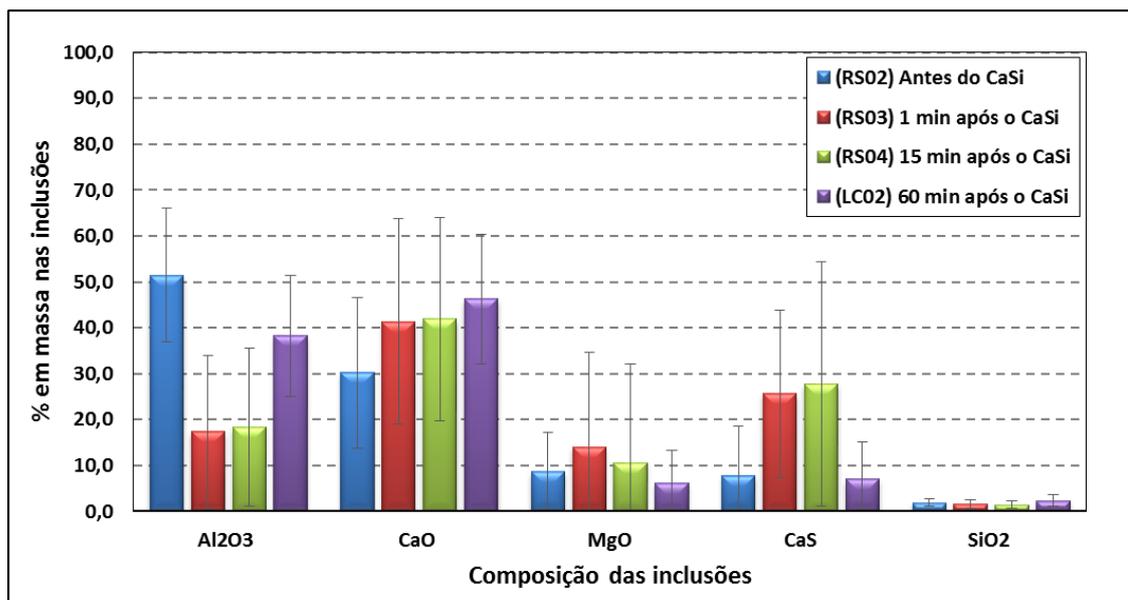


Figura 5.21 – Composição química média e desvio-padrão das inclusões encontradas nas amostras das corridas com a prática padrão.

As inclusões presentes nas corridas com adições mais altas de CaSi em amostras coletadas antes dessa adição, são constituídas de aluminatos de cálcio ricos em alumina e pequenas quantidades de CaO, MgO e CaS. A partir do momento em que o cálcio é adicionado, as inclusões enriquecem rapidamente em CaO, MgO e CaS e se mantêm até o final do processo de rinsagem. No entanto, com o passar do tempo elas se modificam até se transformar em aluminatos de cálcio com uma média 38% de Al₂O₃ e 46% CaO e baixos teores de MgO e CaS.

A figura 5.22, mostra a média e o desvio-padrão da composição química das inclusões analisadas no MEV para as corridas produzidas com a prática experimental.

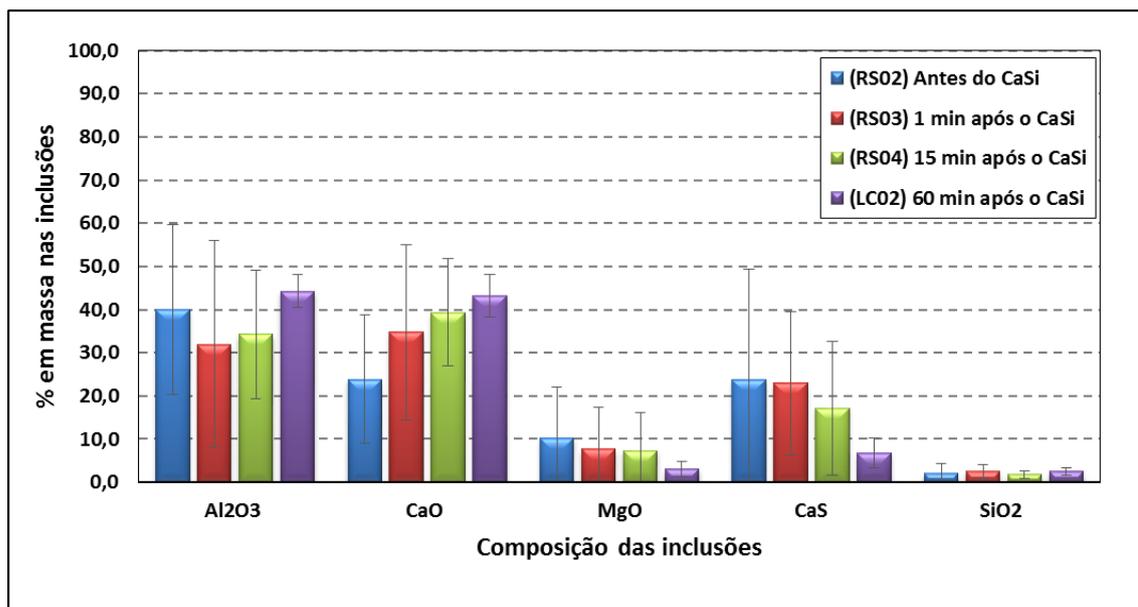


Figura 5.22 – Composição química média e desvio-padrão das inclusões encontradas nas amostras das corridas com a prática experimental.

Para as inclusões encontradas nas amostras coletadas antes da adição de cálcio nas corridas onde foram utilizadas adições menores de CaSi, a composição das mesmas são aluminatos de cálcio mais ricos em alumina, porém com teores maiores de CaS. Logo após a adição de CaSi as inclusões se enriquecem em CaO e os teores de MgO e CaS diminuem até o fim do processo de rinsagem. No entanto, as inclusões presentes nas amostras de distribuidor apresentaram teores de Al₂O₃ e CaO em torno de 45%, o que comprova que correspondem ao campo líquido do diagrama ternário Al₂O₃.CaO.MgO.

As análises das amostras feitas no MEV/EDS, para a identificação da morfologia e composição química das inclusões são mostradas nas figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28. Em geral as inclusões encontradas nas amostras coletadas no distribuidor (LC02) provenientes de corridas produzidas com ambas as práticas de adição de CaSi, não apresentaram diferenças expressivas em termos de morfologia.

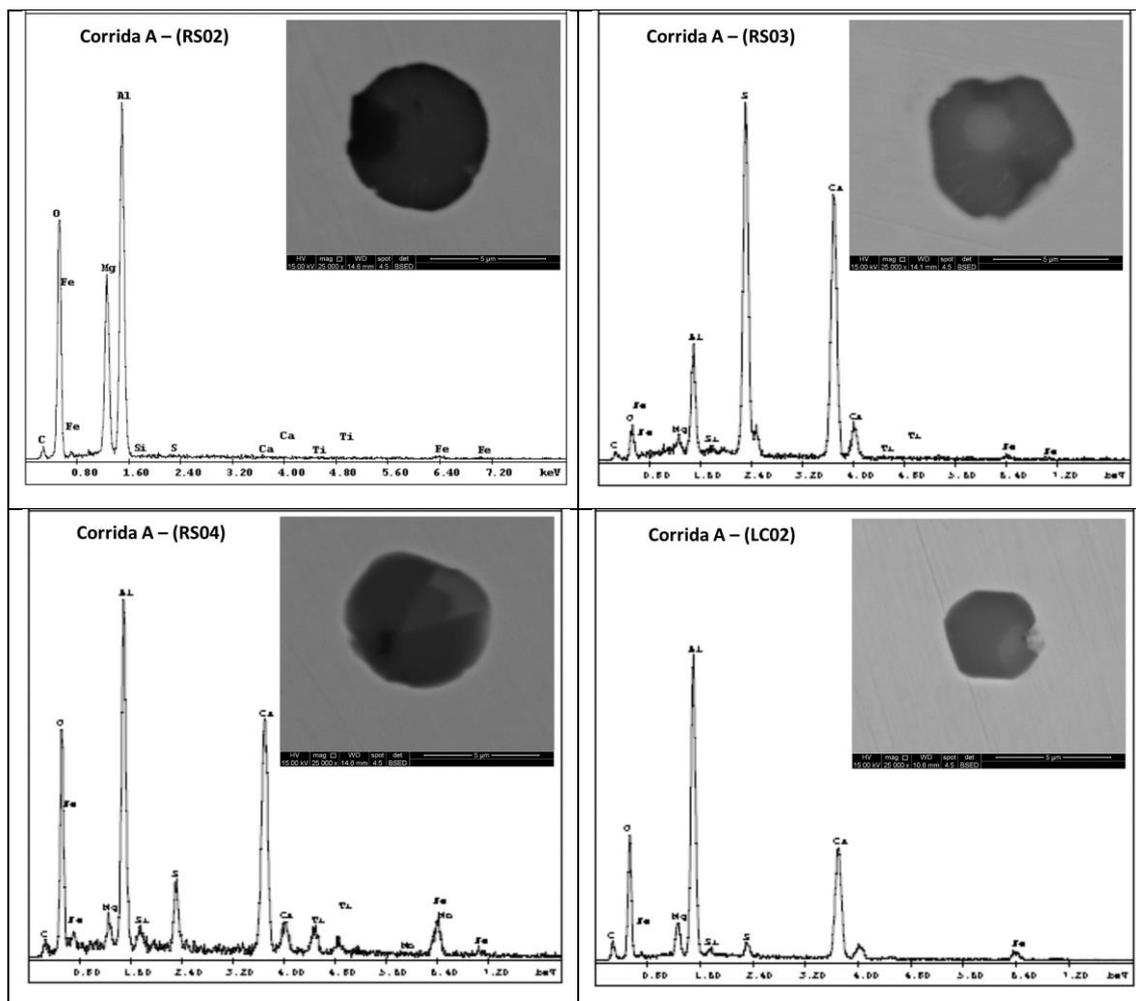


Figura 5.23 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida A produzida na prática padrão.

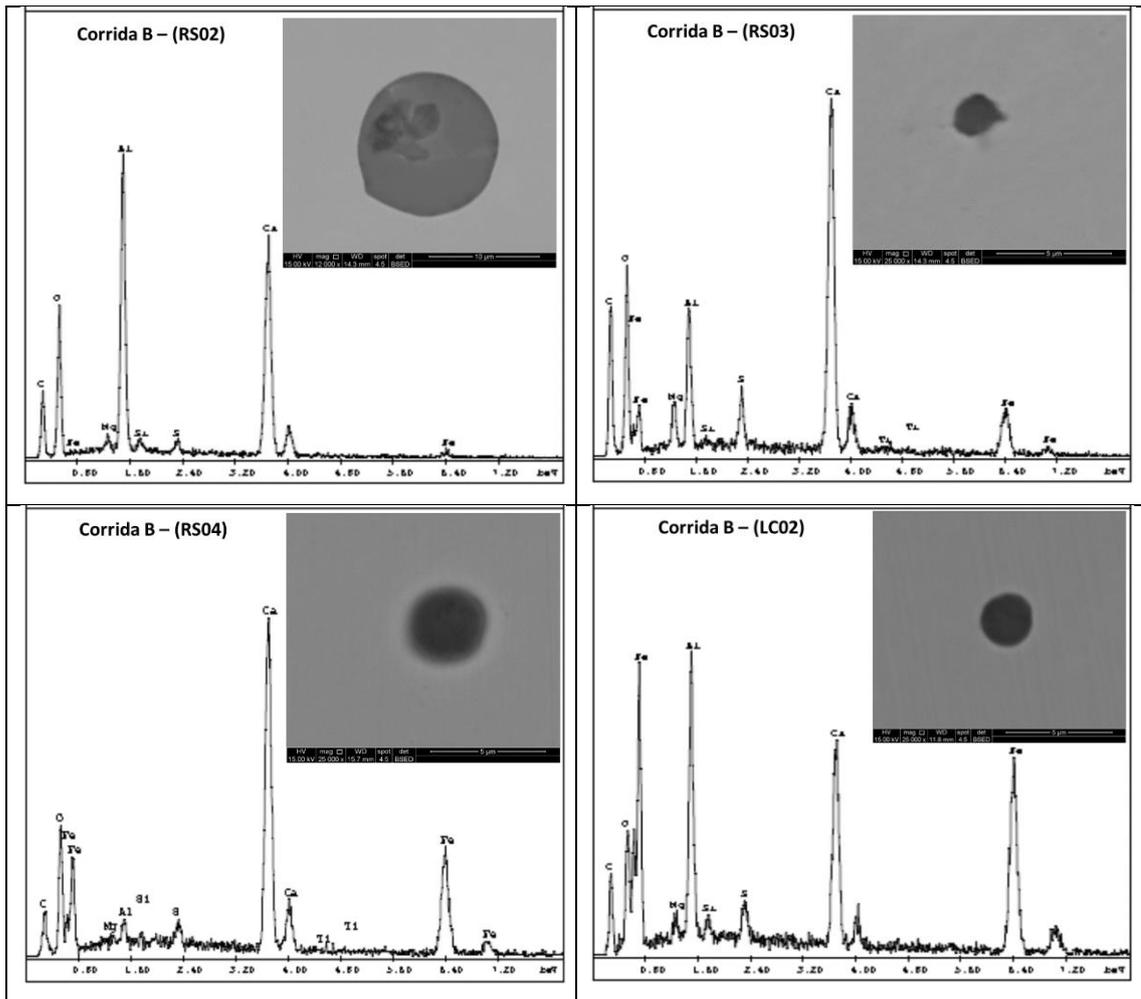


Figura 5.24 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida B produzida na prática padrão.

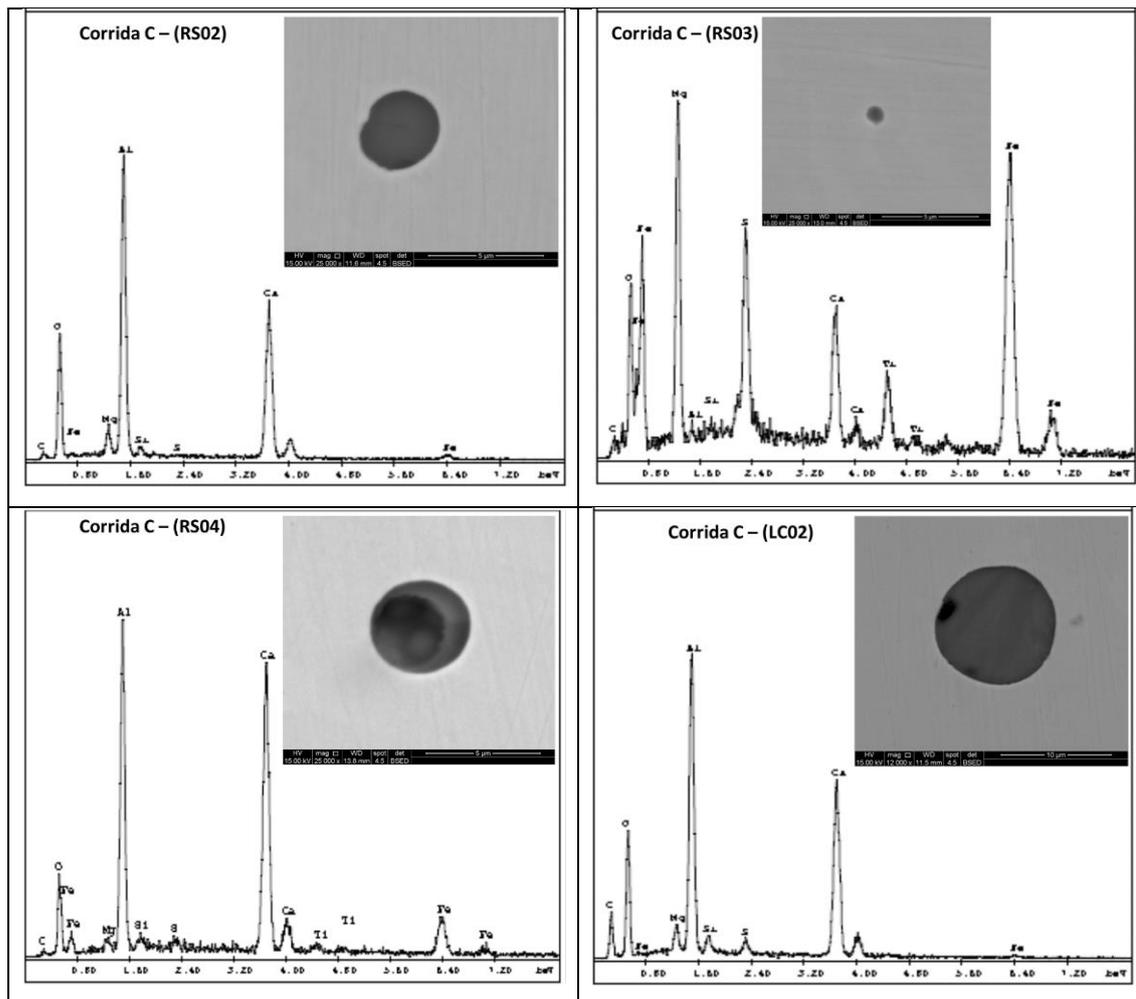


Figura 5.25 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida C produzida na prática padrão.

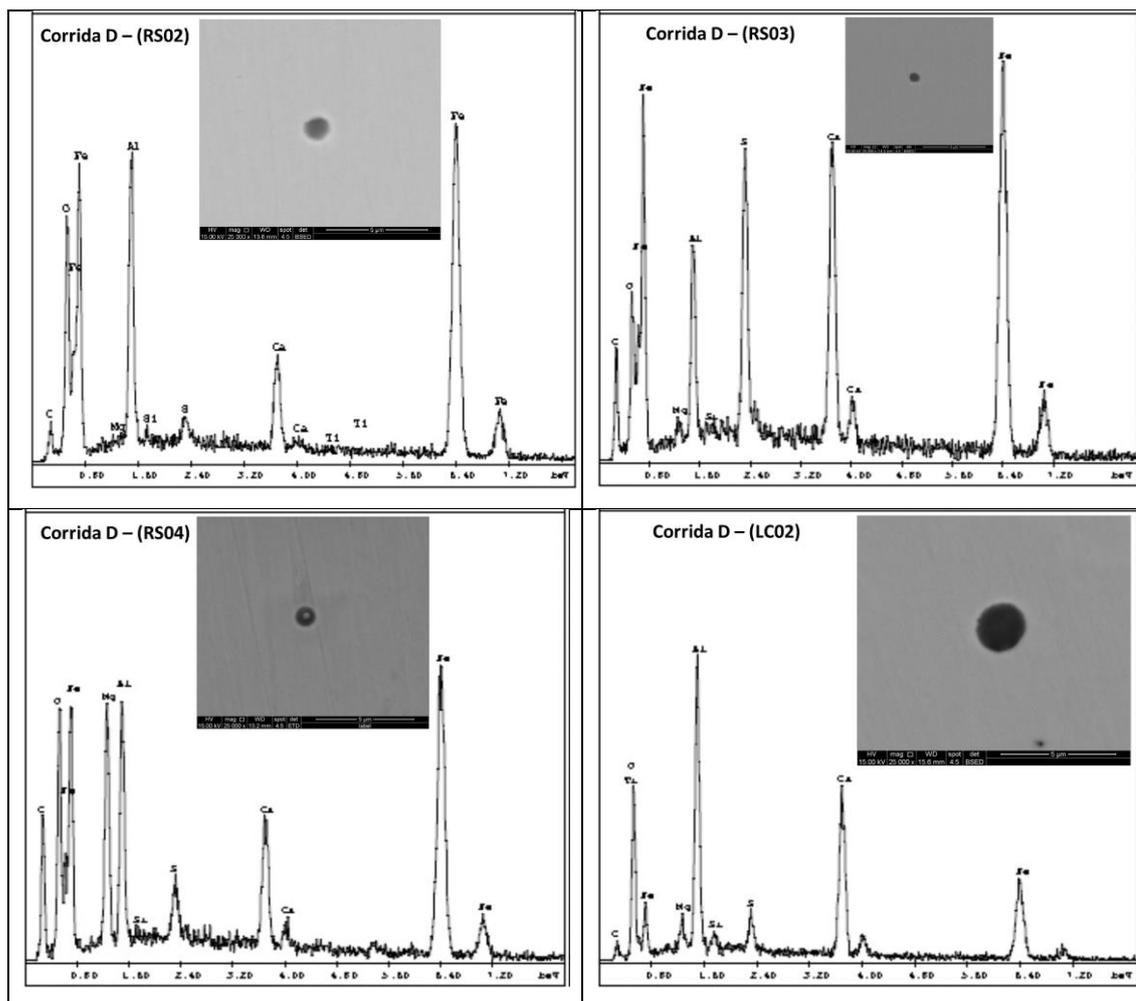


Figura 5.26 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida D produzida na prática experimental.

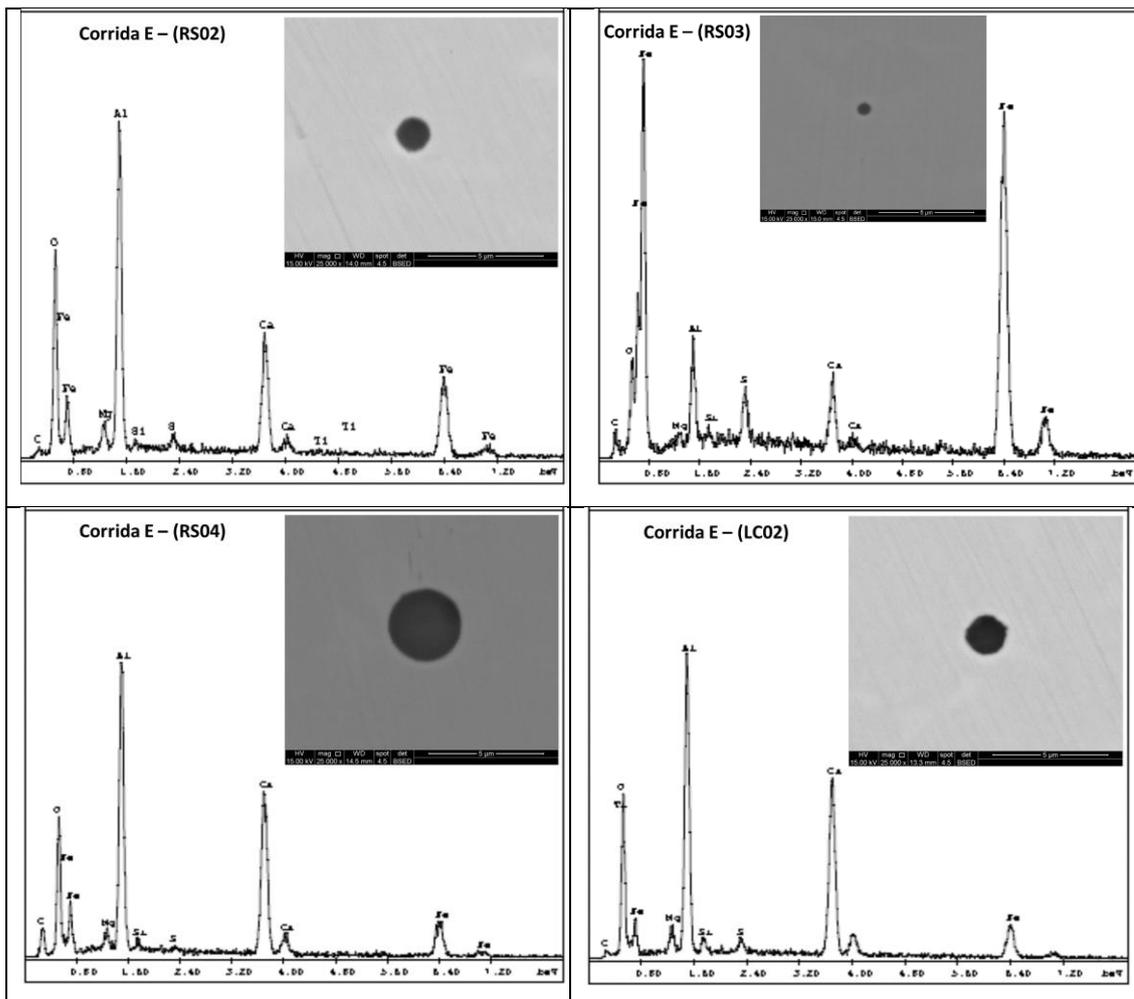


Figura 5.27 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida E produzida na prática experimental.

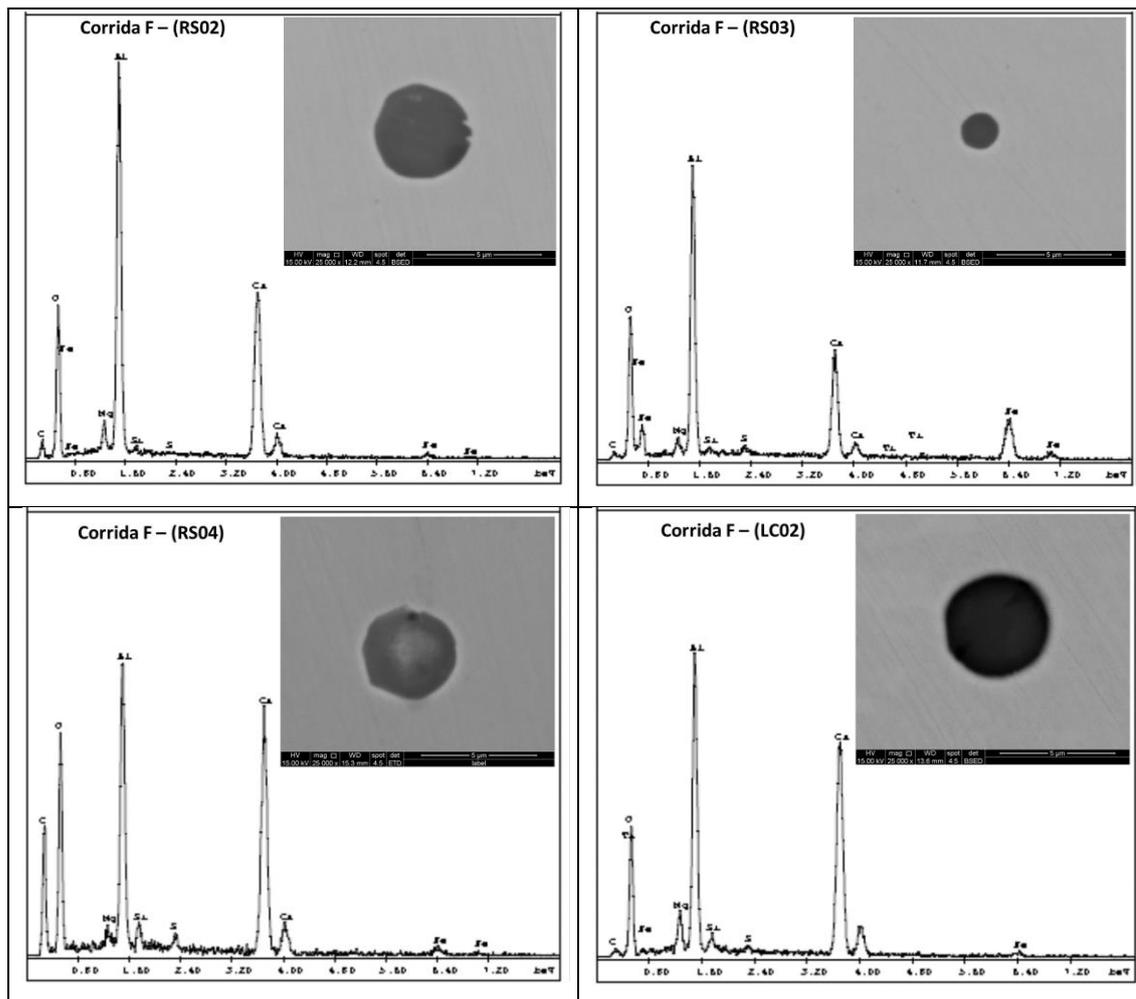


Figura 5.28 – Imagem do MEV e espectro do EDS da corrida F produzida na prática experimental.

5.4 - Resultados dos Testes de Qualidade

Após a fundição da corrida na aciaria, as barras lingotadas são destinadas à laminação automática de tubos sem costura, e na sequência são tratados termicamente nos processos de tempera e revenimento. Posteriormente, os tubos são submetidos ao ensaio não destrutivo de ultrassom. Os tubos foram inspecionados no ultrassom nº1 (US1) da laminação automática da VBR, para avaliação de macroinclusões na parede dos tubos. Os resultados desses ensaios estão apresentados tabela V.2.

Tabela V.2 – Resultados dos testes de controle de qualidade das corridas analisadas.

Prática	Corrida	Parede	Bitola	Tubos inspecionados	Tubos rejeitados com macroinclusões
Padrão	A	244,5	13,84	66	0
	B	244,5	13,84	64	0
	C	244,5	13,84	63	0
Experimental	D	273,1	15,11	47	0
	E	273,1	15,11	55	0
	F	283,0	34,0	38	0
			Total	333	0

Durante os testes de controle de qualidade, não houve rejeições de tubos com presença de macroinclusões provenientes das corridas produzidas utilizando ambas as práticas de adição de CaSi.

6 - CONCLUSÕES

Através de um modelo de regressão linear de múltiplas variáveis, foi desenvolvido um método de cálculo dinâmico de adição de CaSi, baseado em dados industriais, objetivando o atingimento da janela de lingotamento de um aço microligado ao Cr e Mo, podendo-se concluir que:

- O modelo proposto para adição dinâmica de CaSi apresentou uma correlação moderada entre rendimento real e previsto;
- As variáveis consideradas no modelo são compatíveis com as empregadas por outros autores, conforme a literatura especializada;
- As simulações das janelas de lingotamento, através da termodinâmica computacional, auxiliaram no acerto do teor de Ca no distribuidor;
- A utilização do modelo em corridas experimentais mostrou correlações moderadas entre o rendimento real e previsto;
- A quantidade de inclusões encontradas nas corridas utilizando o modelo proposto foram menores do que nas corridas que foram produzidas pela prática padrão;
- Todas as inclusões analisadas nas provas de distribuidor provenientes das corridas experimentais ficaram situadas no campo líquido, quando plotadas no diagrama ternário Al_2O_3 .CaO.MgO;
- O uso do modelo de cálculo dinâmico para adição de CaSi, proporcionou uma melhoria no nível microinclusional com a formação de inclusões líquidas nos aços microligado ao Cr e Mo e também mostrou-se capaz de atingir uma faixa final de cálcio no aço, considerando uma previsão do rendimento da liga.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do trabalho, são sugeridos os seguintes desenvolvimentos:

- Utilizar mais variáveis para simulação em um novo modelo como: velocidade de injeção de arame de CaSi, borda livre de panela, teor de oxigênio solúvel;
- Fazer novas simulações de novas janelas de lingotamento no *Thermocalc*, utilizando como variável o oxigênio total e o oxigênio solúvel;
- Desenvolver um algoritmo no *Spark Dat* para análise on-line de oxigênio total durante o processo de produção do aço;
- Coletar e analisar as inclusões na barra lingotada, tubo e corpos de prova utilizados nos testes de corrosão sob tensão (NACE), para avaliar se as inclusões são as mesmas encontradas nas amostras fundidas;
- Utilizar o modelo proposto em escala industrial, com a sua inserção na rotina de operação da metalurgia secundária;
- Implementar índices de micropureza (ASTM - E45 método D) e de macropureza (KLP), para validação das análises de *Spark Dat*.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELAZIZ, S., MEGAHEDE, G., EL-MAHALLAWI, I., & AHMED, H. (2009). Control of Ca Addition for Improved Cleanness of Low C, Al Killed Steel. *Ironmaking and Steelmaking*, 36, pp. 436-441.
- BANNENBERG, N. (1995). Inclusion Modification to Prevent Nozzle Clogging. *Steelmaking Conference Proceedings*, (pp. 457-463). Nashville.
- BASAK, S., DHAL, R. K., & ROY, G. G. (2010). Efficacy and Recovery of calcium during CaSi cored wire injection in steel melts. *Ironmaking and Steelmaking*, 37, 161-168.
- BIELEFELDT, W. V., & VILELA, A. C. (Abr. - Jun. de 2011). Estudo Termodinâmico de Inclusões Não-Metálicas em Aço Acalmado ao Alumínio e Tratado com Cálcio. *Tecnologia, Metalurgia, Materiais e Mineração*, 8, 109-114.
- BOUSSARD, P., SZEZESNY, R., PELLICANI, F., & GUEUSSIER, A. (1988). Resulfurized Steels For Improved Machinability with Calcium Treatment. *Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium. The Institute of Metals*, (pp. 103-108). London.
- CHOUDHARY, S., & GHOSH, A. (2008). Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusion in Steel. *ISIJ International*, 48, pp. 1552-1559.
- CICCUTI, C., VALDEZ, M., PÉREZ, T., ARES, R., PANELLI, R., & PETRONI, J. (2001). Optimisation of Calcium Treatment to Improve Castability. *Steelmaking Conference Proceedings*, pp. 871-882.
- CICUTTI, C. E., MADÍAS, J., & GONZÁLEZ, J. C. (1997). Control of Microinclusions in Calcium Treated Aluminium Killed Steels., 24, pp. 155-159.
- CICUTTI, C., & SCHWERDTFEGER, K. (2008). Steel Cleanness and Castability. Em *Overview of Metallurgical Know How in The Mold of Continuous Casting for Slabs, Squares and Rounds* (pp. 462 - 520). Belo Horizonte, Brasil.
- DEKKERS, R., BLANPAIN, B., WOLLANTS, P., HAERS, F., VERCRUYSSSEN, C., & GOMMERS, B. (2002). Non-Metallic Inclusions in Alluminium Killed Steels. 29, 437-444.

- DENG, Z., & ZHU, M. (2013). Evolution Mechanism of Non-metallic Inclusions in Al-Killed Alloyed Steel During Secondary Refining Process. *ISIJ International*(3), pp. 450-458.
- DEO, B., & BOOM, R. (1993). Inclusion Modification by Calcium Treatment of Liquid Steel. Em *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy* (pp. 265-269). Prentice Hall International.
- DEWSNAP, P. (1982). *Iron and Steelmaker*, 9, 15.
- ECIL MET TEC. (6 de Abril de 2014). Fonte: <http://www.ecil.com.br/met-tec/siderurgia/amostragem/amostradores/>.
- FACO, R. J. (2005). *Levantamento das Inclusões nos Principais Grupos de Aços Produzidos em Aciaria do Tipo LD*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.
- GELDENHUIS, J., & PISTORIUS, P. (2000). Minimisation of Calcium Additions to Low Carbon Steel Grades. *Ironmaking and Steelmaking*, 27, pp. 442-449.
- GUEUSSIER, A. L., VACHIERY, E. V., TRANSHANT, J. L., & SZEZESNY, R. (1983). *Iron and Steel Engineer*, 60, 35.
- HEINKE, R., & TAKAHAMA, K. (1987). *Steel Research*. 58, 162.
- HERAEUS ELECTRO-NITE. (6 de Abril de 2014). Fonte: <http://heraeus-electro-nite.com/en/sensorsformoltenmetals/steel/temperaturecontrol/temperaturecontrol.aspx>.
- HIGUCHI, Y., NUMATA, M., FUKAGAWA, S., & SHINME, K. (1996). Inclusion Modification by Calcium Treatment. *ISIJ International*, 36, 151-154.
- HOLAPPA, L. E., & HELLE, A. S. (1995). Inclusion Control in High-Performance Steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 53, 177-186.
- HOLAPPA, L., HAMALAINEN, M., LIUKKONEN, M., & LIND, M. (2003). Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel. 30, 111-115.
- JACKISCH, V. J., JACKSON, C. J., & EMERICK, J. L. (2011). Calcium Treatment of Molten Steel With an Innovative New Calcium Wire., *II*, pp. 585 - 590.
- JANKE, D., MA, Z., VALENTIN, P., & HEINEN, A. (2000). Improvement of Castability and Quality of Continuously Cast Steel. *ISIJ International*, 40, 31-39.
- JIAN-HUA LIU; , HUA-JIE WU; , YAN-PING BAO; , MING WANG;. (October de 2011). Inclusion Variations and Calcium Treatment Optimization in Pipeline

- Steel Production. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18(5), 527-534.
- JUVONEN, P. (2004). *EFFECTS OF NON-METALLIC INCLUSIONS ON FATIGUE PROPERTIES OF CALCIUM TREATED STEELS*. Helsinki University of Technology, Laboratory of Engineering Materials, Espoo.
- KANG, Y.-B., JUNG, I.-H., DECTEROV, S. A., PELTON, A. D., & LEE, H.-G. (2004). Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the CaO–MnO–Al₂O₃–SiO₂ System by Critical Evaluation, Modeling and Experiment. *ISIJ International*, 44, 975–983.
- KANG, Y.-B., & LEE, H.-G. (2004). Inclusions Chemistry for Mn/Si Deoxidized Steels: Thermodynamic Predictions and Experimental Confirmations. *ISIJ International*, 44, 1006–1015.
- KOR, G. J. (1988). Calcium Treatment of Steel for Castability. *Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium. The Institute of Metals*, (pp. 39-44). London.
- KOR, G. J., & GLAWS, P. C. (1998). Ladle Refining and Vacuum Degassing. Em *Steelmaking and Refining Volume* (pp. 661 - 713). Pittsburgh.
- LU, D., IRONS, G. A., & LU, W. K. (1988). A Kinetic Study of Calcium Wire Injection Into Steel. *Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium. The Institute of Metals*, (pp. 23-30). London.
- MA, Z. T., & JANKE, D. (April de 1998). Oxide Metallurgy - It's Purposes and Practical Approaches. *ACTA METALLURGICA SINICA*, 11, 79-86.
- MORAES, L. B. (2009). *Caracterização de Macro e Micro-inclusões em Aços Acalmados ao Alumínio Produzidos por Lingotamento Contínuo*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.
- MURTA, M. C. (2013). *Análise de inclusões não metálicas em aço por espectrometria de emissão óptica associada ao sistema Spark-DAT*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- OIKAWA, K., OHTANI, H., ISHIDA, K., & NISHIZAWA, T. (1995). The Control of the Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification. *ISIJ International*, 35, 402-408.
- OTOTANI, T. (1983). *Scaninject III*, 36.

- PELLICANI, F., DURAND, B., & GUEUSSIER, A. (1988). Guidelines for Calcium Treatment of Steel and State of Calcium Retained. *Proceedings of The First International Calcium Treatment Symposium. The Institute of Metals*, (pp. 15-22). London.
- PIRES, J., & GARCIA, A. (Julho-Setembro de 2004). Modification of Oxide Inclusions Present in Aluminiu-Killed Low Carbon Steel by Addition of Calcium. *Revista Escola de Minas*, 3, 183-189.
- RIBEIRO, D. B. (2009). *Refino Secundário dos Aços - ABM*. Vitória, ES.
- SAHAI, Y., & EMI, T. (2007). *TUNDISH TECHNOLOGY FOR CLEAN STEEL PRODUCTION*. World Scientific.
- SLAG ATLAS. (1995). (V. D. EISENHUTTENLEUTE, Ed.) Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.
- TURKDOGAN, E. T. (1988, June 30). Proceedings of the First International Calcium Treatment Symposium. *METALLURGICAL CONSEQUENCES OF CALCIUM RETENTION IN LIQUID AND SOLID STEEL*, pp. 3-13.
- VERMA, N., PISTORIUS, P. C., FRUEHAN, R. J., POTTER, M. S., OLTMANN, H. G., & PRETORIUS, E. B. (August de 2012). Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed Steel: Reaction Steps. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, 43B, pp. 830-840.
- YANG, J., WANG, X.-H., JIANG, M., & WANG, W.-J. (2011). Effect of Calcium Treatment on Non-Metallic Inclusions in Ultra-Low Oxygen Steel Refined by High Basicity High Al₂O₃ Slag. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18, 8-14.
- YANG, W., ZHANG, L., WANG, X., REN, Y., LIU, X., & SHAN, Q. (2013). Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment. *ISIJ International*, 53, 1401 - 1410.
- YE, G., JONSSON, P., & LUND, T. (1996). Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al₂O₃ Inclusions. *ISIJ International*, 36, 105-108.
- ZHANG, L., & THOMAS, B. G. (2003). Inclusions in Continuous Casting of Steel. *XXIV National Steelmaking Symposium*, (pp. 3-20). Morelia.
- ZHANG, L., & THOMAS, B. G. (2006, October). State of the Art in the Control of Inclusions During Steel Ingot Casting. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, 37B, 733-761.

9 - ANEXOS

Tabela IX.1 – Dados utilizados na análise de regressão múltipla.

Corrida	(%) Al	(%) C	(%) Mn	(%) S	(%) Ti	(%) Ni	(%) Ca (RSO2)	(%) Si	Ototal (ppm)	T (°C)	Peso do aço (kg)	Peso Ca (kg)	(%) Ca (LC01)	(%) Ca adicionado	Rendimento Real (%)	Rendimento Previsto no modelo (%)
1	0,034	0,30	0,46	0,0020	0,014	0,08	0,0002	0,24	9,1	1564	73450	16	0,0015	0,0065	19,9	17,0
2	0,040	0,30	0,44	0,0010	0,019	0,02	0,0002	0,24	6,8	1567	71850	16	0,0015	0,0067	19,5	16,9
3	0,038	0,30	0,44	0,0010	0,009	0,02	0,0004	0,24	9,3	1578	73150	16	0,0014	0,0066	15,2	16,0
4	0,039	0,30	0,43	0,0010	0,011	0,01	0,0009	0,24	7,3	1571	71950	16	0,0015	0,0067	9,0	9,4
5	0,032	0,31	0,44	0,0010	0,009	0,01	0,0006	0,25	9,3	1564	70550	16	0,0013	0,0068	10,3	12,1
6	0,038	0,32	0,43	0,0010	0,012	0,01	0,0006	0,24	6,5	1573	71550	16	0,0015	0,0067	13,4	12,8
7	0,023	0,29	0,43	0,0010	0,009	0,02	0,0007	0,26	9,3	1582	73650	16	0,0017	0,0065	15,3	12,1
8	0,038	0,30	0,49	0,0010	0,014	0,02	0,0001	0,24	3,8	1590	76000	16	0,0013	0,0063	19,0	19,4
9	0,027	0,30	0,45	0,0010	0,011	0,01	0,0003	0,25	4,2	1560	72150	15	0,0009	0,0062	9,6	14,3
10	0,023	0,29	0,43	0,0010	0,010	0,02	0,0003	0,25	20,2	1572	70350	16	0,0013	0,0068	14,7	18,0
11	0,030	0,29	0,45	0,0010	0,010	0,01	0,0006	0,27	17,2	1568	71950	16	0,0013	0,0067	10,5	12,9
12	0,038	0,31	0,44	0,0010	0,013	0,02	0,0000	0,30	16,2	1566	76150	17	0,0011	0,0067	16,4	18,0
13	0,037	0,30	0,43	0,0010	0,013	0,04	0,0000	0,27	15,1	1574	62350	16	0,0011	0,0077	14,3	19,8
14	0,034	0,30	0,45	0,0010	0,011	0,03	0,0006	0,24	19,1	1560	74550	16	0,0012	0,0064	9,3	13,9
15	0,031	0,30	0,44	0,0010	0,014	0,02	0,0000	0,26	17,5	1579	74150	16	0,0014	0,0065	21,6	21,1
16	0,033	0,30	0,45	0,0010	0,011	0,03	0,0000	0,25	13,0	1570	73450	15	0,0011	0,0061	18,0	20,0
17	0,036	0,30	0,44	0,0010	0,015	0,02	0,0000	0,27	14,7	1571	74450	16	0,0009	0,0064	14,0	19,5
18	0,034	0,29	0,44	0,0010	0,011	0,02	0,0004	0,26	19,8	1572	77750	16	0,0010	0,0062	9,7	16,4
19	0,029	0,31	0,44	0,0010	0,002	0,02	0,0006	0,25	17,7	1580	74750	17	0,0012	0,0068	8,8	14,9
20	0,032	0,30	0,44	0,0010	0,006	0,03	0,0005	0,25	18,4	1566	74250	16	0,0008	0,0065	4,6	15,0
21	0,036	0,31	0,44	0,0010	0,015	0,02	0,0003	0,26	26,8	1575	73750	16	0,0013	0,0065	15,4	19,0
22	0,028	0,30	0,44	0,0010	0,008	0,02	0,0005	0,24	22,2	1562	75150	16	0,0009	0,0064	6,3	15,7
23	0,033	0,31	0,45	0,0010	0,013	0,02	0,0004	0,26	14,6	1595	72750	16	0,0013	0,0066	13,6	17,5
24	0,032	0,29	0,45	0,0010	0,013	0,01	0,0007	0,26	21,8	1568	71250	16	0,0016	0,0067	13,4	13,0
25	0,031	0,30	0,44	0,0010	0,011	0,02	0,0011	0,25	17,2	1566	75550	17	0,0018	0,0068	10,4	8,0
26	0,033	0,30	0,45	0,0010	0,009	0,04	0,0007	0,22	12,3	1550	74250	16	0,0015	0,0065	12,4	11,6
27	0,028	0,30	0,43	0,0010	0,012	0,01	0,0006	0,25	22,3	1581	75450	16	0,0015	0,0064	14,1	15,8
28	0,030	0,30	0,43	0,0010	0,013	0,01	0,0006	0,27	12,4	1562	74350	16	0,0016	0,0065	15,5	11,6
29	0,026	0,31	0,49	0,0010	0,014	0,01	0,0003	0,23	15,6	1598	72050	16	0,0018	0,0067	22,5	20,4
30	0,037	0,30	0,44	0,0010	0,006	0,02	0,0004	0,26	12,0	1579	67250	16	0,0015	0,0071	15,4	15,7

Tabela IX.1 – Dados utilizados na análise de regressão múltipla (continuação)

Corrida	(%) Al	(%) C	(%) Mn	(%) S	(%) Ti	(%) Ni	(%) Ca (RSO2)	(%) Si	Ototal (ppm)	T (°C)	Peso do aço (kg)	Peso Ca (kg)	(%) Ca (LC01)	(%) Ca adicionado	Rendimento Real (%)	Rendimento Previsto no modelo (%)
31	0,032	0,30	0,45	0,0020	0,011	0,02	0,0010	0,24	19,9	1565	73750	16	0,0016	0,0065	9,2	10,0
32	0,028	0,31	0,44	0,0010	0,015	0,02	0,0009	0,25	20,0	1565	71750	16	0,0016	0,0067	10,5	10,7
33	0,040	0,30	0,46	0,0010	0,014	0,02	0,0006	0,24	18,0	1572	74550	15	0,0015	0,0060	14,9	14,7
34	0,029	0,30	0,45	0,0010	0,012	0,02	0,0009	0,26	19,5	1577	74150	15	0,0017	0,0061	13,2	11,2
35	0,033	0,30	0,45	0,0010	0,008	0,02	0,0007	0,25	16,3	1562	74350	15	0,0013	0,0061	9,9	12,0
36	0,038	0,30	0,44	0,0000	0,008	0,03	0,0014	0,26	15,6	1598	72450	16	0,0022	0,0066	12,1	6,6
37	0,034	0,31	0,46	0,0010	0,012	0,02	0,0007	0,26	17,2	1553	76050	16	0,0013	0,0063	9,5	11,0
38	0,037	0,30	0,45	0,0010	0,007	0,02	0,0008	0,26	18,0	1567	76250	16	0,0012	0,0063	6,4	11,2
39	0,031	0,31	0,44	0,0030	0,005	0,02	0,0006	0,24	20,2	1600	73350	16	0,0015	0,0065	13,8	17,5
40	0,034	0,31	0,45	0,0010	0,014	0,01	0,0000	0,26	16,4	1558	71300	16	0,0015	0,0067	22,3	19,1
41	0,041	0,31	0,45	0,0010	0,006	0,02	0,0000	0,26	24,3	1585	72000	16	0,0018	0,0067	27,0	22,8
42	0,032	0,30	0,46	0,0010	0,015	0,02	0,0000	0,22	20,5	1564	66800	16	0,0021	0,0072	29,2	22,1
43	0,021	0,31	0,47	0,0010	0,010	0,02	0,0003	0,23	27,2	1567	71550	16	0,0020	0,0067	25,3	19,7
44	0,036	0,32	0,44	0,0020	0,013	0,08	0,0013	0,28	12,7	1588	74050	16	0,0015	0,0065	3,1	5,5
45	0,036	0,31	0,45	0,0010	0,006	0,02	0,0000	0,26	19,4	1569	77250	16	0,0018	0,0062	29,0	20,6
46	0,038	0,30	0,46	0,0010	0,016	0,01	0,0000	0,24	15,8	1582	75850	16	0,0016	0,0063	25,3	22,0
47	0,040	0,31	0,45	0,0010	0,015	0,05	0,0000	0,24	17,9	1582	76450	16	0,0014	0,0063	22,3	22,3
48	0,034	0,30	0,43	0,0010	0,011	0,02	0,0004	0,25	8,0	1574	72650	16	0,0013	0,0066	13,6	15,0
49	0,028	0,30	0,43	0,0010	0,012	0,01	0,0003	0,24	13,5	1597	79300	17	0,0015	0,0064	18,7	19,5
50	0,057	0,30	0,45	0,0020	0,008	0,02	0,0008	0,28	23,8	1552	78800	16	0,0017	0,0061	14,8	10,0
51	0,036	0,30	0,42	0,0010	0,016	0,03	0,0004	0,24	18,5	1562	76450	16	0,0014	0,0063	15,9	16,2
52	0,033	0,31	0,45	0,0010	0,013	0,01	0,0004	0,24	10,9	1562	71600	15	0,0011	0,0063	11,1	14,9
53	0,037	0,30	0,45	0,0020	0,013	0,01	0,0005	0,25	12,6	1563	74350	17	0,0011	0,0069	8,7	13,7
54	0,040	0,30	0,43	0,0010	0,009	0,01	0,0006	0,24	20,0	1575	71150	16	0,0017	0,0067	16,3	15,3
55	0,036	0,30	0,44	0,0010	0,013	0,01	0,0002	0,23	8,5	1591	74350	16	0,0013	0,0065	17,0	19,7
56	0,009	0,29	0,43	0,0010	0,001	0,01	0,0002	0,23	8,5	1591	74350	16	0,0013	0,0065	17,0	19,7
57	0,041	0,28	0,44	0,0010	0,005	0,01	0,0004	0,26	9,2	1575	73650	15	0,0012	0,0061	13,1	14,8
58	0,035	0,30	0,44	0,0010	0,008	0,01	0,0007	0,30	12,4	1574	73550	17	0,0015	0,0069	11,5	10,1
59	0,034	0,30	0,44	0,0010	0,016	0,01	0,0005	0,28	14,0	1573	71950	17	0,0012	0,0071	9,9	13,5
60	0,037	0,30	0,44	0,0010	0,012	0,01	0,0005	0,30	14,9	1560	71450	17	0,0012	0,0071	9,8	11,6

Tabela IX.1 – Dados utilizados na análise de regressão múltipla (continuação)

Corrida	(%) Al	(%) C	(%) Mn	(%) S	(%) Ti	(%) Ni	(%) Ca (RSO2)	(%) Si	Ototal (ppm)	T (°C)	Peso do aço (kg)	Peso Ca (kg)	(%) Ca (LC01)	(%) Ca adicionado	Rendimento Real (%)	Rendimento Previsto no modelo (%)
61	0,033	0,30	0,44	0,0000	0,015	0,01	0,0004	0,28	15,0	1577	74250	17	0,0013	0,0069	13,1	15,1
62	0,033	0,30	0,41	0,0010	0,008	0,01	0,0006	0,27	13,5	1600	78050	17	0,0015	0,0065	13,8	15,0
63	0,041	0,30	0,45	0,0010	0,014	0,02	0,0000	0,26	16,6	1569	70850	15	0,0012	0,0064	18,9	20,1
64	0,033	0,30	0,43	0,0010	0,021	0,02	0,0008	0,26	28,0	1554	74950	15	0,0013	0,0060	8,3	11,8
65	0,032	0,30	0,44	0,0020	0,014	0,01	0,0006	0,25	14,2	1570	74250	16	0,0018	0,0065	18,6	13,5
66	0,030	0,29	0,45	0,0010	0,008	0,02	0,0009	0,25	16,6	1567	76000	17	0,0016	0,0067	10,4	10,2
67	0,023	0,29	0,44	0,0010	0,014	0,02	0,0005	0,23	9,1	1599	68550	13	0,0013	0,0057	14,1	17,1
68	0,032	0,30	0,44	0,0020	0,014	0,01	0,0006	0,25	14,2	1570	74250	16	0,0018	0,0065	18,6	13,5
69	0,030	0,29	0,45	0,0010	0,008	0,02	0,0009	0,25	16,6	1567	76000	17	0,0016	0,0067	10,4	10,2
70	0,052	0,30	0,44	0,0020	0,026	0,01	0,0003	0,24	15,4	1594	71350	16	0,0014	0,0067	16,4	19,5
71	0,040	0,30	0,45	0,0010	0,002	0,02	0,0003	0,24	13,4	1563	71250	16	0,0016	0,0067	19,3	16,6
72	0,033	0,30	0,45	0,0010	0,013	0,01	0,0002	0,25	7,9	1582	71650	16	0,0013	0,0067	16,4	17,9
73	0,039	0,30	0,44	0,0010	0,011	0,02	0,0005	0,24	13,6	1584	73050	17	0,0014	0,0070	12,9	16,1
74	0,042	0,30	0,45	0,0010	0,011	0,01	0,0004	0,26	17,9	1572	72150	16	0,0015	0,0067	16,5	16,1
75	0,040	0,30	0,44	0,0010	0,003	0,02	0,0005	0,25	20,3	1574	73450	16	0,0014	0,0065	13,8	16,0
76	0,035	0,30	0,43	0,0010	0,006	0,01	0,0005	0,27	22,4	1577	70850	16	0,0015	0,0068	14,8	15,7
77	0,037	0,30	0,45	0,0010	0,006	0,04	0,0008	0,29	19,8	1584	70450	16	0,0016	0,0068	11,7	11,6
78	0,040	0,31	0,44	0,0010	0,006	0,01	0,0007	0,24	13,8	1572	74150	16	0,0014	0,0065	10,8	12,9
79	0,035	0,30	0,45	0,0010	0,003	0,03	0,0008	0,24	17,9	1588	76450	16	0,0018	0,0063	15,9	13,8
80	0,036	0,31	0,44	0,0020	0,020	0,02	0,0009	0,25	24,9	1581	74050	17	0,0020	0,0069	16,0	12,9
81	0,035	0,30	0,42	0,0010	0,014	0,02	0,0006	0,26	27,4	1589	79050	17	0,0017	0,0065	17,1	16,9
82	0,035	0,30	0,44	0,0010	0,014	0,05	0,0005	0,24	18,2	1567	72550	17	0,0015	0,0070	14,2	15,5
83	0,031	0,30	0,44	0,0010	0,011	0,09	0,0005	0,24	15,4	1571	77650	17	0,0014	0,0066	13,7	15,3
84	0,035	0,31	0,44	0,0010	0,012	0,03	0,0004	0,25	14,5	1573	73050	17	0,0019	0,0070	21,5	16,0
85	0,035	0,31	0,44	0,0010	0,010	0,01	0,0004	0,25	14,9	1577	77850	16	0,0014	0,0062	16,2	16,4
86	0,036	0,30	0,45	0,0010	0,010	0,02	0,0009	0,27	18,8	1558	77850	16	0,0017	0,0062	13,0	9,0
87	0,039	0,29	0,45	0,0010	0,008	0,07	0,0006	0,25	18,7	1575	72150	16	0,0013	0,0067	10,5	14,7
88	0,031	0,29	0,44	0,0010	0,006	0,04	0,0009	0,25	18,3	1575	73450	16	0,0016	0,0065	10,7	11,2
89	0,038	0,30	0,43	0,0010	0,019	0,01	0,0009	0,25	23,2	1565	74750	16	0,0012	0,0064	4,7	11,2
90	0,033	0,30	0,43	0,0010	0,009	0,05	0,0010	0,26	20,9	1557	72950	17	0,0017	0,0070	10,0	8,6

Tabela IX.1 – Dados utilizados na análise de regressão múltipla (continuação)

Corrida	(%) Al	(%) C	(%) Mn	(%) S	(%) Ti	(%) Ni	(%) Ca (RSO2)	(%) Si	Ototal (ppm)	T (°C)	Peso do aço (kg)	Peso Ca (kg)	(%) Ca (LC01)	(%) Ca adicionado	Rendimento Real (%)	Rendimento Previsto no modelo (%)
91	0,035	0,30	0,46	0,0010	0,012	0,02	0,0008	0,25	21,4	1556	75150	16	0,0019	0,0064	17,2	11,3
92	0,039	0,29	0,44	0,0010	0,003	0,01	0,0006	0,24	16,3	1575	71850	20	0,0019	0,0084	15,6	14,7
93	0,042	0,30	0,46	0,0010	0,005	0,01	0,0007	0,27	28,6	1569	69250	19	0,0017	0,0082	12,1	13,9
94	0,038	0,30	0,43	0,0010	0,004	0,01	0,0008	0,24	12,6	1578	71550	20	0,0016	0,0084	9,5	12,1
95	0,032	0,29	0,44	0,0010	0,009	0,01	0,0004	0,25	15,3	1574	74050	20	0,0017	0,0081	16,0	16,2
96	0,037	0,29	0,44	0,0010	0,006	0,01	0,0007	0,24	18,1	1599	71450	20	0,0018	0,0084	13,1	15,9
97	0,041	0,30	0,44	0,0010	0,011	0,02	0,0008	0,25	22,0	1590	73300	20	0,0018	0,0082	12,2	14,3
98	0,031	0,29	0,45	0,0010	0,013	0,03	0,0007	0,28	21,1	1563	72650	20	0,0017	0,0083	12,1	11,6
99	0,040	0,31	0,44	0,0010	0,011	0,02	0,0006	0,26	16,6	1560	74350	16	0,0012	0,0065	9,3	12,6
100	0,041	0,32	0,51	0,0020	0,014	0,02	0,0008	0,25	22,3	1591	72950	16	0,0015	0,0066	10,6	14,4
101	0,046	0,30	0,44	0,0020	0,007	0,02	0,0011	0,25	16,7	1585	75350	16	0,0015	0,0064	6,3	9,6
102	0,041	0,31	0,42	0,0020	0,009	0,02	0,0010	0,26	14,7	1578	76350	16	0,0018	0,0063	12,7	9,3
103	0,044	0,31	0,44	0,0020	0,005	0,04	0,0008	0,27	20,7	1571	76650	16	0,0017	0,0063	14,4	11,5
104	0,036	0,30	0,45	0,0020	0,021	0,01	0,0006	0,26	24,2	1574	70200	20	0,0014	0,0085	9,4	15,1
105	0,039	0,31	0,44	0,0010	0,014	0,02	0,0007	0,27	15,9	1588	72950	17	0,0018	0,0070	15,7	13,3
106	0,038	0,30	0,46	0,0020	0,006	0,01	0,0009	0,25	15,8	1550	73300	20	0,0014	0,0082	6,1	8,7
107	0,043	0,30	0,43	0,0010	0,004	0,01	0,0005	0,25	13,0	1572	73200	20	0,0015	0,0082	12,2	14,6
108	0,032	0,30	0,45	0,0010	0,013	0,02	0,0006	0,24	12,3	1573	71450	20	0,0017	0,0084	13,1	13,8
109	0,037	0,31	0,44	0,0020	0,012	0,01	0,0007	0,27	12,7	1587	76350	21	0,0023	0,0083	19,4	12,6
110	0,036	0,31	0,44	0,0020	0,029	0,01	0,0000	0,26	22,6	1574	73750	20	0,0019	0,0081	23,4	21,6
111	0,017	0,30	0,45	0,0010	0,002	0,01	0,0000	0,27	22,9	1572	71550	20	0,0017	0,0084	20,3	21,0
112	0,035	0,30	0,44	0,0020	0,002	0,03	0,0000	0,25	10,5	1574	78250	20	0,0016	0,0077	20,9	19,9
113	0,027	0,30	0,44	0,0010	0,012	0,02	0,0000	0,25	25,0	1583	74350	20	0,0020	0,0081	24,8	23,2
114	0,042	0,31	0,43	0,0010	0,006	0,01	0,0000	0,25	20,5	1556	75800	21	0,0019	0,0083	22,9	20,1
115	0,043	0,29	0,44	0,0010	0,006	0,08	0,0007	0,24	11,2	1574	73950	20	0,0017	0,0081	12,3	12,6
116	0,032	0,30	0,45	0,0020	0,012	0,02	0,0007	0,26	18,1	1585	73550	21	0,0015	0,0086	9,3	13,8
117	0,031	0,31	0,45	0,0020	0,012	0,02	0,0006	0,26	14,8	1569	73150	20	0,0018	0,0082	14,6	13,0
118	0,041	0,30	0,45	0,0030	0,006	0,03	0,0007	0,25	14,2	1600	73800	21	0,0024	0,0085	19,9	14,9
119	0,037	0,31	0,44	0,0010	0,007	0,03	0,0007	0,26	13,1	1575	71900	20	0,0019	0,0083	14,4	12,1
120	0,039	0,31	0,44	0,0010	0,011	0,03	0,0006	0,25	13,9	1571	76150	20	0,0014	0,0079	10,2	13,5
121	0,044	0,30	0,45	0,0010	0,012	0,02	0,0009	0,25	14,0	1566	73850	20	0,0018	0,0081	11,1	9,7
122	0,041	0,30	0,47	0,0010	0,005	0,02	0,0006	0,24	18,3	1567	77050	21	0,0016	0,0082	12,2	14,4
123	0,022	0,29	0,45	0,0010	0,012	0,01	0,0004	0,22	11,6	1598	75650	21	0,0022	0,0083	21,6	19,0
124	0,030	0,31	0,45	0,0010	0,013	0,01	0,0005	0,25	16,2	1566	75250	20	0,0013	0,0080	10,0	14,6