

# CARBURETO DE CÁLCIO: UMA ALTERNATIVA EFICIENTE AO USO DE ALUMÍNIO

*Amilton Carlos Pinheiro Cardoso Filho*<sup>1</sup>

*Carlos Alberto de Souza*<sup>2</sup>

*João Domingos Guimarães de Athayde Júnior*<sup>3</sup>

*Prudêncio Aparecido de Freitas*<sup>4</sup>

*Sergio Henrique Rocha*<sup>5</sup>

*Gilson Alves Menezes*<sup>6</sup>

*Helio Gabriel de Souza*<sup>7</sup>

## Resumo

A demanda por aços para aplicações mais nobres tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e os critérios para a fabricação destes aços estão cada vez mais rigorosos, principalmente com relação aos teores de elementos residuais e à limpeza exigidos. Em relação a esta última, o principal problema que se enfrenta é controlar os níveis e a forma das inclusões de alumina, geradas a partir da desoxidação do aço com alumínio. Além de prejudicar a qualidade interna dos produtos, a presença de inclusões não metálicas provoca obstruções nas válvulas e, conseqüentemente, interrupções no fluxo operacional. A fim de melhorar a limpeza dos aços e reduzir as ocorrências de obstruções de válvulas, este estudo visa avaliar o potencial de uso do carbureto de cálcio na substituição parcial ao alumínio utilizado na desoxidação do aço. Após o desenvolvimento dos procedimentos operacionais, utilizou-se o carbureto em 397 corridas, através das quais se comprova melhoria substancial na limpeza dos aços, com conseqüente redução das ocorrências de obstruções de válvulas.

**Palavras-chave:** Carbureto de cálcio; Limpeza; Desoxidação; Obstrução de válvula.

## CALCIUM CARBIDE: AN EFFICIENT ALTERNATIVE TO THE USE OF ALUMINUM

## Abstract

The steel demand for fine applications have increased considerably in the last years, and the criteria for its production are even stricter, mainly in relation to the residual elements content and cleanness required. In relation to the steel cleanness, the main problem faced is the control of the amount and morphology of alumina inclusions, generated in the steel deoxidation with aluminum. Besides harming the products quality, the presence of non metallic inclusions can originate nozzle clogging, and consequently interruptions in the process flux. Aiming to improve the steel cleanness and to minimize nozzle clogging, this study is developed to evaluate the partial substitution of aluminum by calcium carbide in the steel deoxidation. Along the operational procedures, the calcium carbide was applied to 397 heats, through what the improvement in steel cleanness is confirmed, with consequent reduction in the nozzle clogging occurrence.

**Key words:** Calcium carbide; Cleanness; Deoxidation; Nozzle clogging.

<sup>1</sup>Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Gerência de Otimização de Processos, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: amilton.cardoso@usiminas.com

<sup>2</sup>Membro da ABM, Engenheiro de Produção, Gerência Técnica de Aciaria, USIMINAS, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: c.souza@usiminas.com

<sup>3</sup>Membro da ABM, MSc. Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica de Aciaria, USIMINAS, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: joão.athayde@usiminas.com

<sup>4</sup>Técnico Metalúrgico, Gerência Técnica de Aciaria, USIMINAS, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: prudencio.freitas@usiminas.com

<sup>5</sup>Técnico Metalúrgico, Centro de Tecnologia, USIMINAS, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, bairro Usiminas, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: sergio.henrique@usiminas.com

<sup>6</sup>Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Gerente de Operações - White Martins, Rod. BR 354, Km 451, Cep 38910-000, Iguatama, MG, Brasil. E-mail: gilson\_menezes@praxair.com

<sup>7</sup>Membro da ABM, Gerente de Desenvolvimento de Novos Negócios - White Martins, Rod. BR 354, Km 451, Cep 38910-000, Iguatama, MG, Brasil. E-mail: helio\_souza@praxair.com

## I INTRODUÇÃO

A demanda por aços para aplicações mais nobres tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, estimulando a Usiminas a ampliar seus investimentos em atualização tecnológica. Isso permitiu um aumento significativo na produção de aços de última geração, tais como: *High Strength Steel* - HSS, *Ultra High Strength Steel* - UHSS, *Interstitial Free* - IF, *Bake Hardenable* – BH, *High Strength Low Alloy* – HSLA.

Na aciaria, os critérios para a fabricação desses aços estão cada vez mais rigorosos, principalmente com relação aos teores de elementos residuais e à limpidez exigida.

Em relação à limpidez do aço, o principal problema que se enfrenta é controlar os níveis e a forma das inclusões. A presença de inclusões não metálicas, além de prejudicar a qualidade interna dos produtos, gera interrupções no fluxo operacional devido às ocorrências de obstruções, tanto em válvulas gaveta quanto nas válvulas do distribuidor e válvula submersa.

Essas obstruções contribuem substancialmente para a elevação do custo de produção da Aciaria e, por isso, diversos esforços foram direcionados para o desenvolvimento de técnicas que propiciem, sobretudo, a melhoria na limpidez dos aços, com conseqüente redução da ocorrência de obstruções de válvulas.<sup>(1-3)</sup>

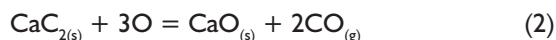
Numa abordagem mais aprofundada sobre o assunto, pode-se afirmar que a causa raiz das obstruções de válvulas são as inclusões de alumina, estejam elas na forma de alumina, propriamente dita, aluminatos e/ou espinélio.<sup>(1)</sup> A alumina, em sua grande maioria, é originada no processo de desoxidação do aço, por meio da reação entre o alumínio, adicionado durante o vazamento do aço do convertedor para a panela, e o oxigênio dissolvido no banho (Equação 1):



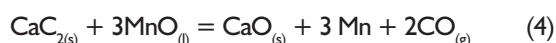
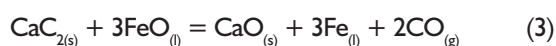
Para reduzir a quantidade de alumina no banho líquido, os aciaristas têm adequado as escórias de refino secundário no sentido de aumentar seu potencial de absorção de inclusões. Além disso, têm sido relatados investimentos em práticas de injeção de argônio para maximizar a flutuação de inclusões.<sup>(3)</sup> Embora essas práticas apresentem bons resultados, as obstruções ainda são comuns.

Em uma análise simplificada, se a causa principal das obstruções de válvulas é a inclusão de alumina, a forma mais eficaz de eliminá-las seria suprimir o uso de alumínio. Contudo, esse insumo é o mais utilizado na siderurgia mundial e substituí-lo não é tarefa fácil, uma vez que envolve desde novos desenvolvimentos à quebra de paradigmas conceituais.

Uma alternativa ao uso do alumínio é o carbureto de cálcio,<sup>(4,5)</sup> nome comercial dado à mistura composta, basicamente, por 75% de  $\text{CaC}_2$ , 10% de  $\text{CaO}$  e 10% de carbono, que se destaca devido ao produto de sua reação de desoxidação não prejudicar a limpidez dos aços (Equação 2):

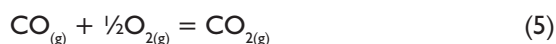


Além de promover a desoxidação do aço, o carbureto, em contato com a escória, reduz seus componentes óxidos seguindo a ordem de estabilidade dos mesmos. Os óxidos de ferro e manganês são os principais óxidos reduzidos, o que propicia diminuição dos níveis de oxidação da escória e ainda aumenta o rendimento desses elementos no aço. As reações pertinentes são (Equações 3 e 4):

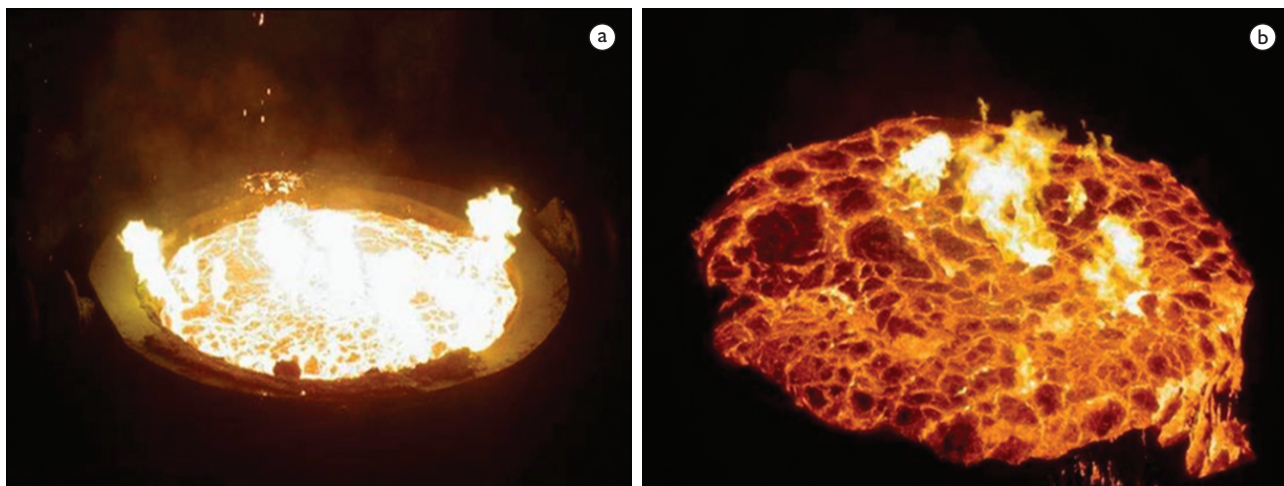


Através da redução da oxidação e da formação de  $\text{CaO}$ , o carbureto auxilia na adequação da escória às exigências das operações de refino, principalmente no que diz respeito à dessulfuração e remoção de inclusões. Aliado a esse fato, a formação da fase gasosa promove homogeneização química e espumação da escória, elevando seu volume. Portanto, a escória, além de homogeneidade e menor oxidação, possuirá maior volume, favorecendo os tratamentos em reatores cujo aquecimento se dá por formação de arco voltaico. Em reatores como o forno panela, por exemplo, uma escória espumosa pode minimizar a exposição do arco elétrico à atmosfera, implicando em redução no consumo de energia (pela redução das perdas energéticas), redução do ruído e melhora do desempenho do revestimento refratário da linha de escória da panela.<sup>(6)</sup>

A formação do monóxido de carbono, embora pareça preocupante, não traz riscos à operação, uma vez que, nas condições de processamento do aço líquido, esse gás oxida imediatamente após entrar em contato com os óxidos presentes na escória e/ou com o oxigênio da atmosfera, como estabelecido pela Equação 5:



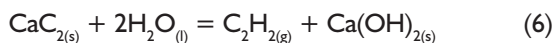
É importante ressaltar que a formação de fase gasosa e, conseqüente espumação da escória, é conveniente, desde que não ocorram reações em excesso. Isto pode ocorrer se houver adição excessiva de carbureto e/ou passagem exagerada de escória do convertedor para a panela durante o vazamento do aço. A Figura 1 apresenta fotografias da panela de aço em condições normais de reação e com reação em excesso.



**Figura 1.** Fotografias da panela de aço: (a) em condições normais de reação e (b) com reação em excesso.

Desse modo, a quantidade de carbureto a ser adicionada deve ser aquela capaz de promover uma desoxidação adequada, porém, sem alterar excessivamente o volume de escória. Deve-se também evitar a passagem exagerada de escória do convertedor para a panela durante o vazamento do aço.

Ainda em relação à segurança operacional, há outro ponto que merece destaque. Durante a armazenagem e/ou manuseio devem ser tomados cuidados adicionais. Em contato com água, ou umidade excessiva, o carbureto reage formando o gás acetileno, conforme apresentado na Equação 6:



O acetileno é um gás altamente inflamável. Portanto, para utilização do carbureto, faz-se necessário extremo rigor quanto aos aspectos de segurança, principalmente no que se refere ao armazenamento do produto.

Diante do exposto, com vistas a melhorar a limpidez dos aços e, conseqüentemente, reduzir as ocorrências de estrangulamento de válvulas e os custos de produção, este estudo é elaborado com o intuito de desenvolver a técnica de desoxidação do aço com carbureto de cálcio na Aciaria I da Usina de Ipatinga.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A desoxidação com carbureto é desenvolvida para os aços acalmados ao alumínio, que possuem exigência de injeção de cálcio para modificação da morfologia das inclusões, cuja lingotabilidade era extremamente comprometida devido à ocorrência frequente de obstruções.

Todo o desenvolvimento ocorreu na Aciaria I da Usina de Ipatinga, que possui três convertedores tipo LD-KGC de 80 t, um forno panela com agitador eletromagnético e uma máquina de lingotamento contínuo de um veio.

O primeiro passo foi desenvolver o procedimento operacional. Para isto, foram realizadas 31 corridas experimentais, nas quais se pôde comprovar a viabilidade técnica do carbureto e vislumbrar o potencial de redução de custo.

Uma vez definido o padrão de operação, foram produzidas 397 corridas utilizando o carbureto como desoxidante. Com os resultados dessas corridas, foram realizadas análises comparativas de limpidez e lingotabilidade dos aços produzidos com utilização do carbureto e com a prática anterior.

A comparação de limpidez foi realizada por meio de três métodos: 1) número de corridas sequenciais sem ocorrência de obstrução de válvula; 2) contagem de inclusões no aço nas diferentes etapas do processamento; 3) avaliação das válvulas internas do distribuidor.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os aços focados no presente trabalho, as obstruções de válvula ocorriam exclusivamente na válvula interna do distribuidor, conforme mostrado na Figura 2.

A Figura 3 apresenta as fotografias do material retirado no interior de uma das válvulas obstruídas.

Pode-se observar que o material retirado é constituído de duas regiões: uma mais rica em aço (região central) e outra região periférica (indicada pela seta), composta por grande densidade de inclusões. Para melhor compreensão de sua morfologia e composição, foram realizadas análises microestruturais utilizando recursos de microscopia eletrônica de varredura (mapeamento por raios X), apresentadas na Figura 4. As amostras foram retiradas na região indicada na Figura 3.



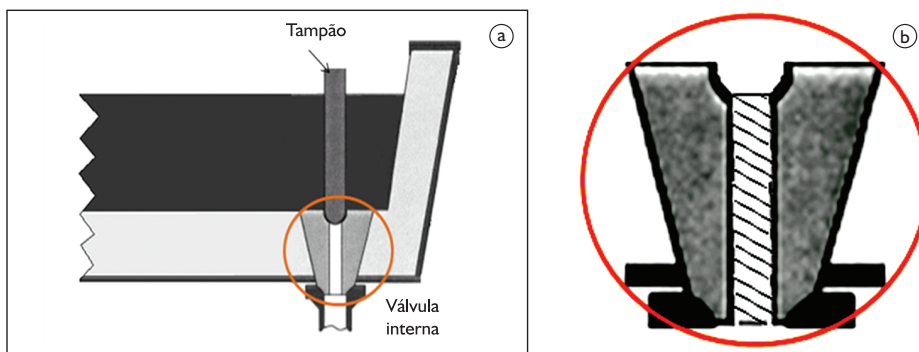


Figura 2. Desenho esquemático do distribuidor (a) destacando a válvula interna e (b) a região obstruída (área hachurada).

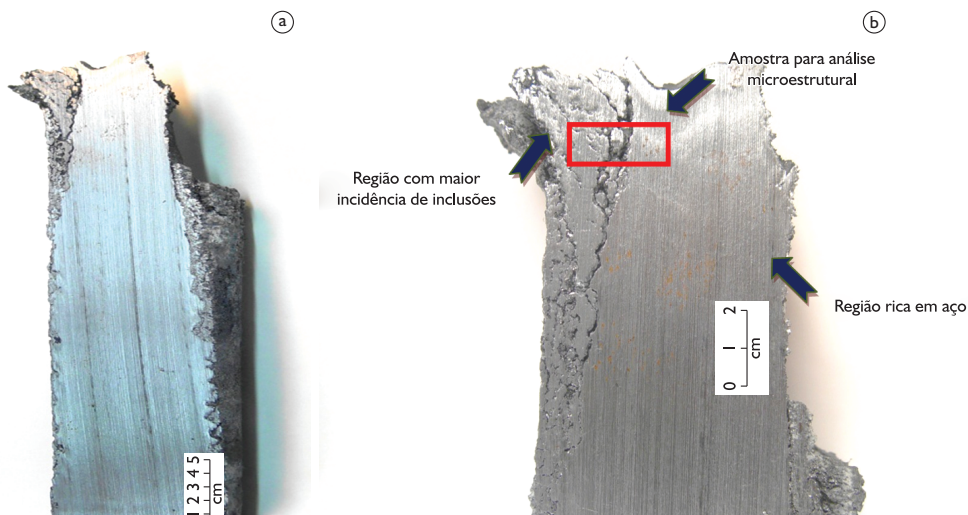


Figura 3. Fotografias do material retirado da válvula interna do distribuidor: (a) aspecto geral e (b) ampliação da região com maior incidência de inclusões.

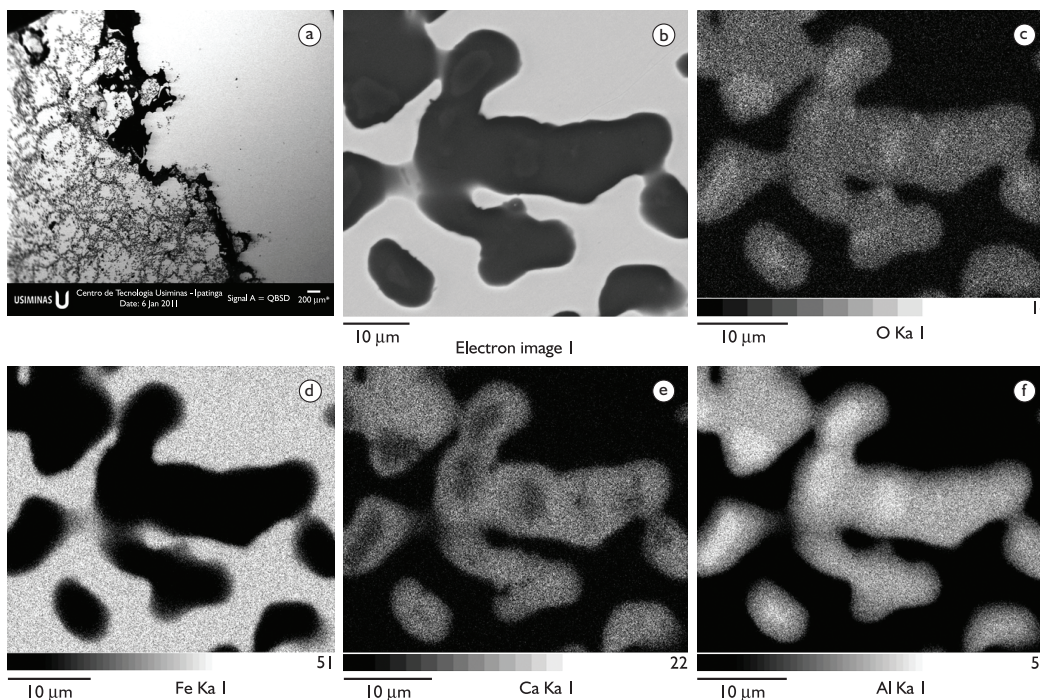


Figura 4. (a) Fotomicrografia do material retirado da válvula interna do distribuidor; (b) fotomicrografia das inclusões; (c, d, e, f) mapeamento por raios X.

Os resultados de mapeamento por raios X, apresentados na Figura 4, revelam que as inclusões estão na forma de *clusters*, com morfologia irregular, indicando que estavam sólidas na temperatura de processamento do aço líquido. Além disso, pode-se observar que possuem tamanho médio entre 30  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ .

As inclusões são compostas basicamente por cálcio, alumínio e oxigênio, ou seja, aluminatos de cálcio. A alumina foi originada na desoxidação do aço durante o vazamento, enquanto a fonte de cálcio, provavelmente, a liga de ferro-cálcio injetada no refino secundário.

Dentro desse contexto, para evitar as inclusões, poder-se-ia aplicar dois métodos distintos: o primeiro deles através do ajuste da quantidade de ferro-cálcio injetada no refino secundário, de modo a modificar a morfologia das inclusões e torná-las líquidas na temperatura de processamento do aço; o segundo seria atacar a causa raiz do problema, que são as inclusões de alumina originadas durante a desoxidação. Com a utilização do carbureto como desoxidante, foi escolhida a segunda opção

Uma vez caracterizado o problema, desenvolveu-se o procedimento operacional por meio de experimentos em 31 corridas, através dos quais se definiram: a viabilidade de substituição apenas parcial do alumínio pelo carbureto; as quantidades de alumínio e carbureto necessárias para a completa desoxidação do aço e o momento de adição de cada um deles.

De acordo com estes experimentos definiu-se que o carbureto seria adicionado no início do vazamento do aço do convertedor para a panela, seguindo a relação estequiométrica com o teor de oxigênio livre ao final do sopro (Equação 2).

Apesar de termodinamicamente o carbureto ser capaz de reduzir o teor de oxigênio do aço a valores inferiores a 10 ppm, na prática, o valor limite foi de 90 ppm, sendo o tempo de reação o principal fator limitante. Considerando apenas este fato, já seria necessária uma adição

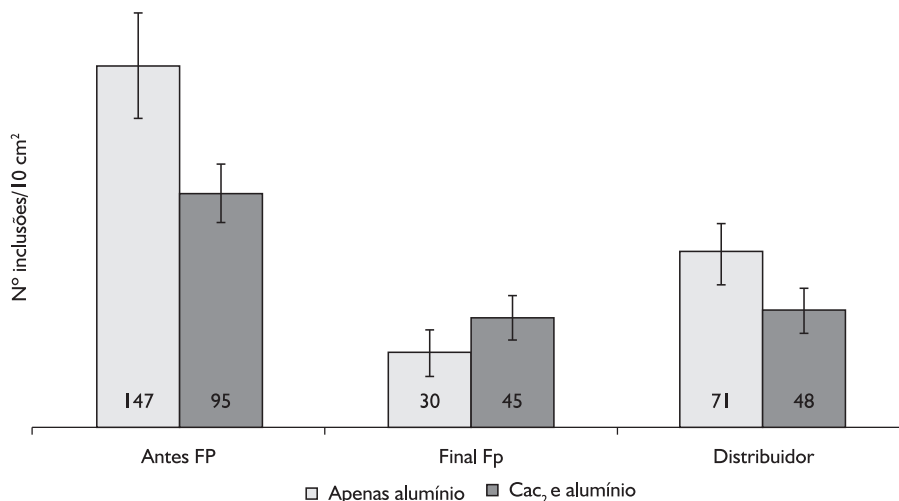
complementar de alumínio. No entanto, ainda há mais um fato determinante. Dado que o aporte térmico fornecido pela reação de desoxidação com carbureto é inferior ao da reação com alumínio, notou-se uma perda de temperatura do aço maior quando se usou apenas carbureto (em torno de 20°C superior). Portanto, fez-se necessário uma adição complementar de alumínio nos instantes finais do vazamento com o intuito de completar a desoxidação e fornecer aporte térmico ao aço, minimizando a diferença nas perdas térmicas.

Após o desenvolvimento do padrão operacional, estabeleceu-se o uso rotineiro do carbureto. Na prática anterior (desoxidação apenas com alumínio), a cada 4,2 corridas do aço produzidas com cálcio, registrava-se a ocorrência de 1 obstrução de válvula. Com a implementação da desoxidação com carbureto, as obstruções passaram a ocorrer a cada 99,2 corridas produzidas, sendo esta a maior comprovação da melhoria no nível de limpidez dos aços. Adicionalmente, mais dois métodos de análise comprovaram essa melhoria: 1) contagem do número de inclusões no aço; 2) análise das válvulas internas do distribuidor.

A Figura 5 apresenta uma comparação do número de inclusões remanescentes no aço para as duas práticas, desoxidação convencional (apenas alumínio) e desoxidação com carbureto.

Na Figura 5, as amostras Antes FP, Final FP e Distribuidor representam, respectivamente, as amostras retiradas antes e após tratamento no forno panela e a amostra retirada no distribuidor aos 50% do lingotamento de uma panela.

O aço, antes de iniciar o tratamento no forno panela, possui grande quantidade de inclusões, originadas pela reação entre o oxigênio livre e o alumínio adicionado durante o vazamento. Quando se utiliza a desoxidação com carbureto, o número de inclusões geradas é cerca de 40% menor.



**Figura 5.** Variação do número de inclusões de alumina ao longo do processamento do aço (antes e após o tratamento no Forno Panela e aos 50% do lingotamento no Distribuidor).

Durante o tratamento no forno panela, em ambas as práticas de desoxidação, o número de inclusões é significativamente reduzido (em torno de 70% de redução) por meio da flutuação de inclusões. Pode-se notar, inclusive, que a redução na prática anterior (apenas com alumínio) é maior, devido ao tempo médio de tratamento também ter sido maior. Entretanto, quando se observa o número de inclusões no distribuidor, vê-se que na prática apenas com alumínio, ele se eleva substancialmente. Embora haja uma reoxidação normal do aço durante o enchimento do distribuidor (e isso tende a ocorrer somente na primeira corrida da série, quando o distribuidor não é selado com argônio), na prática de desoxidação com alumínio ocorreu também um retorno das inclusões por outro motivo, uma vez que a tendência foi observada em todas as corridas da série.

Esse fato torna evidente quando se analisa o número de inclusões na amostra de distribuidor para o processo com utilização do carbureto. Ao contrário do que ocorre na prática anterior, a elevação do número de inclusões é muito sutil (em torno de 5% apenas). Supõe-se que as inclusões tenham retornado para o banho devido ao potencial de retenção das mesmas, por parte da escória, ter sido atingido.

A Tabela I apresenta os teores médios de CaO,  $Al_2O_3$  e FeO das escórias após tratamento no forno panela, para os processos com e sem carbureto.

**Tabela I.** Teores médios de CaO,  $Al_2O_3$  e FeO das escórias após tratamento no forno panela para os processos com e sem carbureto

Processo	CaO	$Al_2O_3$	FeO
Sem carbureto	41,28	29,12	4,39
Com carbureto	57,59	25,80	1,39

Acredita-se que escória desenvolvida para o processo de desoxidação com carbureto atingiu maior potencial de retenção das inclusões, propiciando um aço de qualidades interna e externa superior. O aumento no potencial pode ser facilmente explicado pela considerável elevação do teor de CaO, embora a redução da oxidação também contribua para isto. Vale ressaltar que a adição de cal no vazamento do aço foi mantida constante para ambas as práticas, ou seja, o CaO adicional observado na prática com carbureto é proveniente da própria reação de desoxidação.

Uma outra evidência que corrobora com a melhoria significativa de limpidez é obtida pela comparação das válvulas internas do distribuidor (Figura 6).

Comparando as fotografias, pode-se ver que o material retirado da válvula, quando se utiliza o carbureto (Figura 6b), apresenta a região densa em inclusões muito menos espessa que aquela formada no processo de desoxidação com alumínio, (Figura 6a). Vale ressaltar que ambas as válvulas foram retiradas após o lingotamento de um número idêntico de corridas.

Todos os métodos utilizados para comparar a limpidez do aço evidenciam que a prática utilizando carbureto de cálcio proporciona a produção de um aço substancialmente mais limpo.

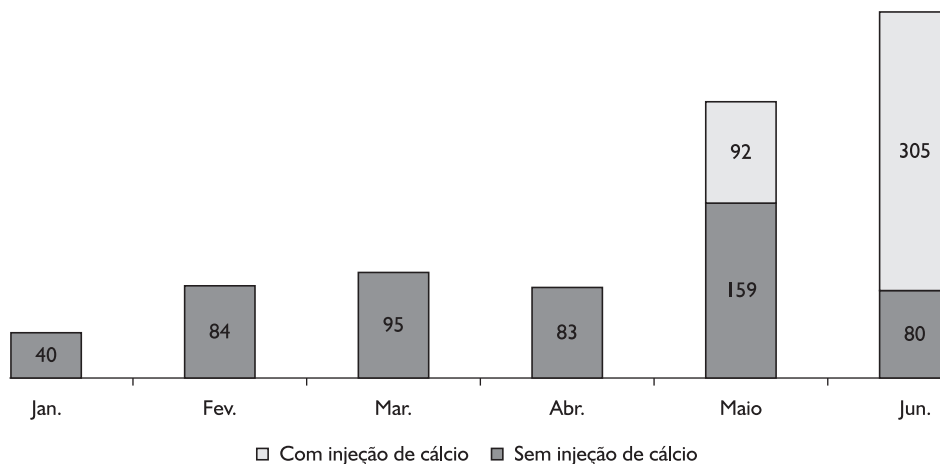
A melhoria na limpidez e a consequente redução nas obstruções de válvula possibilitaram a retomada da produção dos aços acalmados ao alumínio com injeção de cálcio na Aciaria I da Usina de Ipatinga (Figura 7).

Antes da utilização do carbureto, os únicos aços acalmados ao alumínio, produzidos na Aciaria I, eram aqueles que não possuíam exigência de cálcio em seu projeto de qualidade. Após a implementação da desoxi-



**Figura 6.** Fotografias do material retirado no interior das válvulas internas do distribuidor para os processos de desoxidação: (a) apenas com alumínio e (b) com carbureto.





**Figura 7.** Evolução do número de corridas produzidas dos aços com injeção de cálcio na Aciaria I.

dação com carbureto, passou-se a produzir estes aços sem maiores problemas. Desde então, em 100% destes aços a desoxidação é realizada com carbureto.

#### 4 CONCLUSÃO

O potencial de uso do carbureto de cálcio como agente desoxidante do aço é avaliado por meio da substituição parcial do alumínio adicionado durante o vazamento. Os resultados obtidos revelam que a sua utilização é uma prática extremamente eficaz para a produção de aços com alto nível de limpeza.

A análise de contagem de inclusões evidencia uma redução da ordem de 40% na quantidade formada durante a desoxidação. Além disso, as amostras retiradas das válvulas indicam uma melhoria substancial nos níveis de limpeza dos aços.

Também é possível reduzir significativamente o número de obstruções de válvulas, passando de uma obstrução a cada 4,2 corridas, para 99,2 corridas lingo-tadas sem obstruções. Tais resultados possibilitam um aumento significativo na produção dos aços acalmados ao alumínio com injeção de cálcio na Aciaria I da Usina de Ipatinga.

#### REFERÊNCIAS

- 1 THOMAS, B. G.; ZHANG, L. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness. *ISIJ International*, v. 43, n. 3, p. 271-291, 2003.
- 2 ZHANG, L. et al. Basic oxygen furnace based steelmaking processes and cleanliness control at Baosteel. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 33, n. 2, p. 129-139, Apr. 2006. <http://dx.doi.org/10.1179/174328106X80127>
- 3 DEKKERS, R. *Improvement of steel cleanliness*. 2002. Thesis (PhD) –Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, 2002. Chapter 10.
- 4 MAIA, B. T. et. al. Implantação da desoxidação do aço durante o vazamento com uso de carbureto de cálcio. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, 37., 2006, Porto Alegre. *Proceedings...* São Paulo: ABM, 2006.
- 5 CAMPOS, A. A. et. al. Desoxidação e dessulfuração dos aços carbono e ligados com a utilização de  $\text{CaC}_2$ . In: SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, 39., 2008, Curitiba. *Proceedings...* São Paulo: ABM, 2008.
- 6 RIBEIRO, D. B. *Refino secundário dos aços*. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2009. p. 533. [Apostila do Curso de Refino Secundário dos Aços]

Recebido em: 16/09/2012

Aceito em: 19/12/2012