

ESTUDO MICROESTRUTURAL DA ESCÓRIA DE CONVERTEDOR LD E SUA RELAÇÃO COM O PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO

Hugo Filipe Parreiras Gonçalves¹

Carlos André Ruy Carneiro¹

Túlio Carvalho da Silva Araújo²

Resumo

A escória de convertedor LD desempenha papel fundamental no refino do aço, principalmente na remoção do fósforo. Muito se sabe sobre as características físico-químicas da escória e sua relação com a eficiência do processo de refino, porém poucos utilizam o aspecto microestrutural para tal análise. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo analisar a microestrutura da escória formada nos convertedores da Usiminas e compreender aspectos importantes relacionados à reação de desfosforação, para atuar de maneira efetiva na melhoria do processo industrial. Foi verificado que a reação de desfosforação não ocorre junto às fases sólidas da escória. De acordo com estas observações, a quantidade de fundentes adicionada ao convertedor foi revista, alcançando-se uma expressiva redução no teor de CaO livre das escórias. Foi possível observar, também, uma redução de 10% no consumo de cal carregado nos convertedores, sem interferir no teor médio de fósforo do aço ao fim de sopro.

Palavras-chave: Escória de convertedor; CaO livre; Microestrutura; Desfosforação.

MICROSTRUCTURAL STUDY OF THE LD CONVERTER SLAG AND ITS RELATIONSHIP TO THE DEPHOSPHORISATION PROCESS

Abstract

The LD converter slag plays an important role in the refining process, mainly in relationship to phosphorus removal. Much is known about the physicochemical characteristics of the slag and its relationship to the process efficiency; however few employ the microstructural aspect for such analysis. In this sense, the aim of this work was to analyze the slag microstructure formed at Usiminas converters and to understand important points related to dephosphorisation reaction, to act efficiently in the industrial process improvement. It was verified that dephosphorisation reaction does not occur in slag solid phases. According to this observation, the amount of fluxes added to the converter was reviewed, reaching a considerable reduction in the free CaO content of the slags. It was also observed a drop of approximately 10% in lime consumption at the converters, without influence in the mean phosphorus content at the end of oxygen blown.

Keywords: Converter slag; Free CaO; Microstructure; Dephosphorization.

I INTRODUÇÃO

O refino do aço em convertedor LD é aplicado para remoção de elementos indesejados, tais como carbono, silício e fósforo, presentes no gusa líquido e na sucata carregados no convertedor. A formação de uma escória adequada é essencial para a reação de desfosforação, pois ela deve ser capaz de absorver e reter o fósforo em sua estrutura.

As composições química e mineralógica da escória podem ser uma referência importante para avaliar seu comportamento durante o refino do aço, principalmente em relação à desfosforação, quando analisadas

em conjunto. Após a solidificação, as principais fases presentes na escória de convertedor são o silicato dicálcio ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), a cálcio ferrita ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}$) e a magnésia-wustita ($\text{MgO}\cdot\text{FeO}$), sendo a primeira presente em maior quantidade. O fósforo, na forma de fosfato tricálcio, encontra-se em solução sólida com o silicato dicálcio [1-4].

A formação da fase silicato dicálcio contendo o fósforo já foi proposta na literatura, porém de maneiras distintas. É proposto que o P_2O_5 se move para a fase de silicato dicálcio, já precipitada, por meio de difusão no estado sólido durante a solidificação da escória [4]. Por

¹Engenheiro Metalurgista, Gerência de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: hugo.goncalves@usiminas.com; carlos.carneiro@usiminas.com

²Engenheiro de Materiais, Gerência de Converteedores da Aciaria 2, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: tulio.araujo@usiminas.com

outro lado, é sugerido que uma solução sólida de 3CaO , P_2O_5 e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ precipita diretamente da escória líquida, considerando que a cinética de difusão do fósforo pela fase sólida seria significativamente lenta [5].

Neste contexto, este estudo foi desenvolvido com dois objetivos: (i) estudar os aspectos microestruturais da escória de LD e sua relação com a reação de desfosforação; e (ii) melhorar a formação de escória nos convertedores LD na Usiminas de Ipatinga, baseado nos conhecimentos adquiridos na análise microestrutural.

1.1 Aspectos Teóricos

A reação de desfosforação do aço é descrita nas Equações 1 e 2. Em uma primeira etapa, o fósforo dissolvido no banho é oxidado a P_2O_5 e, posteriormente, incorporado à estrutura da escória pela formação de um composto estável, o fosfato tricálcio ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$). A formação do fosfato tricálcio reduz a atividade do P_2O_5 , que é bastante instável em altas temperaturas, impedindo que o fósforo seja revertido ao banho. A fixação do fósforo à escória, conforme descrito na Equação 2, é favorável quando a escória de refino possui alto teor de CaO , ou seja, alta basicidade.



A Figura 1a apresenta a relação entre a basicidade da escória e a partição de fósforo (L_p), que indica o grau de desfosforação. Nota-se que a partição de fósforo aumenta consideravelmente com o aumento da basicidade, mas permanece praticamente constante após um determinado valor de basicidade, que depende de condições específicas do processo. Isto ocorre, pois, após a saturação da escória, qualquer quantidade de CaO adicionada não será

dissolvida na escória líquida, e não terá efeito na reação de desfosforação. Este fato é apresentado na Figura 1b, onde a basicidade da escória líquida, representada no eixo x, não cresce juntamente com a basicidade global, após a saturação da escória em CaO . O CaO sólido presente na escória após a sua saturação é conhecido como CaO livre.

Geralmente, a escória de LD encontra-se no estado líquido com pequena fração de sólidos, para garantir sua saturação em CaO e, conseqüentemente, o máximo teor de CaO dissolvido na escória líquida. No entanto, a escória com excesso de partículas sólidas apresenta algumas desvantagens para as reações de refino. Por isto, a presença de CaO livre nas escórias de convertedor deve ser reconsiderada, tendo em vista a eficiência do processo, redução de custos e questões ambientais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas: uma laboratorial e outra industrial. Para ambas as etapas, amostras de escórias típicas do processo de convertedor LD da Usiminas em Ipatinga foram coletadas ao fim de sopro com o auxílio de um pote metálico.

2.1 Etapa Laboratorial

Na etapa laboratorial, amostras de escória de convertedor foram recolhidas ao final de sopro para análise das fases cristalinas e das características microestruturais.

A caracterização das fases cristalinas formadas foi realizada utilizando técnica de difratometria de raios-X. As análises foram realizadas em amostras de escória pulverizadas e prensadas na forma de pastilhas cilíndricas, após a parte metálica ter sido devidamente retirada. Utilizou-

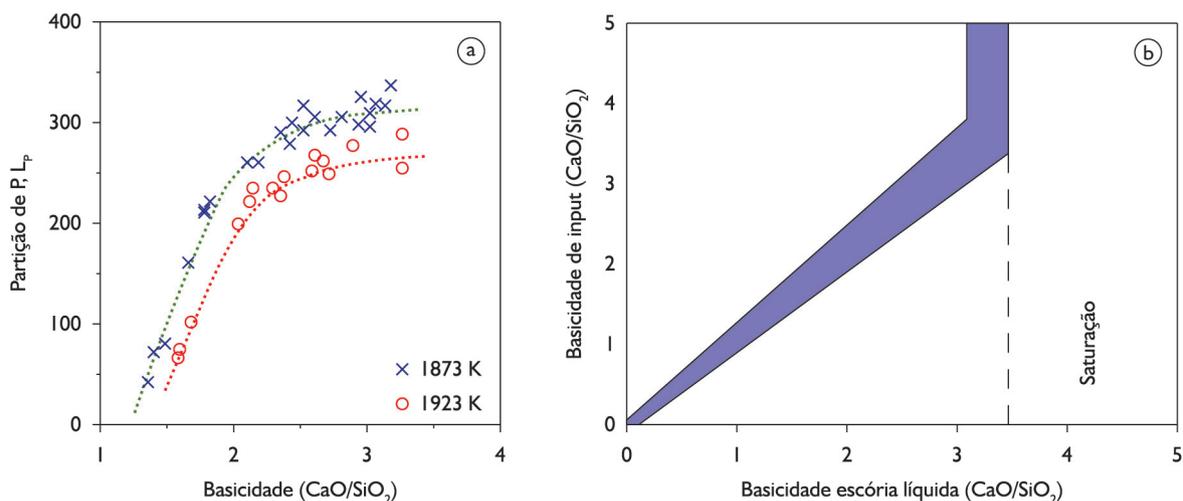


Figura 1. (a) Relação entre partição de fósforo (L_p) e basicidade da escória; e (b) relação entre basicidade da escória líquida e basicidade de input da escória de convertedor LD [5].

-se um difratômetro Brucker B8 Advance, dotado de um emisor de radiação Cu K α , tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 40°-70° com varredura contínua.

As características microestruturais das escórias foram investigadas com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS) marca Zeiss modelo Evo50. Para tanto, fragmentos de escória solidificados foram preparados utilizando técnicas destinadas à análise ceramográfica, sem utilização de ataque.

Além das caracterizações realizadas, as amostras de escória final de sopro foram analisadas quanto ao seu teor de CaO livre. Para esta análise, utilizou-se o método etilenoglicol.

2.2 Etapa Industrial

Com base nos resultados obtidos em laboratório, a etapa industrial buscou atingir um teor de CaO livre de aproximadamente 0,8%, para garantir uma ligeira saturação da escória e o máximo teor de CaO dissolvido com segurança, na escória final de sopro. Para isto foi proposta uma redução da basicidade em 0,5 unidades em corridas cuja basicidade visada fosse igual ou superior a 4,5.

Para verificação da eficácia da redução da basicidade, estabeleceu-se um acompanhamento de 50 corridas, com teor de silício do gusa líquido igual ou maior a 0,30%. O consumo de cal, a composição química da escória e a eficiência de desfosforação foram avaliados para estas corridas e os resultados comparados com dados do processo anteriores à modificação proposta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Etapa Laboratorial

As fases cristalinas identificadas na escória de LD são mostradas no espectro de difração de raios-X apresentado na Figura 2. As principais fases identificadas são: silicato dicálcio ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), magnésia-wustita ($\text{MgO}\cdot\text{FeO}$), cálcio ferrita ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}$), brownmillerita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$), wustita (FeO) e magnésia (MgO). De acordo com a intensidade dos picos observados, a fase presente em maior quantidade é o silicato dicálcio, seguida, em ordem, pela magnésia-wustita e cálcio ferrita.

A identificação das principais fases na microestrutura da escória foi facilitada pela análise de EDS interpretada em conjunto com os espectros de difração de raios-X. A Figura 3 apresenta uma micrografia referente a um filme de escória solidificado e observado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Conforme apresentado na Figura 3, a escória solidificada é constituída por fases de formato elíptico

distribuídas homogêneas na matriz. As análises de EDS para as fases identificadas como 1, 2, 3 e 4 são apresentadas na Figura 4.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, a fase com numeração 1 foi identificada como o silicato dicálcio. A magnésia-wustita é identificada pelo número 2. A matriz, composta de cálcio ferrita e traços de alumínio, é identificada pelo número 3. A fase com coloração esbranquiçada (número 4), presente nos contornos dos grãos de silicato dicálcio, foi identificada como uma solução sólida rica em FeO, MnO e CaO.

O mapeamento de uma região da microestrutura da escória via EDS é apresentado na Figura 5.

Com base nas Figuras de 3 a 5, verifica-se que o Ca e o Si coexistem na mesma fase, correspondente ao silicato dicálcio. O silicato dicálcio é observado como grãos de formato arredondado e de diferentes tamanhos. Devido ao alto teor de CaO na escória de LD (~45%), o elemento Ca ocupa a maior parte da microestrutura.

A análise de EDS e o mapeamento da microestrutura confirmam a presença do fósforo na fase do silicato dicálcio (Figuras 4 e 5). Segundo o diagrama de fases do sistema $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, o fósforo se encontra na forma de $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ em solução sólida com o silicato dicálcio [1]. O fosfato tricálcio, embora visualizado na análise de EDS, não foi detectado no DRX, provavelmente

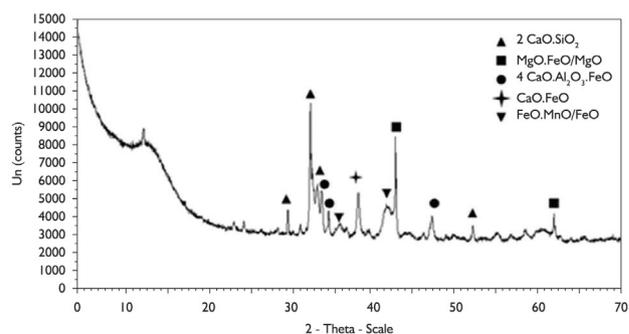


Figura 2. Difratometria de raios-X com identificação das principais fases da escória de convertedor LD.

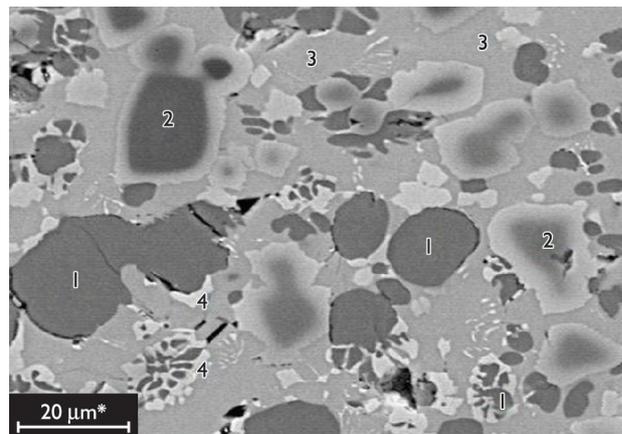


Figura 3. Aspecto microestrutural da escória de LD obtida por MEV.

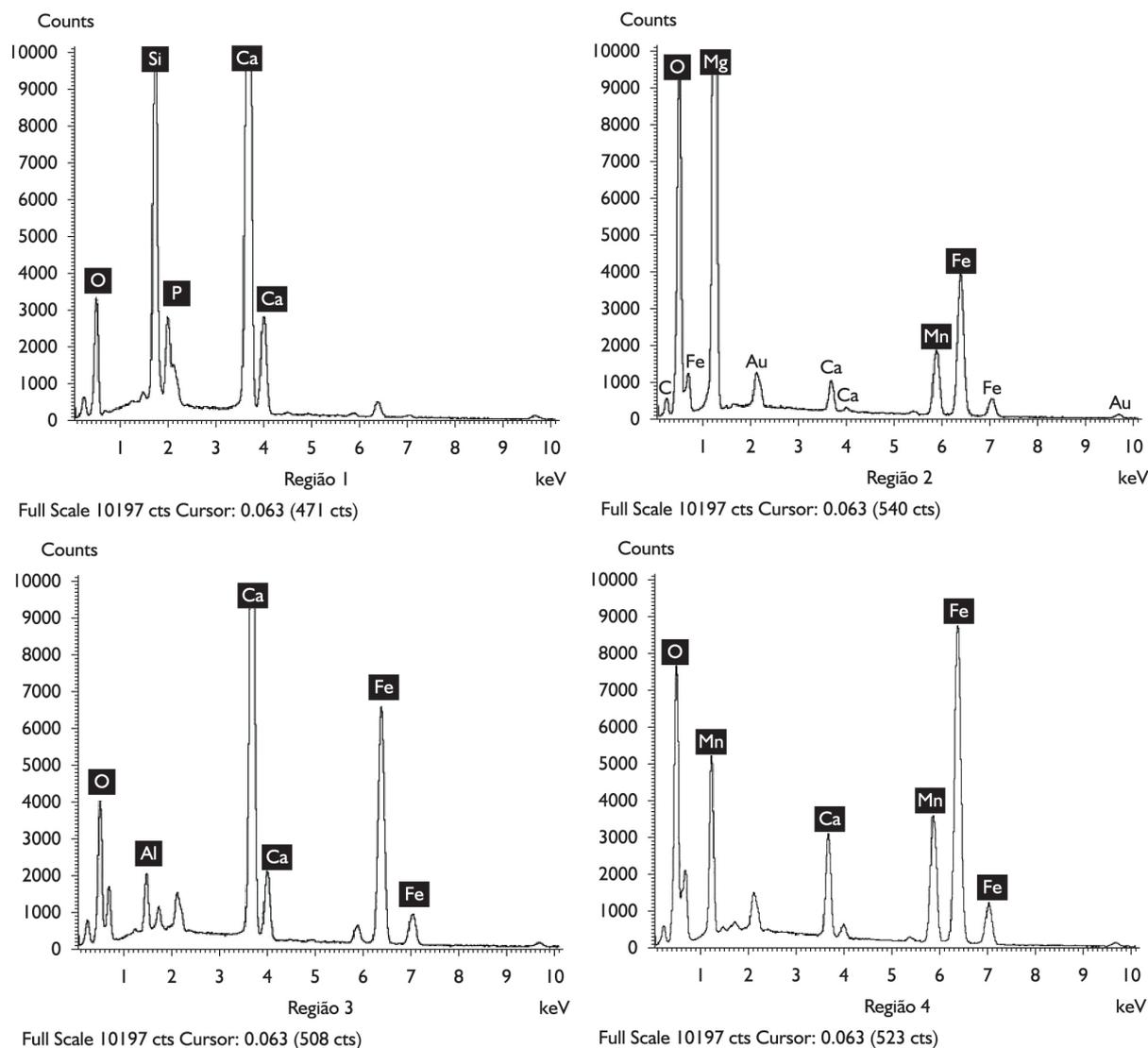


Figura 4. Análise de EDS das fases identificadas na microestrutura com os números de 1 a 4.

devido ao seu baixo teor na composição global da escória e limitação do equipamento.

A magnésia-wustita está presente na microestrutura da escória como grandes partículas com diferentes formas arredondadas. Segundo o mapeamento (Figura 5), a composição das partículas de magnésia-wustita varia ao longo do seu comprimento, sendo mais ricas em Fe e Mn nas extremidades. Esta variação é claramente observada nos grãos de magnésia-wustita na Figura 3. O centro das partículas é mais escuro, enquanto a borda apresenta coloração mais clara, devido à maior quantidade de Fe e Mn. A incorporação do FeO e do MnO a esta fase pode ser explicada pelo mesmo mecanismo de ataque do revestimento refratário pela escória líquida rica em FeO e MnO. Durante a solidificação, aproximadamente 40% do MgO total está presente na escória líquida a 1.400°C, e os 60% restantes já estão cristalizados como MgO puro [3]. A partir deste momento, o FeO e MnO da escória líquida

começam a difundir nos grãos cristalizados de MgO pela superfície (sentido de fora para dentro).

A matriz foi identificada como uma solução sólida contendo cálcio ferrita (CaO.FeO) e brownmillerita (4CaO.Al₂O₃.FeO). O mapeamento confirma a presença de alumínio na estrutura da matriz. A solução sólida de ferrita pode assumir diversas composições desde dicálcio ferrita (2CaO.FeO), brownmillerita (4CaO.Al₂O₃.FeO) até a cálcio ferrita (CaO.FeO). Na brownmillerita, parte do óxido de ferro é substituído pela alumina (Al₂O₃) e óxido de titânio (TiO₂) eventualmente presentes na escória [2]. Durante o resfriamento da escória, as fases ferríticas têm menor temperatura de fusão, e serão as últimas a se solidificar.

A fase esbranquiçada (número 4 na Figura 3) foi identificada como uma solução sólida rica em FeO, MnO e CaO. Esta fase é normalmente chamada de RO, e apresenta heterogeneidade em sua composição. Juntamente

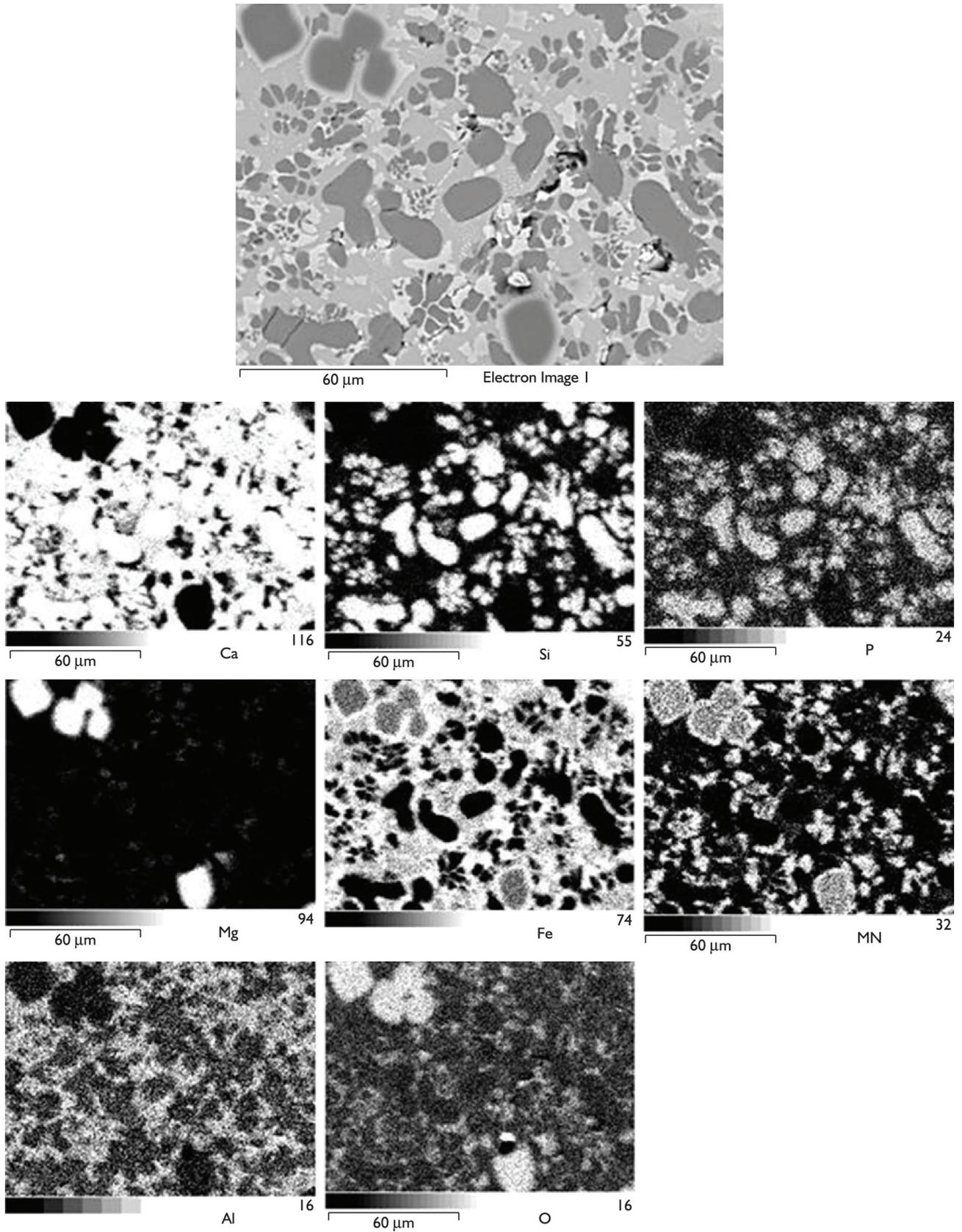


Figura 5. Mapeamento em EDS da microestrutura da escória de LD.

com a fase cálcio ferrita, a fase RO é uma das últimas a solidificar [2]. Ela se localiza, principalmente, entre ou ao redor dos grãos de silicato dicálcio, conforme observado na Figura 3.

Algumas variações na microestrutura podem ser observadas entre as escórias de convertedor LD, dependendo da composição global da escória e do tipo de resfriamento. O nível de oxidação da escória (teor de FeO), por exemplo, vai determinar os tipos de fases que o FeO formará [2].

A Figura 6 ilustra uma análise de *line scan* na microestrutura da escória. A linha pontilhada representa o percurso analisado. Da esquerda para a direita, estão as fases magnésia-wustita, matriz de cálcio ferrita, silicato dicálcio e a fase rica em FeO, MnO e CaO, respectivamente. Nesta análise, a composição das diferentes fases pode ser identificada pelo teor de cada elemento.

A análise de *line scan* mostra que o fósforo tem um teor quase constante ao longo das partículas de silicato dicálcio. Na Figura 6, o teor de fósforo na fase silicato

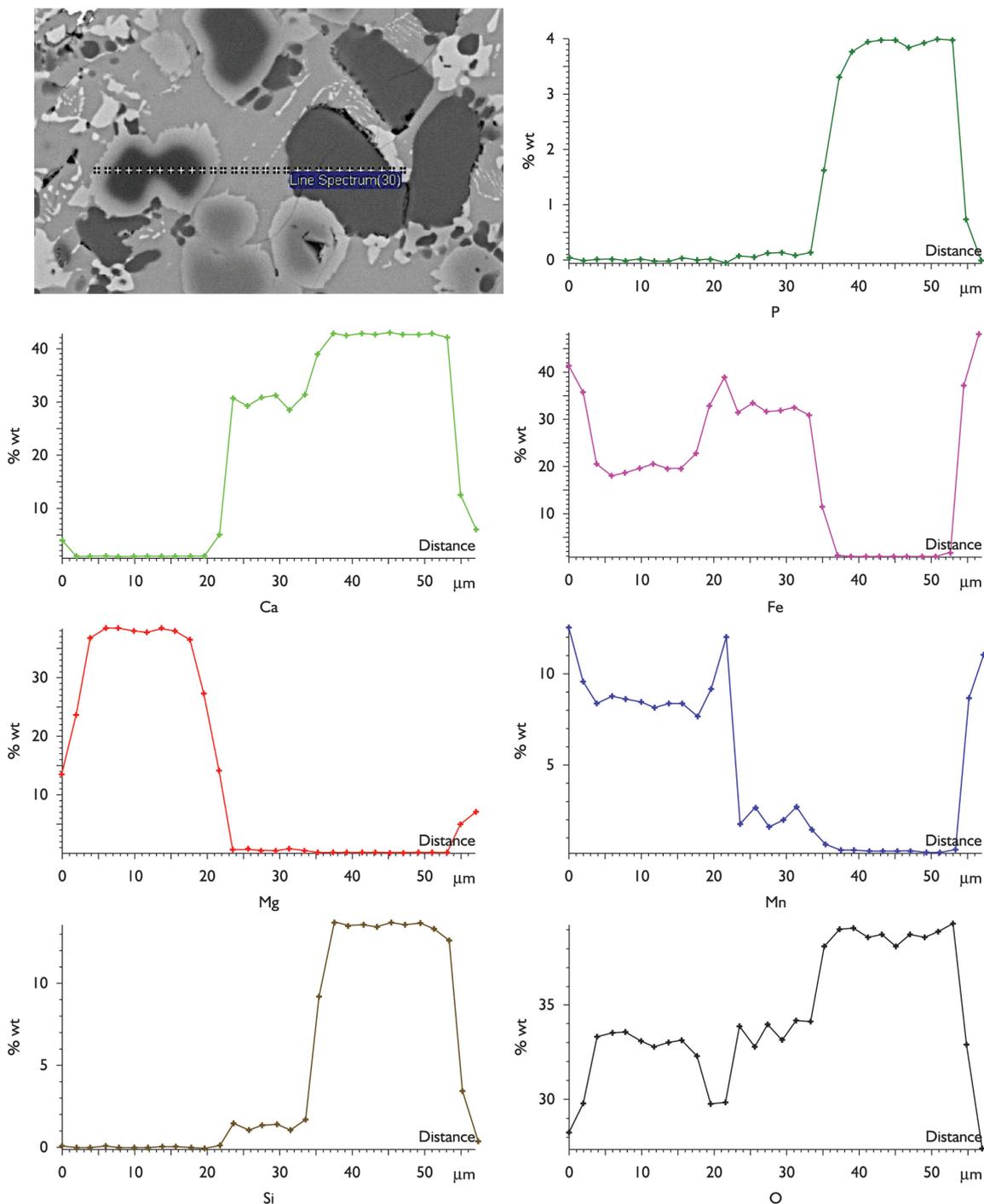


Figura 6. Análise de line scan da microestrutura da escória de convertedor LD.

dicálcio é aproximadamente 4%. No entanto, foi verificado, em análises adicionais, que o teor de fósforo na estrutura do silicato dicálcio pode variar de 3% até 7%. O teor de fósforo constante ao longo da fase silicato dicálcio indica que o fósforo não entra por difusão no estado sólido, mas uma solução sólida, constituída de silicato dicálcio e fosfato tricálcio, precipita diretamente da escória durante seu resfriamento.

3.1.1 Análise do CaO livre na microestrutura da escória

Dois tipos de CaO livre podem ser observados na microestrutura da escória de LD: CaO residual e CaO precipitado. O CaO residual consiste de partículas de cal que não foram dissolvidas na escória, enquanto o CaO precipitado é produto de uma escória saturada em CaO. Monaco et alli. sugerem que as partículas de CaO livre são produto da decomposição do silicato tricálcio ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), formado no início do sopro, quando a escória se satura rapidamente em CaO com a adição de cal [2].

As Figuras 7a e 7b apresentam duas partículas de CaO livre na microestrutura da escória. Foi verificado através da análise de EDS que elas apresentam regiões com CaO puro, regiões com silicato dicálcio (geralmente nas extremidades), e alguns traços de FeO. As partículas de CaO livre possuem tamanho variando aproximadamente entre $200\ \mu\text{m}$ e $1.000\ \mu\text{m}$, e possuem um aspecto diferente do silicato dicálcio identificado na Figura 3.

Por meio da análise de EDS, verificou-se que o fósforo não está presente nas partículas de CaO livre, evidenciando que a o fósforo do aço não foi absorvido por em fases sólidas da escória.

3.1.2 Discussão sobre desfosforação em escória de LD

Os seguintes aspectos observados nas análises anteriores devem ser enfatizados para traçar conclusões e ações acerca do processo industrial:

- O CaO carregado no convertedor deve estar dissolvido na escória e não como fase sólida. Uma vez que o CaO é dissolvido na escória, ele estará disponível para se associar e reter o fósforo, evitando a sua reversão para o banho. Para garantir que não haja CaO livre na escória, a adição de fundentes deve ser controlada para que um excesso de cal não seja carregado no convertedor;
- Precipitados de CaO livre ocorrem quando a escória está saturada em CaO. Como o CaO livre não é capaz de absorver o fósforo, pois a difusão do fósforo em fase sólida é lenta, excesso de CaO deve ser evitado no processo de refino. É importante formar uma escória com composição fora da zona de formação dos silicatos e/ou dos precipitados de CaO, reduzindo a quantidade destes compostos o máximo possível; e
- Precipitados de CaO livre e silicato dicálcio possuem alto ponto de fusão e podem provocar aumento na viscosidade da escória. O aumento na viscosidade da escória pode prejudicar a interação do banho com a escória e, consequentemente, a eficiência de desfosforação do aço.

Dentro deste contexto, torna-se necessário o controle da formação da escória, e isto pode ser feito de diversas maneiras. Uma forma viável de controlar a formação de CaO livre na escória consiste no ajuste da quantidade de fundentes carregados.

3.2 Etapa Industrial

Para verificar a similaridade das condições operacionais nas corridas das duas basicidades estudadas, foi feito teste de comparação de médias e de variâncias para principais parâmetros de entrada e saída do processo com o auxílio do *software* Statgraphics®. Os resultados apresentados na Tabela I mostram que os parâmetros do processo foram estatisticamente iguais para ambas as condições de basicidade estudadas.

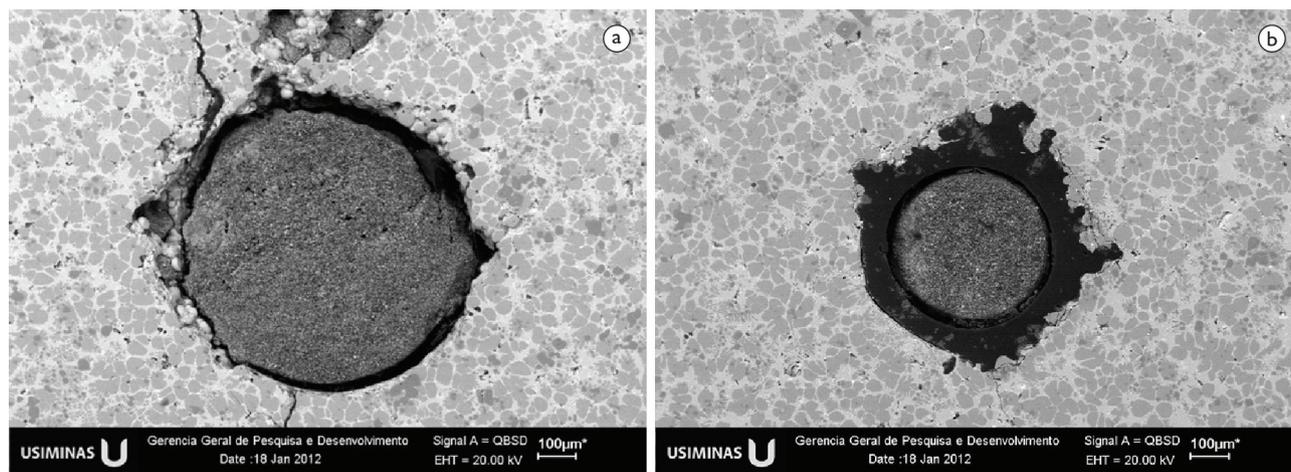
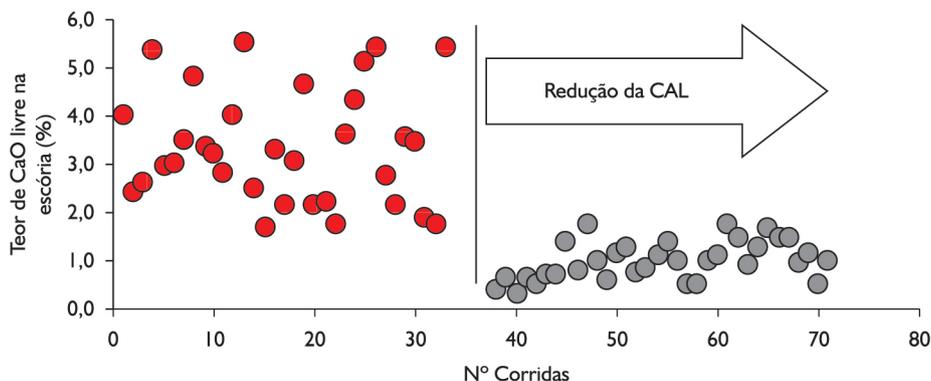


Figura 7. Partículas de CaO livre na microestrutura da escória de convertedor LD.

Tabela 1. Média e desvio padrão das variáveis de processo e teste de hipótese para comparação das médias e das variâncias (TFS, CFS e PFS = Temperatura, teor de carbono e teor de fósforo fim de sopro)

	Basicidade 4,0 (A)		Basicidade 4,5 (B)		Teste de Hipótese	
	μ	σ	μ	σ		
TFS (°C)	1664	18	1666	19	$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A^2 = \sigma_B^2$
CFS (%)	0,041	0,014	0,045	0,016	$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A^2 = \sigma_B^2$
PFS (%)	0,013	0,004	0,014	0,004	$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A^2 = \sigma_B^2$
P gusa (%)	0,095	0,007	0,097	0,009	$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A^2 = \sigma_B^2$
Si gusa (%)	0,43	0,14	0,41	0,11	$\mu_A = \mu_B$	$\sigma_A^2 = \sigma_B^2$

**Figura 8.** Teor de CaO livre na escória de LD antes e após as modificações na quantidade de fundentes carregado.

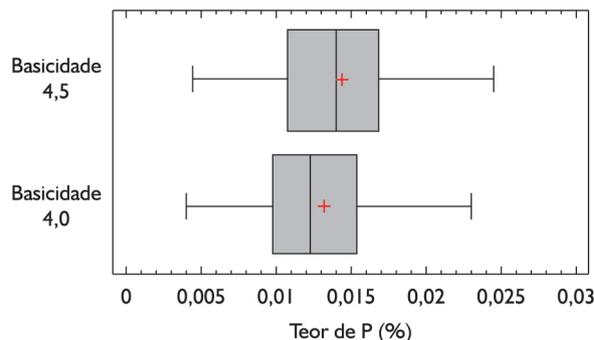
Resultados significativos foram observados na etapa industrial, no que diz respeito à composição química da escória. O teor de CaO livre antes e após a redução na quantidade de cal carregada no convertedor é apresentada na Figura 8.

Além de uma redução geral no teor de CaO livre médio, foi observada também redução na dispersão dos resultados obtidos. Nas condições anteriores à redução da quantidade de cal carregada, o teor médio de CaO livre observado foi em média 3,5%. Após a redução da quantidade de cal carregada, o teor de CaO livre foi reduzido em média para 1,0%, e houve considerável redução da dispersão. Foi verificado, com 95% de confiança, que as duas amostras são estatisticamente diferentes, evidenciando que a ação tomada foi efetiva na redução do teor de CaO livre da escória.

Adicionalmente, foi observada uma redução de aproximadamente 10% da cal carregada por corrida. Esta redução não interferiu negativamente na eficiência de desfosforação e na qualidade do aço produzido.

É apresentada na Figura 9 a distribuição do teor de fósforo do aço ao fim de sopro para as corridas com basicidade visada de 4,5 (condição antes da modificação), e basicidade visada de 4,0 (condição após a modificação).

Antes das modificações, o teor médio de fósforo observado foi de 0,014% com desvio padrão de 0,004%. Por outro lado, após as mudanças, o teor médio de fósforo foi 0,013% com desvio padrão de 0,004%. Uma análise

**Figura 9.** Teor de CaO livre na escória de LD antes e após as modificações na quantidade de fundentes carregado.

dos dados mostrou que as médias das duas amostras são estatisticamente iguais, para um intervalo de confiança de 95%, embora haja uma singela redução no teor de fósforo médio obtido ao fim de sopro. Os resultados da distribuição do fósforo confirmam que o CaO livre na escória não atua na reação de desfosforação e deve ser evitado na escória de LD, resultando na otimização do processo e redução de custos operacionais.

A partição média de fósforo (L_p), calculada pela relação entre os teores de fósforo na escória e no aço, aumentou, em média, de 171 para 178, evidenciando que a escória apresentou condição de absorver uma quantidade maior de fósforo.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu conhecer importantes aspectos da absorção do fósforo na escória e forneceu subsídios para compreender a reação de desfosforação e atuar no processo de forma eficiente, garantindo melhoria substancial em relação ao consumo de fundentes.

Assim, por meio dos resultados obtidos neste estudo, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- As principais fases cristalinas que compõem a escória de LD após a solidificação são o silicato dicálcio, magnésia wustita e a matriz cálcio ferrita. A principal fase contendo o fósforo é a silicato dicálcio;

- Os precipitados de CaO livre observados nas amostras da escória não apresentaram nenhuma quantidade de fósforo. Estas fases precipitam na escória em altas temperaturas quando saturadas em CaO e não são capazes de absorver o fósforo, pois a difusão do fósforo em fase sólida é lenta;
- Reduzindo a basicidade da escória em 0,5 unidades, foi possível observar redução no teor de CaO de 3,4% para 1,0% em média. Isto possibilitou uma redução de cal de aproximadamente 10% por corrida no sopro de oxigênio. Mesmo com a basicidade reduzida, a distribuição do fósforo permaneceu a mesma, confirmando que os precipitados de CaO livre devem ser evitados.

REFERÊNCIAS

- 1 Chang K-L, Huang C-T, Huang W-J, Liu Y-C. Investigations of microstructure and phosphorus distribution in BOF slag. China Steel Technical Report. 2008;(21):1-6.
- 2 Monaco A, Lu W-K. The properties of steel slag aggregates and their dependence on melt shop practices. In: Proceedings of the 55th Ironmaking Conference Proceedings; 1996; Pittsburgh, EUA. Warrendale: Iron and Steel Society; 1996. p. 705-715.
- 3 Tossavainen M, Engstrom F, Yang Q, Menad N, Lidstrom M, Bjorkman B. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. Waste Management. 2007;27:1335-44. PMID:17005388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.08.002>
- 4 Inoue R, Suito H. Phosphorus partition between $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ particles and $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-FeO}$ slags. ISIJ International. 2006;46(2):174-79. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.46.174>
- 5 Basu S, Lahiri A-K, Seetharaman S. Distribution of phosphorus and oxygen between liquid steel and basic oxygen steelmaking slag. Revue de Métallurgie. 2009;106(1):21-26. <http://dx.doi.org/10.1051/metal/2009010>

Recebido em: 30/09/2013

Aceito em: 29/01/2014