



# DESENVOLVIMENTO PARA PRODUÇÃO DE AÇO BAIXO FÓSFORO ACALMADO AO ALUMÍNIO SILÍCIO, EM CONVERTEDORES A OXIGÊNIO NA ARCELORMITTAL TUBARÃO<sup>1</sup>

Walter Luiz Corrêa Junior<sup>2</sup>  
Henrique Silva Furtado<sup>3</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>4</sup>

## Resumo

A demanda crescente de aços com teores de fósforo (P) cada vez mais baixos, aliada ao constante incremento do teor deste elemento nos minérios utilizados para produção de gusa, torna-se necessário uma constante evolução no processo de desfosforação de aços em convertedores a oxigênio, uma vez que a remoção deste elemento do aço líquido em processos posteriores é pouco efetiva, em função de condições termodinâmicas desfavoráveis. Este trabalho tem como objetivo mostrar o desenvolvimento realizado na partição de fósforo no aço acalmado ao alumínio e silício produzido nos convertedores da ArcelorMittal Tubarão. As análises das variáveis de processo tais como: adição de fundentes, temperatura fim de sopro, altura de lança, basearam-se em modelos clássicos de partição de fósforo como: Healey, Turkdogan, Balajiva entre outros. Os resultados apresentados comparam os valores de P obtidos no aço líquido antes e após as alterações das mesmas, além de enfatizar os impactos no desgaste refratário dos convertedores.

**Palavras-chave:** Fósforo; Converteedor; Aço.

## DEVELOPMENT OF LOW PHOSPHORUS IN STEEL SILICON AND ALUMINIUM KILLED AT ARCELORMITTAL TUBARAO BOF

## Abstract

The demand to produce steel with low phosphorus content in the final product has been increasing during the recently years. Due to this it is necessary to keep a constant development in steel procedures to achieve better phosphorus partition in steel produced in converters by oxygen. This report shows the modifications done in the process variables as: fluxes addition, oxygen lance position, temperature, in order to achieve the expected results. The platform of process modification is based on classical phosphorus partition models of Healey, Turkdogan, Balajiva. The results obtained during low phosphorus steels production before and after changing process variables are discussed in this report. In addition it demonstrates the difficulties and the impact of the new procedures in the ArcelorMittal steelmaking converters refractory.

**Key words:** Phosphorus; Converter; Oxygen blowing.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente de Processo de Produção de Placa da AM Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Dr., Especialista de de Processo de Produção de Placa da AM Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Prof. Dr. Instituto Federal do Espírito Santo - IFES.



## 1 INTRODUÇÃO

Com a procura crescente para maximizar a relação potência / peso nas indústrias automobilísticas, inúmeras qualidades de aço com propriedades mecânicas cada vez melhores são objetivadas. Neste contexto a composição química do aço apresenta um papel fundamental. Uma infinidade de elementos químicos podem ser utilizados para a definição das características específicas do aço. Entretanto, em muitos casos o fósforo é considerado um elemento indesejado, que deve ser removido o máximo possível. O processo de fabricação de aço por convertedor a oxigênio é especialmente importante, pois é capaz de remover significativamente este elemento, que ocorre basicamente durante o processo de sopragem do oxigênio. Em etapas posteriores a este processo, não se consegue a remoção ou redução deste elemento de forma efetiva. A crescente necessidade de fabricação de aço baixo P, faz-se necessário um aprimoramento do conhecimento dos processos produtivos e das variáveis que correlacionam com os mecanismos de remoção do P. Os mecanismos de desfosforação são conhecidos e frutos de vários trabalhos, porém com a necessidade de obtenção de P com percentuais cada vez mais baixos, a partir de valores cada vez mais elevados no gusa, torna-se um desafio constante o aprimoramento deste processo. Este trabalho apresenta o desenvolvimento realizado para produção de aços acalmados ao alumínio silício, com valores de fósforo abaixo dos valores normalmente praticados nos aços produzidos, assim como os resultados obtidos.

### 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de desfosforação do processo de produção de aço nos convertedores da ArcelorMittal Tubarão para atender a demanda destes com fósforo baixo, menor que 0,015 % para aços acalmados ao Silício com Mn superior a 1,0 % no produto final (placa).

### 1.2 Revisão da Literatura

Vários autores, que serão citados no decorrer deste trabalho, já estudaram o processo de desfosforação de aço, trabalhando com o coeficiente de partição de P de fim de sopro (relação entre o teor de P na escória dividido pelo teor deste elemento no aço). Estes trabalhos procuram correlacionar este parâmetro com variáveis do processo, tais como: adição de fundentes nos convertedores (ex.: cal calcítica, cal dolomítica, fluorita); composição química da escória de fim de sopro (ex.: %Fe total, %FeO, %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %MnO, %MgO, %CaO, %SiO<sub>2</sub>), padrões de altura de lança de vazão de oxigênio durante sopro, entre outros.

Balajiva, Quarrel e Vajragupta,<sup>(1)</sup> propõe uma relação do coeficiente de partição de P com teor de CaO (óxido de cálcio), %Fe total na escória e temperatura, ou seja :

$$\log\left(\frac{(\%P_2O_5) \cdot (\%Fe_{Total})^{-5}}{[\%P]^2}\right) = 10,78 \cdot \log((\%CaO)) + \frac{30680}{T} - 36,91 \quad (1)$$

onde os elementos ou compostos entre parênteses indicam que estão presente na escória e os entre colchetes no aço, ambos no estado líquido.



Suito e Inoue<sup>(2)</sup> alteraram a formulação de Balajiva, Quarrel e Vajragupta,<sup>(1)</sup> acrescentando a contribuição de outros óxidos da escória (% de MgO, %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %MnO, %CaF<sub>2</sub> e %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtendo a seguinte expressão:

$$\log\left(\frac{(\%P_2O_5) \cdot (\%Fe_{Total})^{-5}}{[\%P]^2}\right) = 0,145 \cdot (\%CaO) + 0,3 \cdot (\%MgO) + 0,5 \cdot (\%P_2O_5) \quad (2)$$
$$+ 0,3 \cdot (\%MnO) + 1,2 \cdot (\%CaF_2) - 0,2 \cdot (Al_2O_3) + \frac{22810}{T} - 20,51$$

Por outro lado, Healy<sup>(3)</sup> propôs uma outra formulação:

$$\log\left(\frac{(\%P)}{[\%P]}\right) = 0,08 \cdot (\%CaO) + 2,5 \cdot \log((\%Fe_{Total})) + \frac{22350}{T} - 16 \quad (3)$$

Turkdogan<sup>(4)</sup> propôs uma correlação do coeficiente de partição de P, com o oxigênio, o qual ele definiu como óxidos básicos (BO-“Basic Oxides”), conforme se segue:

$$\log\left(\frac{(\%P) \cdot (\%O)^{-2,5}}{[\%P]}\right) = \frac{21740}{T} - 9,87 + 0,071 \cdot BO \quad (4)$$

onde: BO é definido como segue:

$$BO = (\%CaO) + (\%CaF)_2 + 0,3 \cdot (\%MgO) \quad (5)$$

A equação 4 propõe também uma relação para descrever os efeitos de temperatura e composição da escória na constante de equilíbrio ( $k_{PO}$ ) da seguinte reação:



A equação 5 procura prever a capacidade da escória de absorver P calculando uma espécie de CaO equivalente, onde CaF<sub>2</sub> tem o mesmo peso do CaO e o MgO tem 1/3 do peso do CaO.

Assumindo o coeficiente de atividade unitário para baixas concentrações de P e O dissolvidos no aço líquido, pode-se determinar  $k_{PO}$  utilizando-se os percentuais em peso destes elementos através da seguinte formulação:

$$k_{PO} = \left(\frac{(\%P)}{[\%P]}\right) \cdot (O)^{-2,5} \quad (7)$$

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar o desenvolvimento do aço baixo fósforo foram produzidas 22 corridas. As alterações realizadas nos processos foram baseadas em alguns dos parâmetros citados anteriormente, com foco nas variáveis que favorecem a remoção de fósforo durante o processo de produção.



A metodologia consistiu em tomar como base a situação atual de fabricação de aços com valores de P acima dos objetivados neste desenvolvimento e realizar alterações no processo visando aumentar o coeficiente de partição de fósforo.

Para a produção deste aço em desenvolvimento, o teor de fósforo de fim de sopro deve estar entre 50 ppm a 60 ppm abaixo do valor especificado no produto final, que é de 150 ppm, devido a contaminação que pode ocorrer após o vazamento da corrida do convertedor para a panela, proveniente de alguma escória passante e ao residual de fósforo presente nos ferro liga que são normalmente adicionados.

Conforme exposto acima, em todas as formulações para descrever o coeficiente de partição de fósforo, o ferro oxidado é uma variável que afeta positivamente na remoção do fósforo<sup>1-4</sup>. Desta forma, procurou-se objetivar a obtenção de teores de carbono mais baixos no final do sopro. De fato, os cálculos foram realizado para a obtenção de um volume de oxigênio em excesso, que possibilitasse além da oxidação do carbono, silício e manganês, obter uma quantidade maior de óxido de ferro a escória.

O efeito do aumento da quantidade de fundentes utilizados durante o sopro de oxigênio também foi analisado com base no modelo de Turkdogan<sup>(4)</sup> (equações 4 e 5). Neste caso, procurou-se aumentar as quantidades de CaO, através da adição de cal calcítica, assim como de fluorita (CaF<sub>2</sub>). Em relação aos aços Acalmados ao Al e Si alto Mn tradicionais o aumento na cal calcítica foi em média 3 kg/t de aço produzido e o da fluorita foi em média 1 kg/t de aço líquido.

A temperatura é um item em destaque em todos os modelos apresentados acima,<sup>(1-4)</sup> sendo inversamente proporcional ao coeficiente de partição de fósforo, ou seja, temperaturas baixas favorecem a remoção do fósforo do aço. Apesar disto, adições elevadas de ligas de manganês após o início do vazamento do aço do convertedor restringem o seu valor em níveis elevados para compensar a perda térmica decorrente das mesmas. Desta forma não foi possível alterar esta variável.

A Tabela 1 mostra o resumo das ações realizadas nas variáveis do processo e o impacto destas no coeficiente de partição baseado nos autores citados.<sup>(1-4)</sup>

**Tabela 1** – Resumo das ações no processo e o impacto desta no coeficiente de partição de fósforo

Parâmetros	Ações	Quanto	Medição do resultado	Impacto no Coeficiente partição P
Aumento da Oxidação	Aumento do Volume de Oxigênio	Incremento de 3 Nm <sup>3</sup> /t aço	Resultado de %FeO e %FeT da escória no fim de sopro	↑
	Alteração padrão de altura de lança de oxigênio.	Elevação entre 200 a 400 mm		↑
Aumento de fundentes	Aumento da adição de cal calcítica	Incremento de 3 kg/t aço	Peso do material adicionado	↑
	Aumento da adição de fluorita	Incremento de 1 kg/t aço		↑
Temperatura	Elevação da Temperatura	Conforme adição Fe-Mn	Medição de Temperatura	↓

Durante todo o processo os materiais adicionados são pesados em balanças certificadas e os valores são registrados nos computadores de processo da empresa, as coletas dos dados são realizadas através do banco de dado destes computadores.

As medições de temperatura e coleta das amostras de aço foram realizadas através de sensores que são conectados em um equipamento específico chamado sublança que penetra no banho líquido durante o sopro e ao final do mesmo.

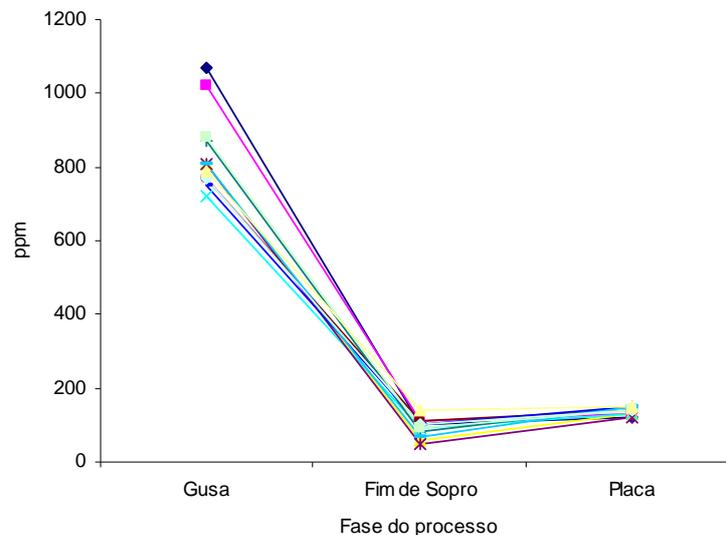


Para avaliação dos valores obtidos de fósforo durante o desenvolvimento as amostras coletadas foram analisadas no laboratório químico da AMT através de espectroscopia óptica. As amostras de escória por outro lado foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raio X.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

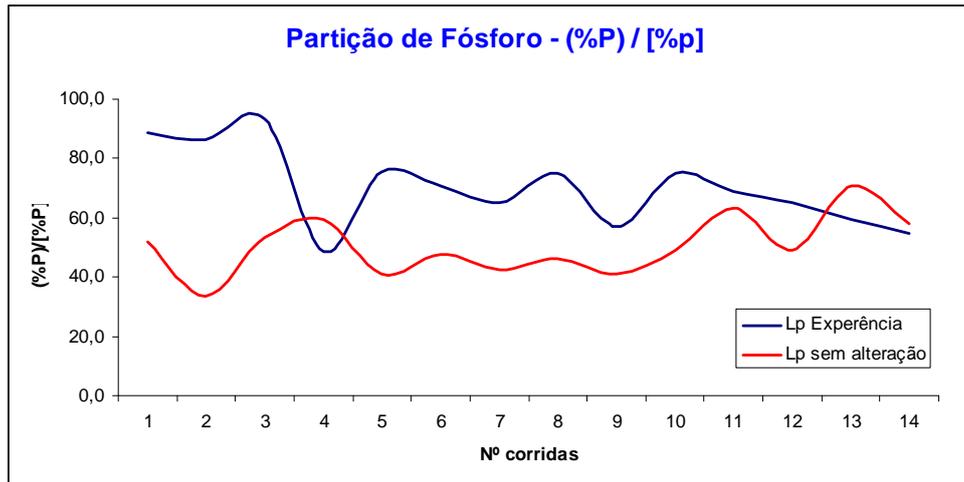
Os resultados da evolução do fósforo desde o gusa até o produto final (placa) das corridas experimentais são apresentados na Figura 1. Como pode ser observado houve uma forte remoção do fósforo na etapa de conversão a oxigênio e uma posterior pequena reversão do mesmo nos processos seguintes.

Comportamento do P durante o processo



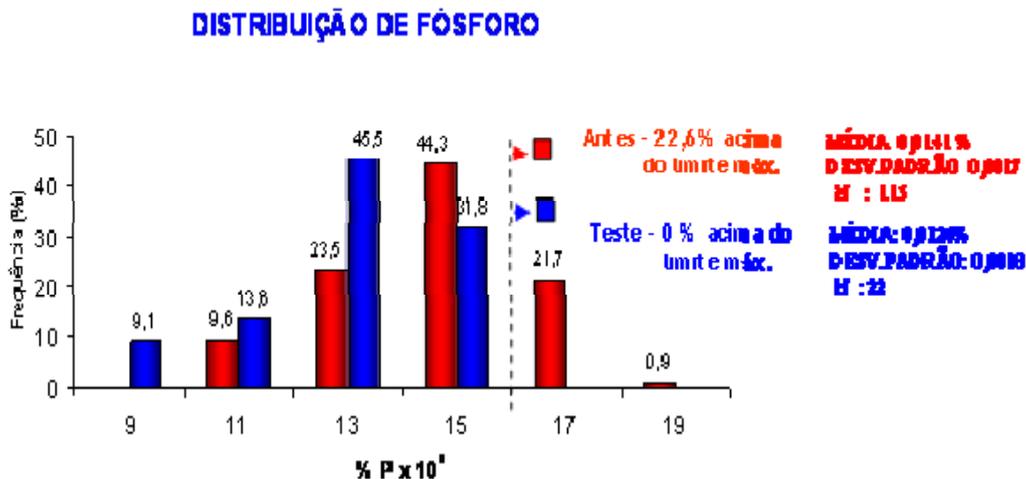
**Figura 1** – Evolução do teor do fósforo nas corridas experimentais desde o gusa até o aço contido no distribuidor das máquinas de lingotamento contínuo.

A eficiência da remoção do fósforo nas corridas experimentais pode ser comparada à das corridas regulares através da Figura 2. De fato, observa-se que em geral os coeficientes de partição das primeiras foram superiores, endossando as ações planejadas para as mesmas, relatadas acima. Isto reforça a consistência dos modelos empíricos para descrever o coeficiente de partição do fósforo, apesar da grande dispersão das suas previsões quando comparados aos dados industriais.



**Figura 2** – Coeficiente de partição de fósforo: (azul) corridas de teste; (vermelho) corridas regulares.

A Figura 3 mostra a distribuição dos valores de fósforo de fim sopro das corridas de teste e as regulares. Como pode ser observado, os resultados das modificações introduzidas no processo foram efetivas para garantir teores menores ou iguais a 0,015% de fósforo no produto final (placa).



**Figura 3** – Teores de fósforo obtidos no produto final (placa): (azul) corridas de teste; (vermelho) corridas regulares.

A despeito dos bons resultados dos testes, as velocidades de desgaste do refratário do convertedor, calculados com base em medições de espessura dos tijolos, foram significativamente maiores, como pode ser observado na Figura 4. Este efeito indesejado se deve a maior oxidação do sistema, ao aumento da adição de fluorita, ambos associadas as temperaturas elevadas de fim de sopro.

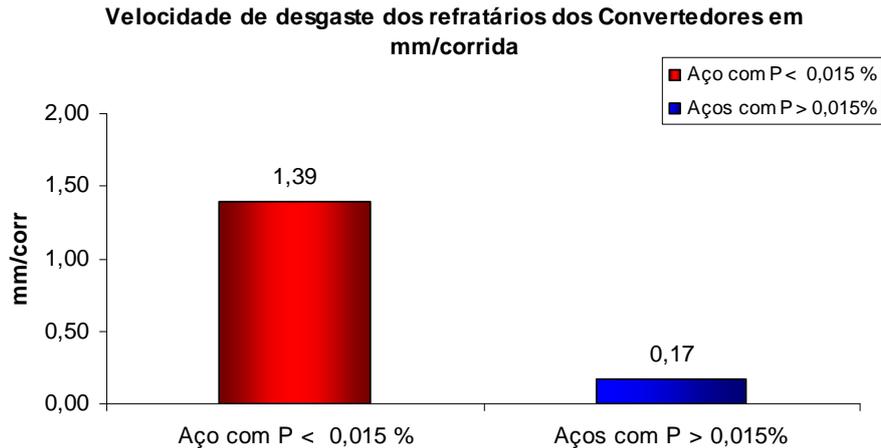


Figura 4 – Velocidade de desgaste dos refratários dos convertedores.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados de desfosforação das corridas de teste foram significativamente superiores às regulares.

As maiores remoções de fósforo das corridas de teste se devem principalmente:

- aumento do nível de oxidação do sistema: as alterações realizadas no processo, como aumento do volume de oxigênio soprado e alterações do padrão de sopro (variação da altura da lança de oxigênio), foram eficientes para este item; e
- maiores adições de fundentes.

O incremento efetuado nas adições de cal e fluorita, foram, também, satisfatórias para obtenção dos resultados esperados.

Este resultado está em consonância com os modelos disponíveis na literatura propostos para descrever o coeficiente de partição de equilíbrio do fósforo, como mostrados neste trabalho.

O efeito colateral do aumento da eficiência da remoção do fósforo foi a elevação da taxa de desgaste do refratário dos convertedores, devido a maior oxidação da escória, da presença de maior quantidade de fluorita, ambos associados as temperaturas elevadas de fim de sopro.

## Agradecimentos

Os autores agradecem todas as pessoas que participaram do processo de desenvolvimento da produção dos aços baixo fósforo na área de refino primário e metalurgia de panela e como também o suporte do laboratório de análises químicas da aciaria da ArcelorMittal Tubarão.

## REFERÊNCIAS

- 1 K. BALAJIVA; A.G. QUARREL, P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., 153 (1946), 115. Apud: Turkdogan, E.T. Assessment of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> activity in Molten Slags, ISIJ International. 2000. Vol.40, No.10 pp 964-970;
- 2 SUITO e R. INOUE. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorisation with MnO-containing BOF slags, ISIJ International. 1995. Vol.35, No.3 pp 258-265;



# 42º Seminário de Aciaria Internacional

**42<sup>nd</sup> Steelmaking Seminar - International**

15 a 18 de maio de 2011 / May 15<sup>th</sup> - 18<sup>th</sup>, 2011



- 3 G.W.HEALEY, A new look at phosphorus distribution, Journal of Iron and Steel Institute, 1970. Vol.208, pp. 664-668;
- 4 TURKDOGAN E.T. Fundamentals of Steelmaking. Publicado por Institute of Materials. Londres 1996. The University Press. Cambridge. UK.