

# TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE LIGAS DE ALTO SILÍCIO E SUAS APLICAÇÕES NA PRODUÇÃO DE FERRO E AÇO<sup>1</sup>

Cezar Cunha Borges<sup>2</sup>  
Luiz Fernando Barbosa Vilaboim<sup>3</sup>  
Paulo Antônio da Silva<sup>4</sup>  
Rogério Acayaba Vieira<sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho focou a tecnologia empregada para produção de ligas de silício. Abordou a tecnologia empregada para a produção de ligas de silício refinadas. Fizeram-se considerações sobre o refino do alumínio e cálcio, a fim de aumentar a eficiência do refino oxidante para melhorar o rendimento de silício. Demais impurezas de liga como enxofre, titânio, fósforo, oxigênio e carbono também foram abordadas. Ao final de um ano de trabalho foi possível melhorar a eficiência do processo de refino, assegurando ligas com baixos teores impurezas, alcançando taxas de remoção de Al e Ca maiores que 80% e 90% respectivamente.

**Palavras-chave:** Ferroligas; Ligas de silício refinadas; Refino oxidante.

## TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF HIGH SILICON ALLOYS AND THEIR USES IN THE IRON AND STEEL INDUSTRY

## Abstract

This work is focused on the technology used for the production of high silicon alloys. In special, the technology used for producing refined high silicon alloys is approached. It is concerned with the increase of efficiency in the removal of aluminum and calcium by oxidative refining. Other impurities as sulphur, phosphorous, oxygen and carbon were also considered. After one year of work, it was possible to improve the efficiency of the refining process, to assure the production of alloys with low percentages of impurities, at removal rates higher than 80 % for Al and 90 % for Ca.

**Key words:** Ferroalloys; Refined silicon alloys; Oxidative refining.

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional, 21 a 24 de maio de 2006, Porto Alegre, RS

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Supervisor de Ferro-Silício da MINASLIGAS.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente de Produção de Silício Metálico da MINASLIGAS.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente de Produção de Ferro-Silício da MINASLIGAS.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, Supervisor de Silício Metálico da MINASLIGAS.

## 1 INTRODUÇÃO

Com a demanda de aços de cada vez maior valor agregado, implicando em níveis de impurezas mais baixos, a siderurgia necessita de matérias-primas mais puras para produzir tal material. As ligas de silício são matérias-primas fundamentais para a elaboração do aço, utilizadas principalmente na aciaria como desoxidantes do aço e como agentes de liga no ferro fundido. A fim de evitar contaminações indesejáveis, é necessário fornecer ao setor siderúrgico ligas de silício com níveis de impurezas cada vez menores, o que implica em um processo de remoção de impurezas eficiente durante o processo de produção de tais ligas.

Instalada em 1980 na cidade de Pirapora - MG, hoje, a MINASLIGAS possui 6 fornos a arco submerso, totalizando uma capacidade instalada de 112,5 MVA, o que permite uma produção anual de até 60.000 t de ferro-silício 75 e 20.000 t de silício metálico, além de microsíllica. Na área industrial a empresa conta com sistemas de pesagem, medição, transporte de matérias-primas e alimentação de fornos totalmente automatizados, garantindo maior precisão e segurança. Já foi iniciado o processo de automatização do controle dos fornos. Para obter o alto controle de qualidade durante todo o processo produtivo, possui instalações laboratoriais com equipamentos de absorção atômica, fluorescência de raios-x e aparelho para determinação de carbono, enxofre e fósforo.

Para assegurar a qualidade de seus produtos e processos, a MINASLIGAS possui a certificação da Norma ISO 9001:2000. A empresa está implementando o sistema de Gestão Ambiental seguindo as Normas ISO 14000. Todos os principais processos internos são controlados utilizando como ferramenta o Sistema de Gestão Empresarial R/3 da Empresa SAP.

A fim de suprir a demanda de ligas de silício refinadas, o corpo técnico da MINASLIGAS instalou e desenvolveu um processo de refino capaz de diminuir e eliminar as principais impurezas prejudiciais aos aços e ferros-fundidos. O processo produtivo da fábrica visa o ferro-silício Standard, ferro-silício refinado, silício metálico refinado e a microsíllica captada nos filtros de manga do sistema de despoeiramento. O ferro-silício refinado é utilizado na fabricação de aços especiais, entre eles o aço ao silício de grão orientado e não orientado, aplicados na fabricação de núcleos de transformadores, geradores de potência e outros equipamentos elétricos. O fluxograma da produção de ligas de silício e microsíllica está ilustrado na Figura 1.

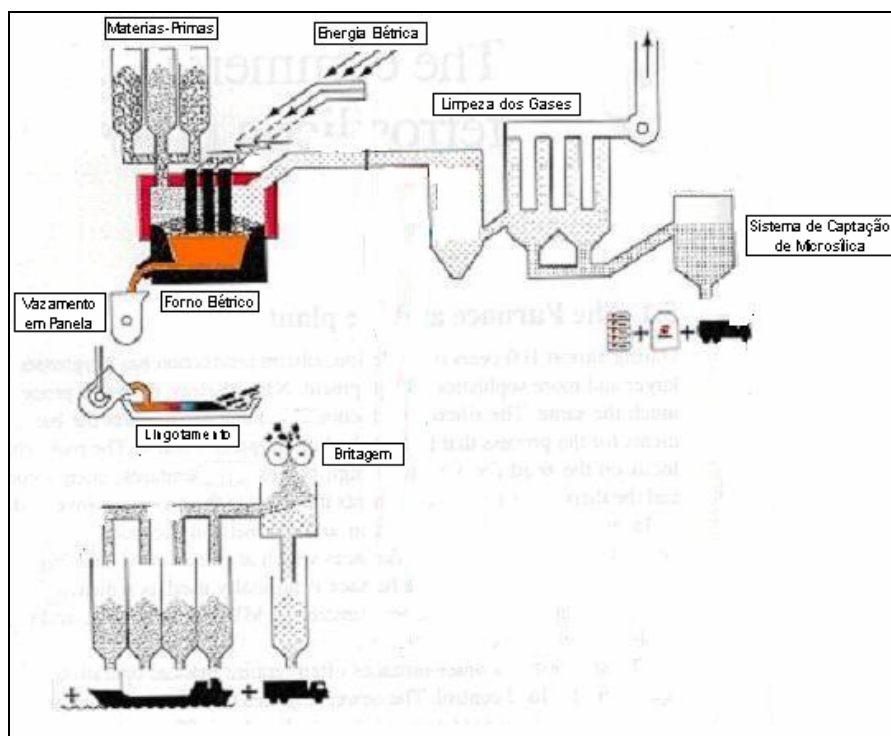


Figura 1. Fluxograma de produção de ligas de silício e microsilica.

O processo de refino citado neste trabalho é baseado na oxidação e escorificação das impurezas. Neste processo são removidos os elementos alumínio e cálcio. Para diminuir os elementos indesejáveis como fósforo, enxofre e titânio, é utilizado controle rigoroso da matéria-prima usada no forno. Para garantir matéria-prima de qualidade, principalmente o redutor usado no processo, a MINASLIGAS utiliza carvão vegetal produzido em reflorestamentos próprios, mantendo um programa de reflorestamento anual, o que assegura ao mesmo tempo uma alta qualidade do carvão utilizado e a preservação da vegetação nativa. Além do mais, o corpo técnico de reflorestamento está desenvolvendo clones de eucalyptus, visando produzir carvão vegetal com características aperfeiçoadas.

## 2 TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO

### 2.1 Processo de Produção

As ligas de silício são produzidas em forno a arco submerso (forno elétrico de redução), a Figura 3 ilustra uma instalação típica de um forno a arco submerso. As matérias-primas básicas para a produção destas ligas, principalmente quartzo, carvão vegetal ou mineral e uma fonte de ferro para o caso do ferro-silício(hematita ou carepa de laminação) são carregadas no topo do forno cilíndrico. Três eletrodos são submersos na carga. Um arco elétrico entre a ponta do eletrodo e a sola do forno fornece a alta temperatura necessária para as reações químicas de formação das ligas. O produto líquido é vazado através de

furos de corridas para uma panela para posterior refino e lingotamento. A reação global de formação do silício está mostrada abaixo:



A reação de formação de silício acontece através de várias outras reações paralelas onde são formados os produtos intermediários SiO gasoso e SiC sólido que são fundamentais no processo de redução do SiO<sub>2</sub>.

A liga de ferro-silício 75(FeSi75), é uma liga de silício (75% em massa), ferro (em torno de 23%) e outras impurezas, com ponto de fusão de cerca de 1330 °C, veja diagrama de fases do sistema Fe-Si ilustrado na Figura 2.

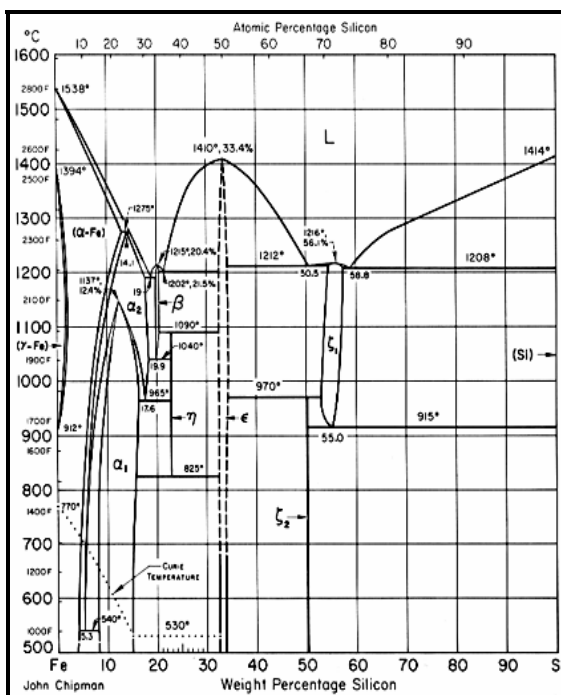


Figura 2. Diagrama de fases para o Si.<sup>(1)</sup>

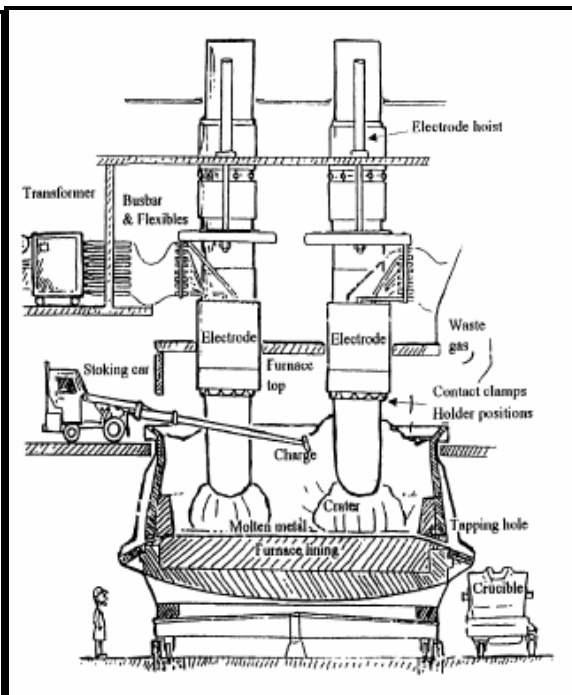


Figura 3. Diagrama esquemático de um sistema Fe-forno a arco submerso.<sup>(2)</sup>

## 2.2 Processo de Refino

Na produção de ligas de silício, há incorporação de impurezas prejudiciais à fabricação do aço; impurezas metálicas como, cálcio, alumínio etc., não metálicas como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Para atender as exigências dos aciaristas, é necessário o pleno domínio das técnicas de refino do FeSi75, fato que depende diretamente do modelamento termodinâmico do processo de refino como um todo e de cada impureza isoladamente.

O FeSi75 vazado é refinado em seu estado líquido, com o objetivo principal de reduzir os teores de Al e Ca, através da oxidação e escorificação dos mesmos. O oxigênio necessário ao refino pode ser introduzido através de ar comprimido com enriquecimento de O<sub>2</sub>, na forma de um agente oxidante como o SiO<sub>2</sub> bem como

por tratamento com escória sintética ou a mistura de ambos. O sopro pelo fundo da panela através de plug poroso é prática comum no refino, tal tipo de sopro permite refino durante vazamento bem como é alcançado um grau de eficiência elevado na agitação da mistura de escória e metal. A Figura 4 mostra um diagrama esquemático do sopro pelo fundo da panela. A insuflação de gás é normalmente combinada com alguma adição de compostos escorificantes que podem agir também como oxidantes.

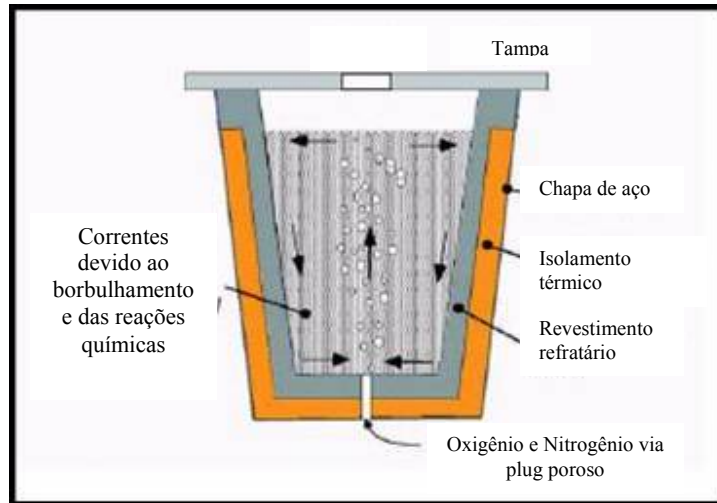


Figura 4. Diagrama esquemático do refino com sopro pelo fundo da panela.

O equilíbrio termodinâmico entre metal e escória é mostrado nas duas equações abaixo:



Os aspectos termodinâmicos nos fornecem o caminho das reações durante o processo de refino, diagramas ternários de iso-concentração das impurezas (Al e Ca) são utilizados para o refino, sendo muito útil para prever o comportamento das impurezas citadas em equilíbrio com escória e metal.

Os únicos elementos que contribuem para formação de escória durante o refino são o alumínio, cálcio e silício. Portanto é fundamental abordar o sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , que tem seu diagrama de fases representado na Figura 5. Observando o diagrama, nota-se que uma escória líquida homogênea pode ser formada ao longo de uma faixa larga de composições, a temperaturas acima de 1550 °C. Porém essa faixa pode tornar-se mais estreita, com a precipitação de pseudo wollastonita (CS), anortita (CAS) e gehlinita ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), se a temperatura for abaixada para 1500 °C.

Algumas características físicas da escória interferem diretamente na cinética do refino. Para entender seu comportamento no processo de refino, é necessário considerar as suas propriedades de viscosidade e densidade, veja nas Figuras 6 e 7. Suas propriedades superficiais ou interfaciais são também de importância. Assim, a termodinâmica e a cinética nos indicarão os parâmetros de controle do

refino, como tempo de sopro, vazão e enriquecimento e composição da escória sintética a ser adicionada.

### 2.2.1 Viscosidade

A variação de viscosidade na faixa líquida do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  é mostrada na Figura 6.

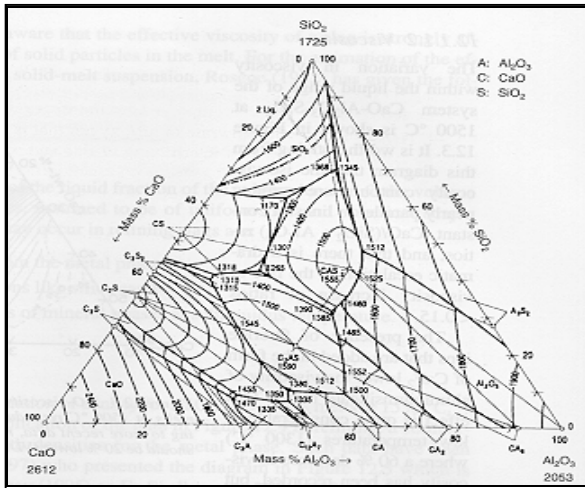


Figura 5. Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>(3)</sup>

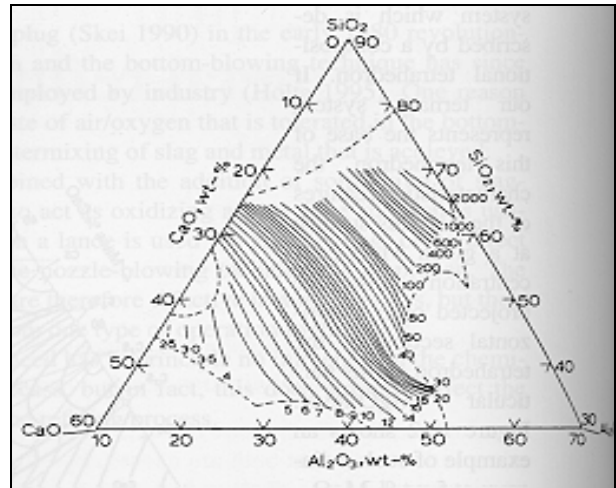


Figura 6. Linhas de iso-viscosidade (Poise) para banhos de  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>(3)</sup>

Analisando a Figura 6, vê-se que a viscosidade varia quase que linearmente com a concentração de CaO. Para banhos silico-aluminosos, a presença de íons Flúor abaixa a viscosidade. Para efeitos práticos, quando a escória encontra-se muito viscosa, é adicionado algum agente fluidificante na escória sintética. A avaliação da viscosidade da escória durante o processo de refino é fundamental, uma vez muito viscosa, ela não participará das reações de redução do banho metálico, diminuindo a eficiência do refino. Com a escória muito fluida, esta dificilmente será removida do banho metálico, pois não haverá interfaces entre o banho metálico e escória.

Para o presente sistema, um aumento de temperatura, de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  para  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , resulta em uma queda de viscosidade de 50% na região rica em CaO.

### 2.2.2 Densidade

A Figura 7 mostra a variação de densidade de banhos  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ .

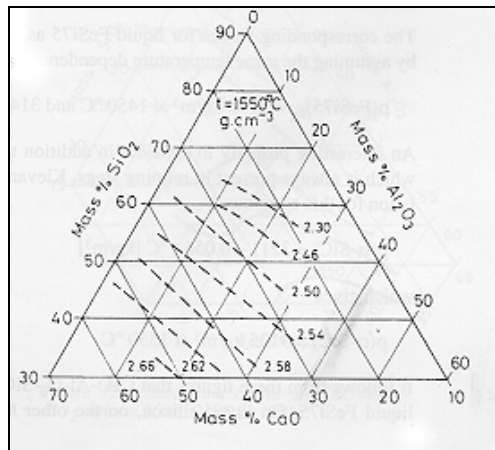


Figura 7. Curvas de iso-densidades para o sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>(3)</sup>

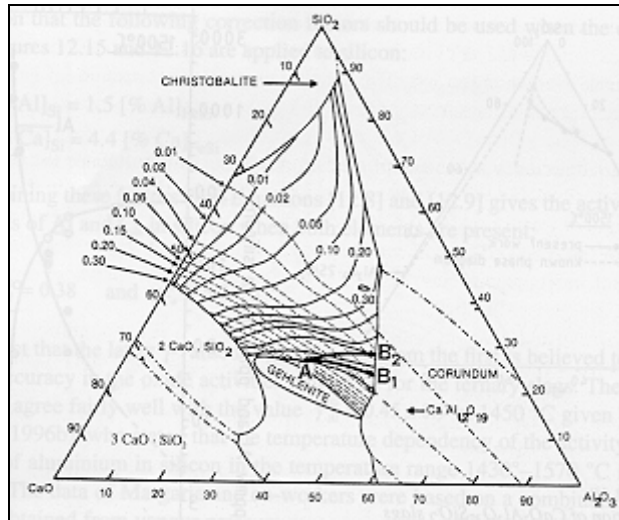
De modo geral, banhos de  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  flutuarão em FeSi75 líquido. Por outro lado, as escórias de densidades iguais ou superiores a  $2500\text{ kg/m}^3$  tenderão a submergir no silício líquido.

### 2.2.3 Propriedades interfaciais

A velocidade do refino depende diretamente das propriedades interfaciais. Apesar de serem de natureza termodinâmica, exercem uma influência decisiva na cinética das reações, na nucleação e formação de partículas sólidas ou de gotas líquidas em escórias fundidas. Para o refino, a propriedade superficial que afetará a cinética da reação é a energia superficial.

### 2.2.4 Distribuição de impurezas no equilíbrio

Com base nas atividades dos óxidos formados da escória bem como coeficientes de atividade calculados experimentalmente, foram obtidas curvas de iso-concentração para refino de Al e Ca na produção de ferro-silício, ilustradas na Figura 8. O operador do forno de posse destas curvas de iso-concentração e com a análise química da liga ainda não refinada, tem condições de prever os parâmetros de refino para produzir uma liga com teores de Al e Ca pré-determinados. A utilização de escória sintética ou não é determinada pelas curvas de iso-concentração, bem como o tempo de refino, vazão dos gases, teor de  $\text{O}_2$  no sopro, etc.



**Figura 8.** Curvas de iso-concentração para Al (linhas cheias) e para Ca (tracejadas), no FeSi75, a 1550 °C, A trajetória A-B<sub>1</sub> representa a mudança de composição da escória produzida, quando uma liga contendo 1,5% Al e 0,5% Ca reage até o equilíbrio com o oxigênio, ficando inativa a escória do topo. A trajetória A-B<sub>2</sub> representa os mesmos dados, para uma escória de topo ativa.<sup>(3)</sup>

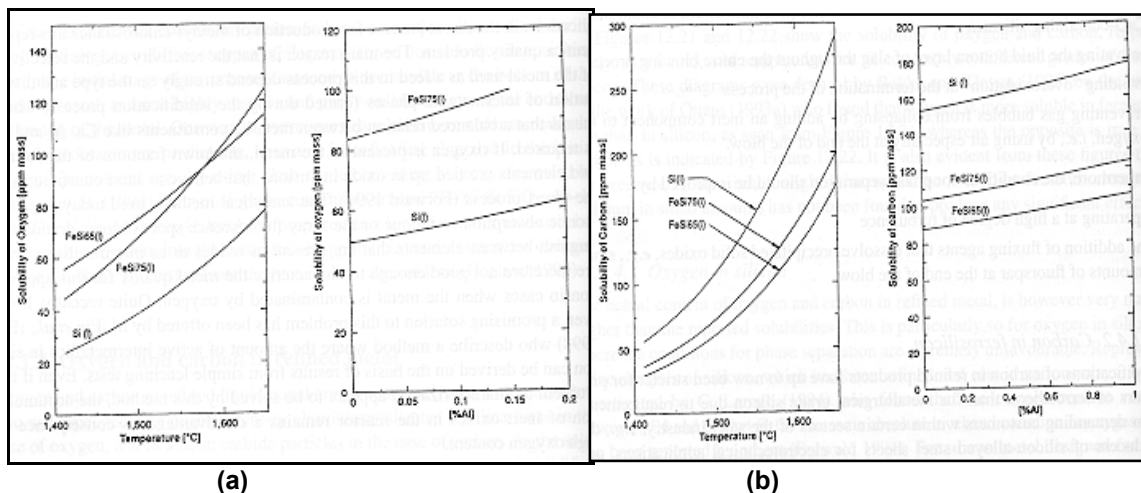
## 2.3 Impurezas na Liga Refinada

Alguns elementos não podem ser oxidados através do refino oxidante. Porém, é necessário que o operador do forno conheça os limites de solubilidade desses elementos, bem como suas origens. Alguns desses elementos são deletérios para a produção de aços, ligas e ferros-fundidos.

### 2.3.1 Oxigênio e carbono

Os teores de oxigênio e carbono no ferro-silício refinado são determinados pelas suas solubilidades no metal líquido à temperatura ambiente. Isto porque o oxigênio e o carbono aparecem principalmente, na forma de inclusão de óxidos e carbonetos no metal sólido, respectivamente. A Figura 9 mostra a solubilidade do oxigênio e do carbono, respectivamente, em função da temperatura, para ligas de silício. Essas figuras evidenciam que a presença de alumínio contribui para aumentar ligeiramente a solubilidade de ambos os elementos. Verificou-se que o cálcio, em pequenas quantidades, não produz qualquer efeito significativo.





**Figura 9. (a)** Solubilidade de oxigênio e carbono **(b)** em ligas de silício e o efeito da presença de alumínio, a 1550 °C. <sup>(3)</sup>

### 2.3.2 Enxofre, fósforo e titânio

Os teores de enxofre e fósforo na liga estão vinculados ao tipo e características de redutor utilizado, principalmente seu teor de cinzas. Os teores de titânio na liga podem ser controlados com a utilização de quartzo com baixo teor de titânio, e também realizando uma lavagem adequada do quartzo. Adiante serão mostrados valores típicos desses elementos na liga.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar a eficiência do refino do FeSi75, calculou-se a taxa de remoção de Al e de Ca, através da composição análise química da liga vazada do forno e da composição química da liga refinada em panela. As outras impurezas S, Ti e P não são possíveis de serem removidas no refino oxidante, veja os resultados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Avaliação da Eficiência do Refino Oxidante de Al e Ca no FeSi75, bem como valores típicos de outras impurezas importantes, ano 2005.

Mês	Taxa de remoção (%)		Outras impurezas (ppm)		
	Al	Ca	S	Ti	P
Jan	84,8	93,3	10	190	140
Fev	82,2	93,6	15	190	180
Mar	80,9	90,6	16	180	110
Abr	81,4	90,9	11	170	90
Mai	82,3	91,9	12	200	190
Jun	83,9	93,8	10	180	140
Jul	86,5	93,3	13	160	120
Ago	83,1	92,5	11	150	150
<b>Média</b>	<b>83,1</b>	<b>92,5</b>	<b>12</b>	<b>178</b>	<b>140</b>

Através da tabela anterior, percebe-se que uma maior taxa de remoção é alcançada para o Ca do que para o Al. Isso é devido principalmente pela maior afinidade do Ca com o oxigênio. Uma das causas da menor taxa de remoção do Al é sua dificuldade de difundir para a escória, ou seja, baixo coeficiente de difusão, principalmente em escórias de viscosidades altas. Tem-se verificado que maiores taxas de remoção do Al (> 80%) somente são alcançadas através de adição de fundentes adequadas para diminuição da viscosidade. Já as impurezas S, Ti e P são controladas através do uso de matérias-primas de maior pureza.

## 5 CONCLUSÃO

O trabalho realizado permitiu identificar e conhecer as técnicas para determinação dos parâmetros de refino para produção de FeSi75 refinado. Verificou-se uma alta eficiência de remoção para as impurezas estudadas, que são prejudiciais na obtenção do aço. A determinação e conhecimento das propriedades físico-químicas das escórias como densidade, viscosidade, propriedades interfaciais e propriedades termodinâmicas exercem papel fundamental no controle do refino. Os outros elementos não refináveis no processo oxidante são monitorados e controlados através de rigoroso controle de entrada das matérias-primas, estando sob condição controlada.

## REFÊRENCIAS

- 1 LÚCIO, A., MINES, C.R.C., CASTRO, L.F.A. FIGUEIRA, R.M., SAMPAIO, R.S., SILVEIRA, R.C. **Metalurgia dos Ferroligas**: volume I e II. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.1980.
- 2 HAUKSDOTTIR, A.S, GESTSSON, A., VESTEINSON, A. Submerged-arc ferrosilicon simulator. **Control Engineering Practice**. 6, p. 1035-1042. 1998.
- 3 SCHEI, A.; TUSET, J.K.; TVEIT, H. **Production of high silicion alloys**: Norwegian University of Science and Technology. Trondheim: Tapir, 1998 363p.