



RESULTADOS INDUSTRIAIS DE DISSOLUÇÃO DE FERRONIÓBIO EM AÇO LÍQUIDO¹

Marcelo Carboneri Carboni²

Daniel Palos Fridman³

Edmundo Burgos Cruz⁴

Rogério Contato Guimarães⁵

Marcos Alexandre Stuart Nogueira⁶

Resumo

A cinética de dissolução de ferroligas no processo de aciaria é fundamental não apenas para reduzir os custos de processamento bem como para obter elevados níveis de rendimentos das adições, garantindo a qualidade do aço. O nióbio, tradicional elemento microligante é adicionado normalmente em teores inferiores a 0,10% e, apesar de ter um fácil processo de adição, deve ter um bom controle desse processo quanto a temperaturas e tempo. Estudos anteriores realizados em escala de laboratório demonstraram que a cinética de dissolução do ferronióbio em aço líquido em temperaturas acima de 1.510°C é controlada pela transferência de calor do aço para a partícula, devido à fusão das fases eutéticas presentes. O presente trabalho tem objetivo de validar estes resultados em escala industrial bem como de avaliar a cinética de adição de ferronióbio bitolado e na forma de briquetes. As ferroligas foram adicionadas em forno indução de laboratório e em uma panela industrial de aço líquido. O perfil de teor de nióbio ao longo do tempo foi obtido no intervalo de 1 minuto a 10 minutos após a adição. Os resultados de laboratório e industriais mostraram total coerência, verificando-se maior velocidade de dissolução do material quando adicionado na forma de briquetes.

Palavras-chave: Cinética de dissolução, ferroligas, ferronióbio

INDUSTRIAL RESULTS FOR FERRONIUM DISSOLUTION IN LIQUID STEEL

Abstract

Dissolution kinetics of ferroalloys in steelmaking process is essential not only to reduce processing costs but to achieve high levels of yield of the additions, ensuring the quality of steel. Niobium, traditional microalloying element is added in amounts usually not more than 0.10% and, despite having an easy addition process, should have a good control of the process temperature and time. Earlier studies on a laboratory scale have shown that the kinetics of dissolution of ferroniobium in liquid steel at temperatures above 1,510°C is controlled by heat transfer to the particles, due to melting of the eutectic phases present. This study aimed to validate these results on an industrial scale and to evaluate the kinetics of ferroniobium addition both in lumps and in briquettes. The alloys were added in a laboratory induction furnace and in an industrial steelmaking ladle. The niobium content profile over time was recorded in the range of 1 minute to 10 minutes after the addition. The results of laboratory and industrial heats showed total consistency checking a higher rate of dissolution of the material when added in the form of briquettes.

Key words: Dissolution kinetics; Ferroalloys; Ferroniobium.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestre em Engenharia Metalúrgica, Gerente de Desenvolvimento de Tecnologia da CBMM.

³ Engenheiro Metalurgista, Engenheiro de Desenvolvimento da CBMM.

⁴ Doutor em Engenharia Metalúrgica, Coordenador de Processos Metalúrgicos da CBMM.

⁵ Doutor em Engenharia de Minas, Superintendente de Processos e Sistemas de Gestão da CBMM.

⁶ Mestre em Engenharia Metalúrgica, Diretor Técnico da CBMM.



1 INTRODUÇÃO

No processo de produção de aço, o controle da adição de ferroligas é de fundamental importância, considerando-se o momento de adição, o mecanismo e velocidade de dissolução, o ponto de fusão, a volatilidade e a afinidade por oxigênio de cada ferroliga utilizado.⁽¹⁾ Diversas formas de adição de ferroligas podem ser empregadas, como adição de material a granel, injeção profunda impelida por gases de arraste ou injeção de arames contendo ferroligas em seu interior. Dentre todas as formas possíveis, a mais utilizada é a adição de material a granel em panela, seja na forma de material de granulometria controlada em na forma de finos aglomerados, como, por exemplo, em briquetes.⁽¹⁾ Esta forma de adição é a mais simples e barata e permite, com os devidos cuidados, a obtenção de resultados reprodutivos e controlados, com alto rendimento do material contido.⁽²⁾

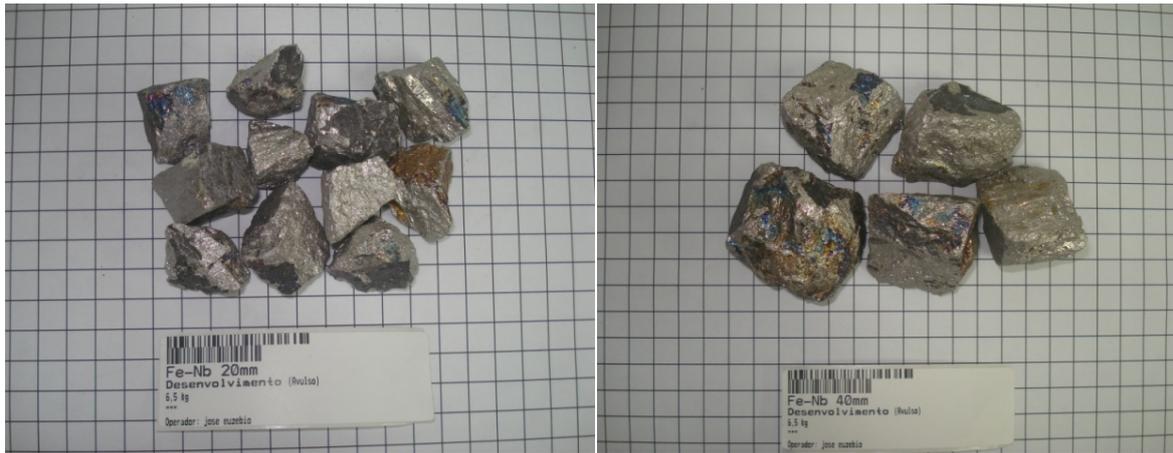
A mistura e homogeneização do aço líquido são feitas usualmente pela agitação do banho com injeção de gases ou pela utilização de agitação eletromagnética. Apesar desta última opção minimizar a ocorrência de zonas de baixo fluxo na panela, sua implementação é muito cara, portanto a prática mais usual é o borbulhamento com gases inertes. O fluxo desses gases tem grande influência no processo de dissolução de ferroligas, sendo importante avaliar os fatores relativos à difusão e à convecção turbulenta dentro da panela.⁽³⁾

A dissolução de ferroligas em aço líquido é usualmente dividida em dois períodos principais: formação de casca de aço sólido (*steel shell period* – SSP) e a dissolução livre da partícula (*free dissolution period* – FDP).⁽³⁾ No caso de ferroligas de ponto de fusão abaixo das temperaturas usuais de aciaria, o FDP tem influencia muito pequena no tempo total de dissolução, sendo o SSP a etapa controladora da dissolução. O SSP é controlado pela transferência de calor do aço para a partícula.⁽²⁾ Em Cruz *et. al.*⁽⁴⁾ foram apresentados resultados experimentais que evidenciaram a rápida dissolução em escala laboratorial de ferronióbio bitulado em aço líquido. Fora evidenciado também por análise térmica que o ferronióbio funde completamente há 1.530°C-1.575°C,⁽⁴⁻⁶⁾ ficando completamente liquefeito à temperatura usual de refino secundário de aços baixo carbono que pode ser considerada da ordem de 1.600°C. O objetivo deste trabalho é validar os resultados de laboratório com resultados em escala industrial, avaliando a cinética de dissolução de ferronióbio em aço líquido por meio de comparação dos resultados em materiais com granulometria entre 20 mm e 40 mm e na forma de briquetes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados lotes de ferronióbio padrão denominados como Standard Grade (FeNb STD) com tamanhos de partículas ou diâmetros equivalentes de 20 mm a 40 mm (Figura 1), e na forma de briquetes (Figura 2), para ensaios laboratoriais. Os briquetes possuem teor de nióbio equivalente a uma esfera de 40 mm de diâmetro do ferronióbio *standard*. Para os testes industriais, foram utilizados lotes de ferronióbio standard com distribuições granulométricas de 5 mm a 15 mm e de 15 mm a 30 mm, bem como um lote de briquetes da mesma natureza que os empregados no experimento de bancada. Suas composições químicas e demais características são apresentadas na Tabela 1.



(a)

(b)

Figura 1. Ferronióbio Standard Grade na forma de material de granulometria controlada com (a) 20 mm; e (b) 40 mm.



Figura 2. Briquetes de ferronióbio padrão.

Tabela 1. Composição química dos materiais utilizados e suas principais características

Elementos (% massa)	FeNb STD			
	Bitolado (teste de bancada)	Briquete	Bitolado Industrial 1	Bitolado Industrial 2
Al	0,98	1,23	1,33	0,64
C	0,122	0,173	0,114	0,091
Fe	Balanceado	Balanceado	Balanceado	Balanceado
Nb	66,3	64,7	65,1	65,4
P	0,229	0,145	0,142	0,106
S	0,012	0,036	0,013	0,014
Si	1,44	1,73	1,47	1,22
Ta	0,08	0,097	0,101	0,073
Granulometria	20 mm, 30 mm ou 40 mm	-	5 mm – 15 mm	15 mm – 30 mm

2.2 Testes Laboratoriais

Os testes de dissolução do ferronióbio standard em escala de laboratório foram realizados em forno de indução revestido com MgO, com banhos de 35 kg de aço líquido do tipo AISI 1010, protegidos com fluxo de argônio de 15 NI/min. Em cada um



dos ensaios foram adicionados cerca de 545 g de ferronióbio de granulometria controlada ou 550 g de ferronióbio briquetado, suficientes para atingir um teor de aproximadamente 1% de nióbio no aço líquido após dissolução total das partículas. Nestes ensaios foram adotados três níveis de temperaturas: 1.560°C, 1.600°C e 1.640°C. A variação de temperatura em torno do valor desejado foi de +/- 20°C para cada uma das faixas de temperatura definidas previamente.

A Tabela 2 mostra a estimativa do número de partículas correspondente a cada adição de ferronióbio de granulometria controlada em função do tamanho de partícula ou diâmetro equivalente, considerando-se as partículas como esféricas para estimativa. Nos testes de adição de briquetes foram adicionadas três unidades devido ao peso equivalente.

Tabela 2. Estimativa do número de partículas para cada faixa de tamanho do ferronióbio adicionado, visando dissolver 1% nióbio no banho de aço

Massa de FeNb Padrão	Número de partículas estimado	Volume de cada partícula	Diâmetro equivalente em função do número de partículas
(g)	(#)	(cm ³)	(mm)
543	2	32,71	40
	5	13,08	30
	16	4,09	20

Os testes de dissolução foram realizados por simples adição das partículas sobre o banho líquido, previamente aquecido até a temperatura desejada e desoxidado com Al em quantidade suficiente atingir um teor de oxigênio inferior a 50 ppm, de modo a evitar a oxidação do nióbio. A evolução da dissolução do ferronióbio no banho foi monitorada através da análise química do teor de nióbio em amostras de metal líquido, que foram retiradas por sucção em tubos de quartzo de 8 mm de diâmetro interno em tempos pré-estabelecidos.

2.3 Testes Industriais

Os ensaios de dissolução em escala industrial foram realizados em forno elétrico de produção de aços de construção mecânica com cargas de aproximadamente 70 toneladas. O ferronióbio standard foi adicionado objetivando a obtenção de teores aproximados de nióbio em torno de 0,016%. Para tanto, três testes foram realizadas através da adição de ferronióbio com distribuição granulométrica entre 5 mm e 15 mm, entre 15 mm e 30 mm e ferronióbio briquetado.

Após fusão em forno elétrico a arco, o aço líquido foi vazado em uma panela, sendo inicialmente desoxidado com manganês e silício. Com a chegada à estação de refino secundário, o banho recebeu nova desoxidação por se tratar de aço acalmado ao alumínio. Após etapa de reaquecimento, adição de escória sintética e homogeneização de temperatura, iniciam-se as adições dos demais ferroligas, entre elas o ferronióbio. Nesta etapa do processo o aço contém teores de oxigênio ativo inferiores a 20 ppm, o que garante excelente rendimento do nióbio, eliminando-se a possibilidade de perdas por oxidação.

As adições foram feitas a temperatura de processamento de 1.570°C, com posterior tratamento sob vácuo, à temperatura inicial aproximada de 1.590°C. Após amostragens ao longo das corridas, a temperatura foi ajustada de acordo com o padrão de lingotamento deste aço.



3 RESULTADOS

3.1 Resultados dos Testes de Laboratório

Os resultados em termos da evolução do teor de Nióbio no aço líquido ao longo do tempo de tratamento estão apresentados nas Figuras de 3 a 5. O início dos testes de dissolução foi considerado como sendo o instante em que foi realizada a adição do ferronióbio.

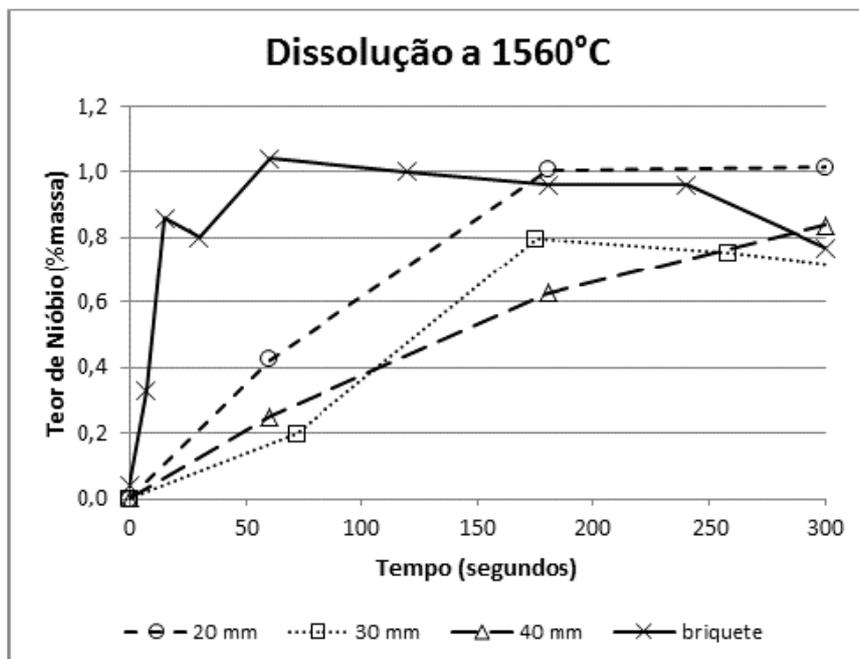


Figura 3. Variação do teor de nióbio do banho de aço em função do tempo para ensaios realizados com material de 20 mm, 30 mm e 40 mm e com briquetes na temperatura de 1.560°C.

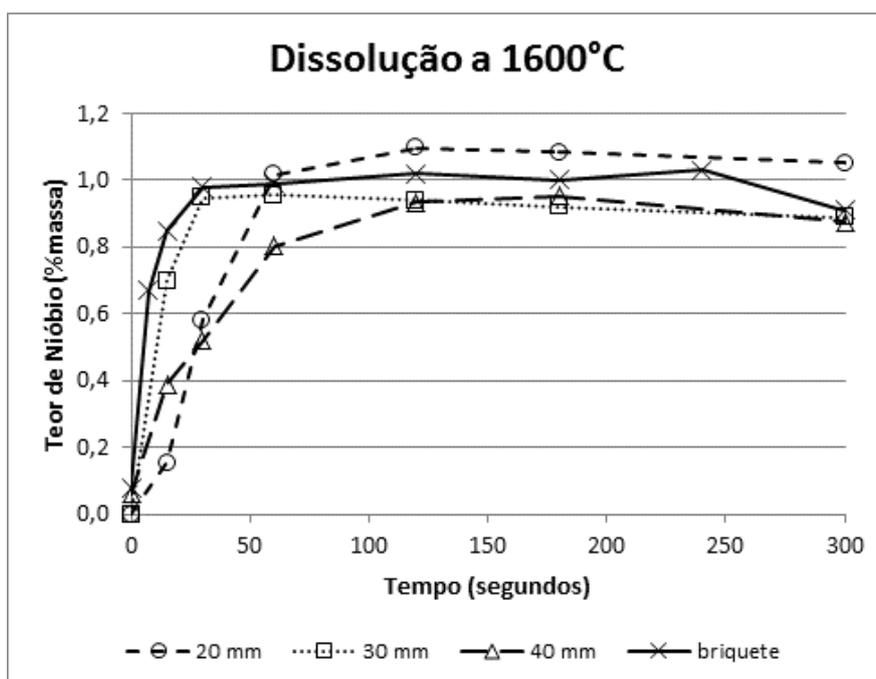


Figura 4. Variação do teor de nióbio do banho de aço em função do tempo para ensaios realizados com material de 20 mm, 30 mm e 40 mm e com briquetes na temperatura de 1.600°C.

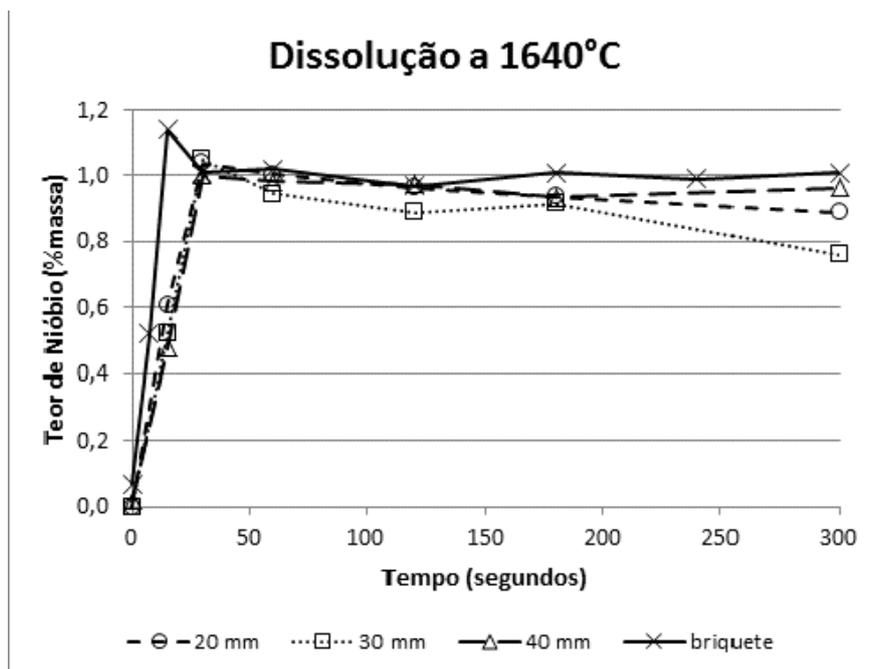


Figura 5. Variação do teor de nióbio do banho de aço em função do tempo para ensaios realizados com material de 20 mm, 30 mm e 40 mm e com briquetes na temperatura de 1.640°C.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar o que segue:

- os briquetes de finos de ferronióbio standard apresentaram uma velocidade de dissolução superior ao do material de granulometria controlada para todas as temperaturas e granulometrias;
- a diferença da velocidade de dissolução entre os briquetes e o material de granulometria controlada foi mais acentuada nas menores temperaturas adotadas;
- no caso do material de granulometria controlada, a velocidade de dissolução aumentou com a diminuição do tamanho médio das partículas conforme tinha sido observado em trabalhos anteriores;⁽⁴⁾
- a dissolução total tanto dos briquetes quanto do material de granulometria controlada ocorreu em menos de 1 minuto na maior temperatura de ensaio (1.640°C) e em menos de 2 minutos na temperatura de 1.600°C.

Verifica-se um aumento da velocidade de dissolução com o aumento da temperatura do banho para todos os materiais testados, mas esse efeito é muito mais pronunciado para os materiais na forma de partículas sólidas do que nos briquetes. Observa-se também que os briquetes apresentaram velocidade de dissolução superior ao do material de granulometria controlada, para o qual a velocidade de dissolução aumenta com a diminuição da granulometria. Este o efeito é mais pronunciado a 1.560°C e pouco perceptível a 1.640°C, no qual todas as cargas adicionadas apresentaram cinéticas de dissolução semelhantes.

3.2 Resultados dos Testes Industriais

Os resultados das análises químicas quanto à evolução do teor de nióbio ao longo do tempo estão apresentadas na Figura 6. Da mesma forma que nos testes laboratoriais, o início da dissolução foi considerado como sendo o instante em que foi realizada a adição do ferronióbio.

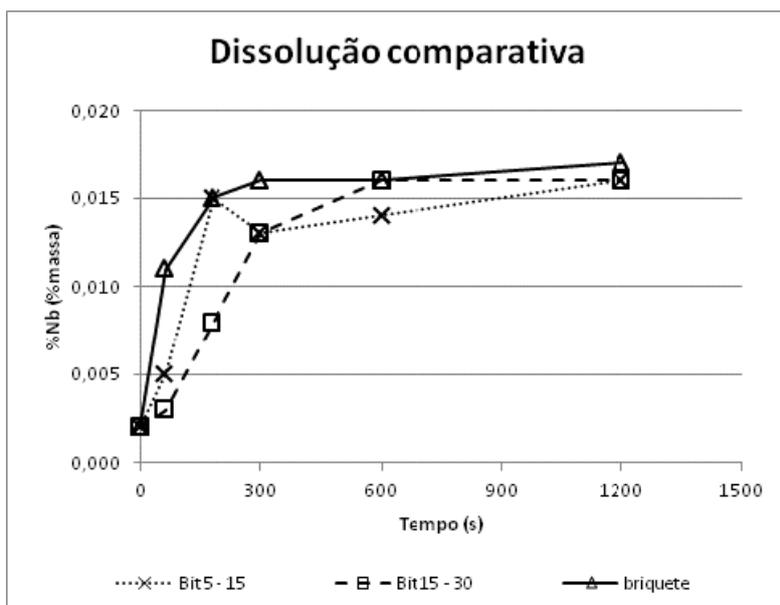


Figura 6. Variação do teor de nióbio do banho de aço em função do tempo para ensaios realizados com material bitolado de 5 mm-15 mm e de 15 mm-30 mm e com briquetes.

Os resultados de escala industrial também permitiram mostrar que a velocidade de dissolução dos briquetes foi maior que a velocidade de dissolução do material bitolado de menor granulometria equivalente. No caso da dissolução dos briquetes o teor objetivado de nióbio no banho metálico foi atingido em menos de 5 minutos, apresentando o melhor desempenho dentre os materiais avaliados.

Os rendimentos obtidos nos testes de dissolução de ferronióbio standard foram de 99%, 98% e 100% para os lotes de briquetes, de material de granulometria de 15 mm a 30 mm e de material de granulometria de 5 mm a 15 mm, respectivamente. Estes rendimentos serão considerados equivalentes nesse trabalho, uma vez que são muito próximos.

Verifica-se também que o material com distribuição de granulométrica de 5 mm a 15 mm apresentou tempo inicial de incorporação inferior ao material com granulometria de 15 mm a 30 mm, seguido de uma sobreposição das curvas a partir de 300 segundos.

4 DISCUSSÃO

Nas experiências efetuadas em laboratório, a velocidade de dissolução dos briquetes foi relativamente superior nos ensaios a 1.560°C e pouco diferenciada às temperaturas de 1.600°C e 1.640°C, pois o maior aporte térmico minimiza o tempo de fusão das fases eutéticas e a consequente fragmentação do ferronióbio bitolado em partículas menores, conforme verificado em trabalho anterior.⁽⁴⁾ Com essa quebra das partículas nas temperaturas maiores, a relevância da geometria inicial ficou reduzida, aproximando as curvas de cinética de dissolução.

Os resultados obtidos nos ensaios de laboratório foram reproduzidos nas corridas industriais, ocorrendo melhor incorporação ao banho dos materiais que apresentavam partículas mais finas, que neste caso foram os briquetes e o material com granulometria de 5 mm a 15 mm. No caso da corrida industrial, após a rápida incorporação do material de granulometria de 5 mm a 15 mm em relação ao de 15 mm a 30 mm, houve um declínio da velocidade de incorporação que ficou inferior ao valor medido de 600 segundos para o material de 15 mm a 30 mm. Conforme



verificado em trabalhos anteriores,⁽⁴⁻⁶⁾ a dissolução das partículas é controlada por transporte térmico, tornando as dimensões das partículas o fator de controle para a própria fragmentação por fusão da zona eutética (1.510°C) e da posterior fusão da fase constituinte da matriz (1.530°C-1.575°C), tornando assim o efeito da granulometria inicial menos impactante. É importante considerar que a geometria usual do material bitolado é lamelar e que o processo de peneiramento tradicional permite que uma pequena fração de um dado lote esteja além dos limites da distribuição granulométrica objetivada.

Outra hipótese para explicar esta variação aparentemente inesperada na cinética de dissolução é considerar que as 70 t de aço líquido da panela não necessariamente estão homogêneas durante a amostragem realizada para tempos mais curtos.⁽³⁾ Este fato poderia potencializar o efeito da cinética mais acelerada de dissolução para partículas de menores dimensões, uma vez que estas se dissolveriam na região superior da panela (onde é feita a amostragem) e as partículas de maiores dimensões decantariam para a região inferior da panela, vindo a aparecer somente após homogeneização completa do banho.

Nos briquetes todas as partículas de ferronióbio são finas (< 2 mm), o que torna o efeito dessa fusão da zona eutética o agente de menor influência desde o início do processo e, considerando o fato de que os ligantes empregados apresentam baixo ponto de fusão e se desintegram ao primeiro contato com o aço, as partículas ficam facilmente expostas ao banho metálico. Assim, a dimensão efetiva a ser considerada passa a ser menor do que 2 mm tornando tanto o transporte térmico⁽⁴⁻⁶⁾ quanto a fase de dissolução livre^(1,3) da partícula muito mais rápidos do que para o material de granulometria controlada (5 mm a 15 mm e 15 mm a 30 mm).

Com base nos testes laboratoriais, foi interpretado que o material mais fino contido no lote de 5 mm a 15 mm foi dissolvido primeiro, deixando o material mais grosseiro no líquido com velocidade de dissolução semelhante ao do lote de 15 mm a 30 mm.

Nas corridas industriais, os rendimentos obtidos com as adições de material de granulometria controlada e de briquetes foram os mesmos, indicando que as diferentes formas afetaram apenas o início da dissolução e não geraram perdas ou fatores que diferenciem sua incorporação no banho metálico da panela de aciaria. Este fator é indicativo de que os briquetes mantiveram-se íntegros durante sua passagem pela escória, evitando perda de Nióbio por aprisionamento de partículas muito finas na escória.⁽²⁾

5 CONCLUSÕES

Os resultados de cinética de dissolução de ferronióbio obtido em corridas industriais são coerentes com os resultados obtidos em escala de laboratório, validando o modelo cinético proposto no qual a etapa limitante do processo é a transferência de calor dentro da partícula.

O ferronióbio na forma de briquetes apresentou maiores velocidades de dissolução do que em material de granulometria controlada uma vez que é constituído de um aglomerado de partículas de menores dimensões (> 2 mm). Desde o início da sua adição no banho, estas partículas foram facilmente expostas ao mesmo, pois os ligantes que compõem os briquetes se desintegraram ao primeiro contato com o banho líquido.

A velocidade superior de dissolução dos briquetes em relação aos fragmentos de material bitolado foi mais impactante à medida que a temperatura de processamento do aço líquido foi aproximada do ponto de fusão das fases eutéticas do ferronióbio.



Nas corridas industriais, o ferronióbio de faixa granulométrica menor apresentou velocidade maior de dissolução no início da adição com relação ao material de faixa granulométrica superior, e velocidade similar após o fim da incorporação do material fino que diferenciava os dois lotes a princípio.

Nas corridas industriais, os rendimentos obtidos foram iguais independentemente da forma do ferronióbio adicionado, revelando que a forma do ferronióbio adicionado teve maior impacto no início da adição. Este resultado também atesta que a integridade dos briquetes foi mantida até o contato efetivo com o aço líquido, evitando perdas por aprisionamento de finos na escória.

REFERÊNCIAS

- 1 CRUZ, E B; FRIDMAN, D P; CARBONI, M C; NOGUEIRA, M A S; CAVALLANTE, F L. *Dissolution of FeNb in Liquid Steel and Best Practices to Increase Niobium Recovery During Ladle Refining*. In: **4th Baosteel Biennial Academic Conference**, 2010, Pequim, China, Baosteel: 2010. p. B34 – B39
- 2 ZELAYA-BEJARANO, J M; GAMA, S; RIBEIRO, C A; EFFENBERG, G. *The iron – niobium phase diagram*, **Zeitschrift für Metallkunde**, vol. 84, n. 3, p. 160 – 164, 1993.
- 3 CRUZ, E B; FRIDMAN, D P; GUIMARÃES, R C; NOGUEIRA, M A S; CAVALLANTE, F L. *Dissolution of ferroniobium in liquid steel and best addition practices*. In: **41^o Seminário de Aciaria – Internacional**, 2010, Resende. São Paulo: ABM, 2010. p. 188 – 200
- 4 DIPPENAAR, R. *Emerging Steel and Specialty Steel Grades and Production Technologies – Impacts on the Selection and Use of Ferroalloys*. In: **Tenth International Ferroalloys Congress INFACON X: ‘Transformation through Technology’**, 2004, Cape Town, África do Sul: Document Transformation Technologies, 2004, p. 741 – 756
- 5 PANDELAERS, L. *Alloy dissolution in liquid iron: classes and concepts*. In: _____. **Ferro-alloy dissolution in liquid steel - A laboratory and modeling study**. Tese de Doutorado. Katholieke Universiteit Leuven – Faculteit Ingenieurswetenschappen, Leuven, Bélgica, 2011, p. 5 - 31
- 6 [6] KAJIOKA, H. *Niobium in Steelmaking Process*. In: TAKESHI, H; HASIMOTO, S; IMAGUMBAI, M (Ed.). **Niobium – How to use Niobium for Improvement of Steel Properties**. São Paulo: CBMM, 2005, p. 1 - 28