

## Cloração da liga Ferro-Nióbio.

Francisco Anastácio de Oliveira Neto(1)  
Eduardo de Albuquerque Brocchi(2)

### Resumo

Foram realizados ensaios de cloração com a liga Ferro-Nióbio tendo em vista analisar o efeito de variáveis relevantes do processo (temperatura e granulometria), sobre a velocidade de gaseificação do nióbio contido. Os resultados indicaram que altas conversões são obtidas nas temperaturas estudadas (500,600 e 700°C). Os ensaios realizados nas temperaturas mais elevadas, onde tem-se altas velocidades de reação química, apresentaram uma queda nas conversões obtidas com o decréscimo da porosidade da amostra. Para ensaios a 500°C, os valores mais elevados de conversões mostraram-se associados a um balanço otimizado entre a superfície específica e a porosidade.

### Abstract

Chlorination experiments of ferro-niobium was carried out in order to study the effects of some of the process important variables, such as temperature and granulometry, on the kinetics of the niobium gasification. The results indicated that high conversion can be obtained in the temperature range tested ( 500, 600 and 700°C). It was also noted that at the highest temperatures (600 and 700°C) the rate tend to diminish for decreasing porosity. For experiments at 500°C the maximal conversion obtained seems to be related to a optimum balance between specific area and porosity.

- 1- Engenheiro Metalúrgico, aluno do Programa de Mestrado do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ.
- 2- Engenheiro Metalúrgico, M. Sc., Ph.D., Professor Assistente do Departartamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ

## 1 - Introdução

O contínuo desenvolvimento científico vem permitindo que compostos especiais de nióbio tenham aplicações em setores de avançada tecnologia, constituindo-se em uma nova fonte de demanda de nióbio<sup>1</sup>. O método de cloração pode contribuir para o desenvolvimento destes setores, uma vez que o  $NbCl_5$  surge como precursor na obtenção de compostos especiais destinados a aplicações, em processos de deposição de filmes finos de Nb em substratos, na metalurgia do pó e em segmentos da indústria eletrônica<sup>2</sup>.

Neste contexto, a cloração de ferro-nióbio apresenta-se como uma rota viável na obtenção do pentacloreto de nióbio<sup>3</sup>. O processo é realizado sem a presença de agente redutor e inclui uma etapa crítica na separação dos cloretos obtidos.

A liga ferro-nióbio representa hoje 85% da forma com que o metal é consumido no país e 87% da demanda mundial de nióbio<sup>4</sup>, tendo sua maior aplicação na indústria siderúrgica nos aços B.L.A.R.<sup>5</sup>. As formas restantes na qual o nióbio é consumido ( ex: nióbio metálico, superligas, óxido puro), apresentam possibilidades diversificadas, estando seus usos associados ao desenvolvimento tecnológico.

Atualmente, quantidades limitadas de pentacloreto de nióbio podem ser produzidos à partir da cloração do metal puro, visando atender demandas específicas. Entretanto, sabe-se do interesse na cloração da liga ferro-nióbio uma vez que esta é o produto de maior disponibilidade no âmbito da metalurgia

extrativa do nióbio<sup>3</sup>.

Dentro deste panorama, os objetivos deste trabalho estão voltados para o estudo da cinética da cloração da liga ferro-nióbio, através da análise do efeito de variáveis relevantes do processo, tais como, temperatura e granulometria do material.

## 2 - Metodologia Experimental

A liga Fe-Nb utilizada neste trabalho foi fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, cuja análise química pode ser observado na Tabela 1.

| Composição Química ( percentagem em peso ) |       |      |      |      |      |      |      |      |
|--|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Nb   | Fe    | Si   | Al   | Ta   | C    | P    | S    | Pb   |
| 66.00                                      | 31.02 | 2.00 | 0.50 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.03 |

Tabela 1 - Composição Química da Liga Ferro-Nióbio

Tendo em vista o estudo do efeito das variáveis mencionadas, a liga Fe-Nb foi preparada em três faixas granulométricas, -48+65, -100+150 e -200 malhas. As amostras, com peso de 4,0 gramas, foram ensaiadas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C.

O procedimento experimental consistiu-se da colocação da amostra no interior do forno, após pesada em cadinho de alumina com diâmetro de 1,87 cm, o qual era suspenso por um fio de platina. Utilizou-se um fluxo de nitrogênio até atingir-se a temperatura de trabalho, quando era substituído por uma vazão de cloro estabelecida em 0,205 l/min. Em alguns

experimentos, as amostras após pesagem, retornavam ao forno clorador.

Os resultados foram interpretados em termos da percentagem de material reagido, definido como:

$$1 - \frac{\text{peso inicial da liga} - \text{peso após cloração}}{\text{peso inicial da liga}} \times 100$$

assim como em termos da percentagem de metal gaseificado, esta obtida após análise quantitativa do ferro ainda contido nos resíduos da cloração (material parcialmente reagido).

### 3 - Resultados e discussões

Tendo em vista os procedimentos mencionados anteriormente, a Figura 1 apresenta a correlação entre a percentagem de Fe-Nb reagido e a percentagem de nióbio gaseificado, obtida para ensaios em diferentes condições experimentais.

Além da excelente correlação obtida, no que se refere a linearidade, nota-se que o coeficiente angular da reta é próximo de um, indicando que, em relação a percentagem de liga reagida, a conversão dos seus constituintes ocorre em proporções semelhantes.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as curvas cinéticas obtidas em termos da percentagem de nióbio reagido versus tempo de exposição ao cloro.

Observa-se nestas figuras a inexistência de fatores que viessem a diminuir a velocidade de reação do nióbio durante

o processo de cloração. As altas percentagens obtidas de nióbio reagido indicam ainda que a liga é bastante sensível à ação do cloro, nas condições experimentais utilizadas.

O efeito da temperatura pode ser identificado nestas figuras, onde nota-se que, para a granulometria de -48+65 malhas, o comportamento cinético da cloração é praticamente o mesmo para 600 e 700°C. Por outro lado, verifica-se que para a granulometria mais fina (-200 malhas), a taxa de conversão é sensível para os incrementos de temperatura utilizados.

Tais fatos indicam que o comportamento da liga Fe-Nb durante a cloração está sujeito a variações, que dependem das condições experimentais (granulometria e temperatura) utilizadas.

Com relação a variável temperatura, nota-se que níveis próximos de 700°C são responsáveis por altas velocidades da etapa de reação química.

Neste caso, a reação deve evoluir rápida e gradativamente para o interior das amostras a partir das camadas superiores destas, independentemente da granulometria do material e da porosidade da carga.

Tal hipótese é de fato corroborada pela Figura 5, onde verifica-se que, para os ensaios a 700°C, a percentagem de nióbio reagido é semelhante para as três faixas granulométricas estudadas. A discreta queda observada nas conversões obtidas, com a diminuição da granulometria, pode estar relacionada com o decréscimo da porosidade.

Para as temperaturas de 500 e 600°C, percebe-se que a

reação de cloração é nitidamente influenciada pela granulometria do material.

Tais observações indicam que os fatores responsáveis pelas percentagens obtidas de metal reagido estão associadas a um balanço entre a velocidade de reação química e a porosidade da amostra, que são afetadas conjuntamente pela temperatura e granulometria do material.

Deste modo, nas situações que implicaram em uma dificuldade de penetração de cloro para o interior da amostra (altas temperaturas e rápida velocidade de reação química), foi discreta a influência da granulometria nas conversões alcançadas.

Para os ensaios realizados na temperatura intermediária, nota-se que uma menor granulometria é responsável por um decréscimo nas conversões obtidas.

Tal fato, possivelmente, está associado com a diminuição da porosidade, decorrente da utilização de uma granulometria mais fina, cujo efeito torna-se mais pronunciado neste nível de temperatura.

Nas condições ainda mais favoráveis para a penetração do cloro (temperaturas menos elevadas mais ainda propiciando razoável velocidade de reação química), os efeitos da porosidade e da superfície específica do material (dependentes da granulometria) influíram nas conversões obtidas.

Neste caso, os valores mais elevados de conversão devem estar relacionados com um balanceamento otimizado entre a facilidade de acesso do cloro para o interior da amostra (mais

elevada para maiores porosidades e granulometria mais grósseira) e a superfície específica do material (mais elevada para menores granulometrias).

#### **4 - Conclusões**

1- A liga Ferro-Nióbio quando submetida à cloração, apresentou uma correlação, entre a percentagem total de perda de peso e a percentagem reagida de nióbio, com coeficiente linear próximo de um. Tal fato indica que as conversões dos metais que a constituem são obtidas em proporções semelhantes, embora possam ser alcançadas em tempos diferentes, que dependem das condições experimentais.

2- Dentro de uma abordagem cinética, as altas conversões de nióbio com taxa constante, indicam que a liga apresenta condições favoráveis a um tratamento pelo processo de cloração.

3- Nota-se que para a granulometria de -48+65 malhas, o comportamento cinético da liga durante a cloração é praticamente o mesmo para a temperatura de 700 e 600°C. Verifica-se ainda que para uma granulometria mais fina (-200 malhas), a taxa de conversão é sensível para os incrementos de temperatura utilizados.

4- O comportamento da liga Fe-Nb durante a cloração é função de um balanço entre a velocidade de reação química e a porosidade do leito de partículas sólidas, as quais, por sua vez, são influenciados pelos efeitos da temperatura associados aos da granulometria do material.

5- Para ensaios onde tem-se altas velocidades de reação química (700 e 600°C), notou-se uma queda nas conversões obtidas com a diminuição da granulometria, possivelmente associada com o decréscimo da porosidade da amostra. Para os ensaios a 500°C, tem-se que os valores mais elevados de conversões estão associados a um balanço otimizado entre superfície específica e porosidade.

## **5 - Referências Bibliográficas**

- 1- Guimarães, J.R.C., "Nióbio, um metal emergente ?", Revista Metalurgia - ABM, vol. 44, (363), pp. 145-50, fevereiro, 1988.
- 2- Nióbio, Características - Aplicações - Consumo, Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia - CBMM.
- 3- Sato, N. & Nanjo, M., "Separation of Niobium from Ferroniobium by chlorination", Metallurgical Transactions B, vol. 16B, pp. 639-44, september, 1985.
- 4- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Revista Metalurgia - ABM, vol. 45, (378), pag. 423, maio, 1989.
- 5- Brocchi, E.A. & Freitas, L.R., "Os métodos de cloração e seu emprego na metalurgia extrativa do nióbio", XXXIX Congresso Anual da ABM, vol. 4, pp. 79-94, Belo Horizonte, julho, 1984.



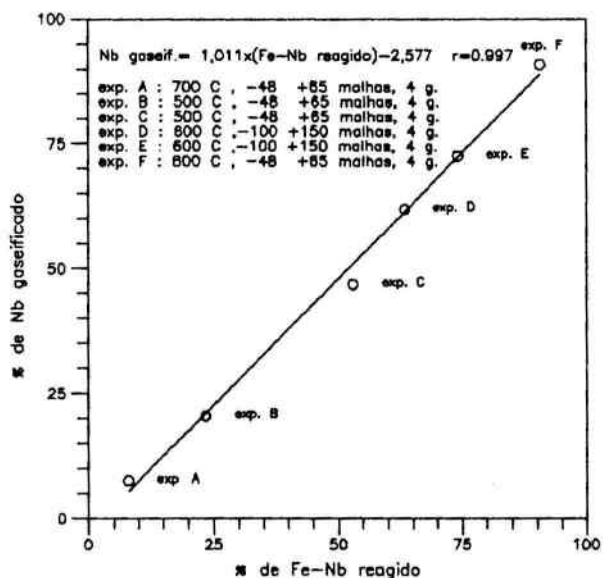


Figura 1 - Correlação entre a Percentagem de Fe-Nb reagido e a Percentagem de Níbio gasificado.

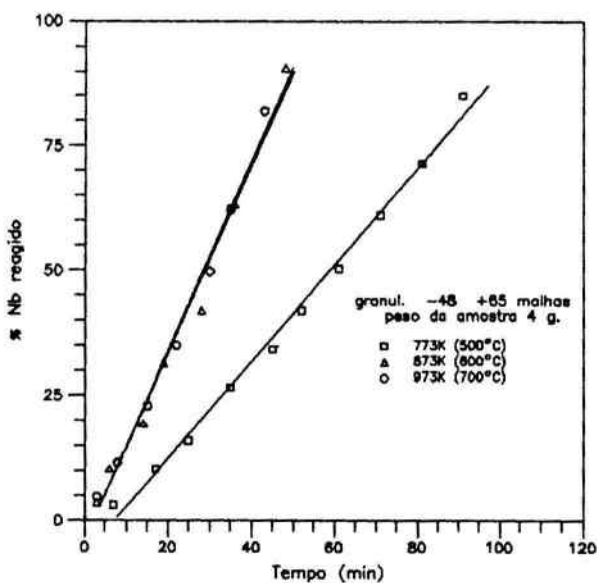


Figura 2 - Percentagem de Nb reagido versus Tempo para a faixa granulométrica de -48 +85 malhas.

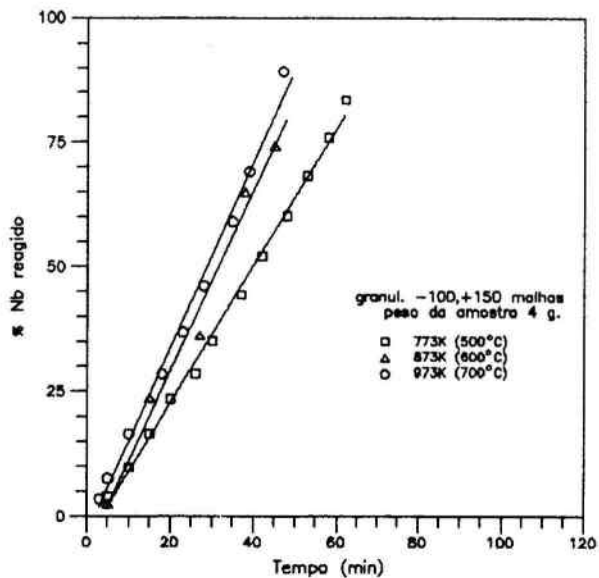


Figura 3 - Percentagem de Nb reagido versus Tempo para a faixa granulométrica de -100 +150 malhas.

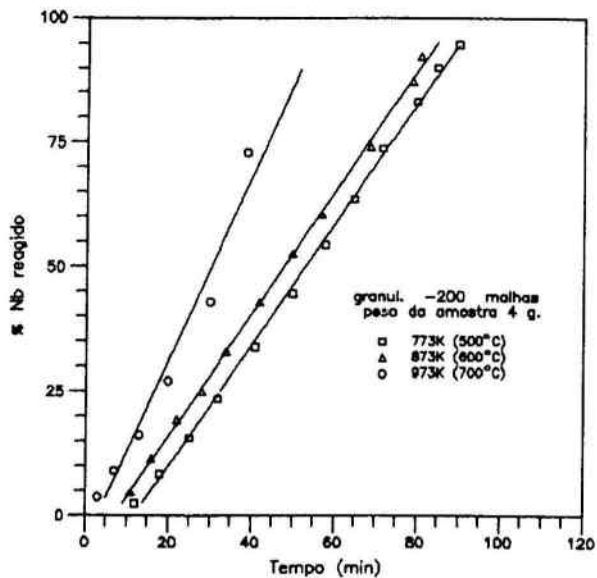


Figura 4 - Percentagem de Nb reagido versus Tempo para a faixa granulométrica de -200 malhas.

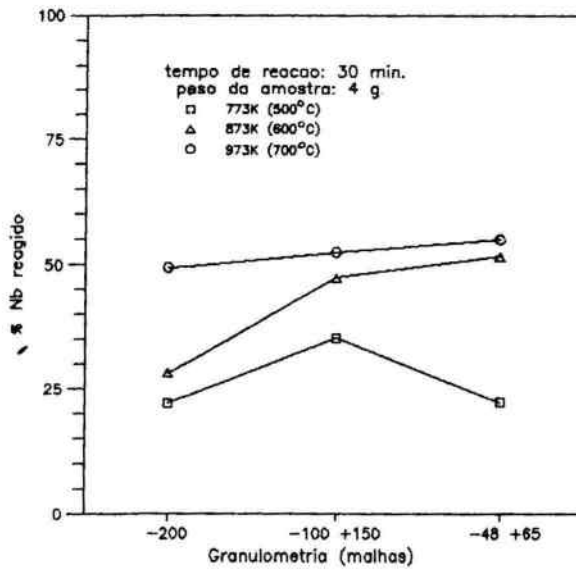


Figura 5 - Percentagem de Niobio Reagido para as diversas faixas granulométricas.