

# DISSOLUÇÃO DE FERRO-NÍÓBIO EM PÓ PELO PROCESSO DE SIMPLES ADIÇÃO EM FERRO FUNDIDO BRANCO COM ALTO TEOR DE CROMO \*

*Ismael Nogueira Rabelo de Melo<sup>1</sup>*

*Raphael Pimenta Guimarães<sup>2</sup>*

*Ivete Peixoto Pinheiro<sup>3</sup>*

## Resumo

A adição de Fe-Nb em ligas com alto teor de carbono apresenta baixas taxas de dissolução devido à formação de uma camada carburada na superfície, exigindo longos tempos para dissolução dos carbonetos NbC no banho. Foi avaliada a eficiência da dissolução de Fe-Nb em pó pelo processo de simples adição em uma liga de Ferro Fundido Branco com Alto Teor de Cromo. No processo foram obtidas eficiências de dissolução em torno de 90% e os carbonetos NbC apresentaram em formas finas e em aglomerados.

**Palavras-chave:** Dissolução; Fe-Nb; Ferro Fundido Branco Alto Cromo.

## DISSOLUTION OF FERRONIBIUM POWDER BY SIMPLE ADDITION PROCESS IN HIGH CHROME WHITE CAST IRON

### Abstract

The Fe-Nb addition in high carbon alloys has low dissolution rates because of a carburized layer that forms on surface, which makes necessary too long dissolution times for NbC dissolve in liquid metal at all. The dissolution efficiency of Fe-Nb powder in High Chrome White Cast Iron by simple addition was evaluated. Dissolution efficiencies around 90% were obtained in this process, and NbC carbides presented fine and agglomerated forms.

**Keywords:** Dissolution; Ferroniobium; High Chrome White Cast Iron.

<sup>1</sup> *Engenheiro Mecânico, Especialista em docência no ensino superior, Mestrando em Engenharia de Materiais, Departamento em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro de Produção, Especialista em Engenharia de Segurança, Técnico em Fundição, Setor de Engenharia de Fundição, Fumil - Panela de Ferro, Divinópolis, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>3</sup> *Engenheira Metalurgista, Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Professora Titular, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil..*

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de ferro fundido branco são materiais duros e frágeis, utilizados em aplicações que exijam resistência ao desgaste. O ferro fundido branco é uma liga Fe-C que sofre a reação eutética durante a solidificação, segundo a versão metaestável do diagrama Fe-C. Logo, o carbono aparece na forma combinada de  $Fe_3C$ , sendo o eutético formado por austenita e cementita ( $Fe_3C$ ), ou seja, ledeburita. Teores baixos em carbono e silício e elevadas taxas de arrefecimento inibem a formação de grafite favorecendo a formação dos ferros fundidos brancos [1,2].

A utilização de cromo em teores entre 12 e 35% em ligas de ferro fundido branco confere resistência à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, além de aumentar a resistência à abrasão [3].

O Ferro-nióbio é utilizado como adição na elaboração de ferros fundidos principalmente para aumentar a resistência ao desgaste. Esta propriedade é melhorada com a formação de carbonetos de nióbio que podem ser finos e ficar homoganeamente distribuídos na liga [4].

Existem estudos com diversos teores de nióbio em ligas de FFAC, contudo, adições entre 0,5% e 1% mostraram ganhos muito importantes, apresentando ótima relação custo x benefício [5].

A morfologia dos carbonetos de Nb é diferenciada, apresentando uma forma enganchada, que se fixa melhor à matriz, contribuindo para a redução do desgaste nos ensaios realizados em seu estudo [6].

A distribuição e a morfologia dos carbonetos devem ser controladas para otimizar as propriedades mecânicas do produto final visto que carbonetos grosseiros e aglomerados de carbonetos são indesejáveis na microestrutura [7].

A assimilação de ferro-nióbio em ferros fundidos é muito lenta quando comparada à assimilação em aços. Isto ocorre devido à menor temperatura de elaboração e a solubilidade reduzida do carboneto de nióbio neste tipo de liga. Desta forma, devem-se tomar alguns cuidados na adição de ferro-nióbio em ferros fundidos para evitar a persistência de fragmentos de ferro-nióbio não dissolvidos no banho [7,8].

Quando o ferro-nióbio é colocado em contato com banhos com elevado teor de carbono ocorre a formação de uma camada aderente de carbonetos de nióbio junto à superfície do ferro-liga que prejudica a sua incorporação [4].

Silva [4] verifica taxas de dissolução de Fe-Nb em ligas de FFAC em temperaturas de 1350, 1420 e 1500°C, evidenciando a dissolução do Fe-Nb em todas as temperaturas ensaiadas e que quanto maior a temperatura, maior a taxa de dissolução. O mecanismo de dissolução proposto por Silva [4] é que ocorre a carburação da liga Fe-Nb formando carbonetos NbC e a liberação destes carbonetos no banho ocorre por colapso mecânico. O colapso mecânico da camada carburada ocorre provavelmente devido à fusão da sua matriz de ferro ou devido à formação de uma camada líquida na frente de reação. Em temperaturas inferiores ao patamar eutético da reação  $L \leftrightarrow Fe + Fe_2Nb$  (1372°C), o colapso da camada carburada ocorre devido à fusão da sua matriz de ferro. Em temperaturas superiores, a matriz Fe+Fe<sub>2</sub>Nb se funde, liberando os carbonetos NbC ao banho. Contudo, em temperaturas abaixo de 1372°C, a exotermicidade da reação de carburação, pode fazer com que a temperatura da superfície carburada se eleve com relação à temperatura do banho, podendo chegar ao patamar de liquação.

Quando o colapso mecânico da camada carburada ocorre devido à liquação, os aglomerados de carbonetos tendem a ser compostos por carbonetos mais grosseiros e globulares, desta forma, quando se deseja atingir teores de nióbio em ferros fundidos acima do valor de saturação em NbC e ainda assim obter carbonetos bastante dispersos e poligonais, deve-se fazer a adição do ferro-liga em temperaturas inferiores a 1350°C e esperar tempo suficiente para que ocorra a dissolução total do ferro-nióbio. O eutético e ponto de fusão da matriz de ferro-carbono podem ser observados no diagrama elaborado por Silva [4] utilizando o Thermo-calc.

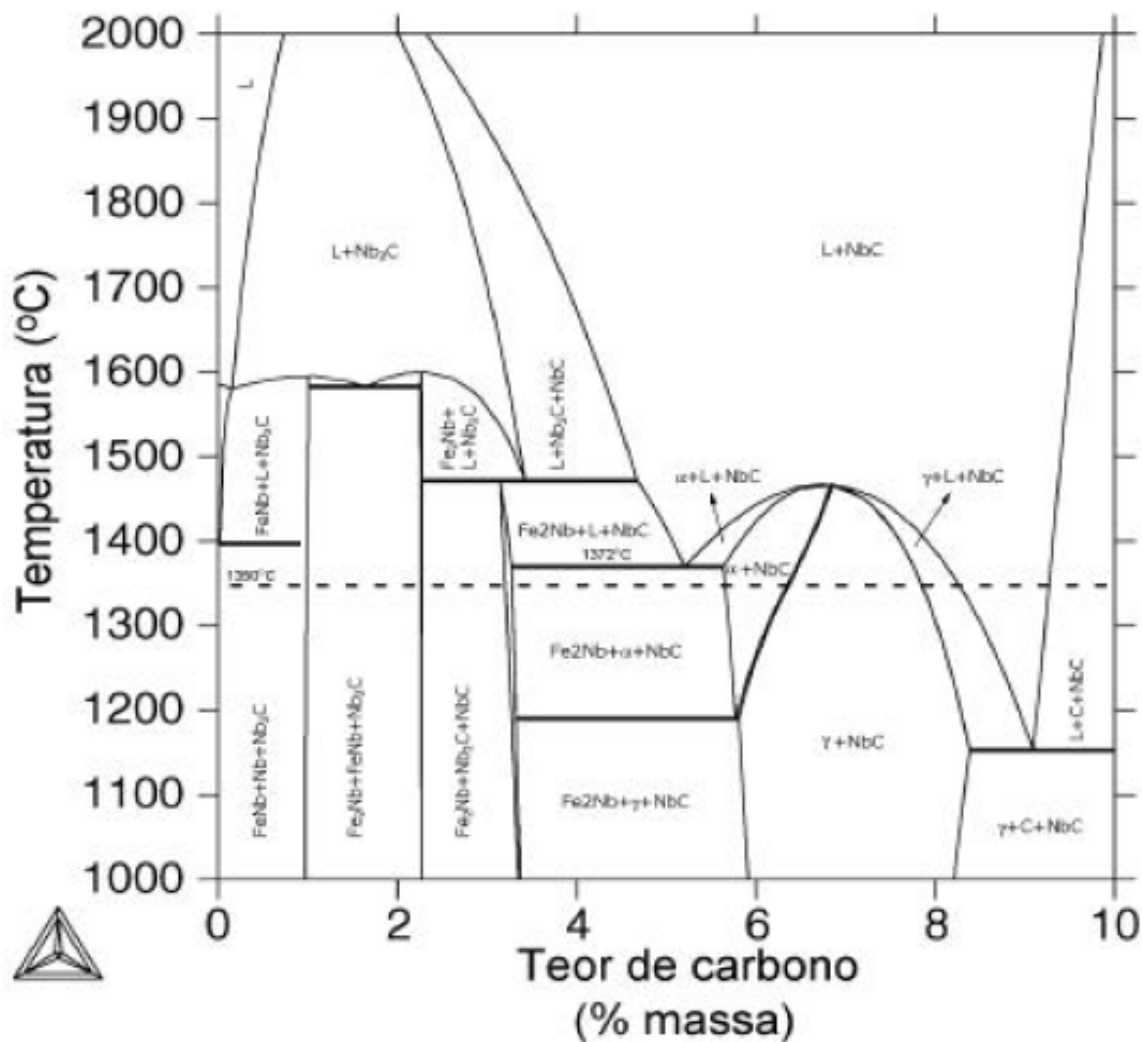


Figura 1 - Diagrama que ilustra o efeito da temperatura na rota de dissolução de ferro-nióbio em ferros fundidos [4].

O diagrama da figura 1 representa um corte do diagrama ternário Fe-Nb-C, partindo do ponto do sistema binário Fe-Nb com 65% de nióbio em massa para o vértice carbono[4].

Em seu trabalho, Cruz [7] avalia o efeito do tempo em processos de simples adição com particulados de granulometria < 10 mm e injeção, com particulados de granulometria < 0,5 mm em um forno com 70 kg de ferro-fundido cinzento aquecido a 1350°C. No processo de injeção, obteve valores de 96 a 100% de incorporação em ligas de 0,35 e 1% de Nb em curtos intervalos de tempo, em torno de 4 minutos. Porém, no processo de simples adição, obteve grau de incorporação de apenas 39%

mesmo com 24 minutos de espera. Partículas mais finas tendem a dissolver-se mais rapidamente no banho devido a sua maior área de interface com o banho metálico [7,9].

Oliveira [10] relata que não são evidentes na literatura por ele pesquisada estudos que apresentem a metodologia de processamento da liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio, tampouco a sua relação custo benefício.

Penagos [5] relata que não obteve o teor de 3% de nióbio esperado em uma de suas ligas, conseguindo uma eficiência de aproximadamente 70% de dissolução do Fe-Nb no ferro fundido branco alto cromo, bem como Oliveira (2015, p.80 – 91), que obteve valores de rendimento de absorção do Nióbio em torno de 47%, sendo feitas as adições em temperaturas ligeiramente superiores a 1500°C. Em ambos os trabalhos não há informações sobre a granulometria do Fe-Nb adicionado à liga.

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da incorporação de nióbio em uma liga de ferro fundido branco com alto teor de cromo conforme ASTM A 532 III A pelo processo de simples adição de ferro nióbio em pó em temperatura superior a 1500°C bem como analisar a morfologia dos carbonetos NbC incorporados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi feita a britagem e moagem do Fe-Nb comercial com 66%Nb em um britador de mandíbulas e um moinho de discos fabricados por uma mineração para utilização em seu laboratório de análises. O refinamento objetiva a redução da granulometria e aumento da área superficial específica, e assim, a obtenção de altas taxas de dissolução.

A análise da granulometria foi feita em um granulômetro a laser Cilas1090 Líquido 0,04µm – 500,00 µm / 100 Classes, e a área superficial específica, por um analisador de área superficial específica por isoterma Brunauer, Emmett e Taller (BET), modelo NOVA 2200e fabricado pela Quantachrome Instruments.

A fusão foi realizada em forno a indução de média frequência da marca Inductotherm com capacidade de 25 kg. A matéria prima utilizada na carga metálica foi retorno de ferro fundido branco alto cromo (FFBAC) ASTM A 532 Classe III tipo A com adições de Fe-Nb em pó com composições relacionadas na tabela 1.

Tabela 1 - Tabela de composições químicas (%) – Ligas Base

Material	Fe	Cr	C	Nb	Mn	Si
FFBAC	67,99	25,73	3,35	-	1,64	0,43
*Fe-Nb	28,2	-	0,1	66,17	-	2,1

\*A composição química do Fe-Nb foi informada pelo fabricante.

Foram adicionados 25 kg de FFBAC, feito um vazamento de 9,25 kg do metal líquido sem nióbio e retirada uma amostra para análise química (1). Após o vazamento foram adicionados 8 kg de FFBAC para aumentar o nível de metal líquido no cadinho para facilitar o processo de medição de temperatura, retirada de amostras e vazamento como um todo. Foi inserida na superfície do metal líquido gás inerte a base de argônio com uma vazão de 5 litros por minuto para diminuir e até mesmo evitar a oxidação no processo, reduzindo variações na composição química.



Após a adição dos 8 kg de FFBAC, foram adicionados aos 23,75 kg de metal líquido resultante, 190,23 g de pó de Fe-Nb objetivando um teor de 0,528%Nb na liga. Foi retirada uma amostra para a análise química (2) feito o vazamento de mais 9,25 kg do metal líquido. Em sequência foram adicionados 6,5 kg de FFBAC resultando em 21 kg de metal líquido. Com a adição dos 6,5 kg de FFBAC foi estimada a queda do teor de Nb indicado pela análise química (2) de 0,476%Nb para 0,328%Nb. Este teor foi considerado para o cálculo de carga em uma nova adição buscando concentrações próximas de 1%Nb. Desta forma foram adicionados 207 g de pó de Fe-Nb e retirada uma amostra para análise química (3). Na verificação da análise química foi encontrado o teor de 0,92%Nb, e então mais 25g de Fe-Nb foram adicionados à liga, foi retirada mais uma amostra para a análise química 4, e assim, feito o vazamento de todo o material.

A temperatura do banho foi mantida em torno de  $1550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  e as temperaturas de vazamento, em torno de  $1585^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ . O Fe-Nb foi inserido à liga pelo processo de simples adição, ou seja, o pó foi inserido na superfície do metal líquido e foi levemente misturado para agilizar a homogeneização do banho. As quantidades de FFBAC e pó de Fe-Nb adicionadas são relacionadas na tabela 2.

As retiradas das amostras para as análises químicas foram sempre 10 minutos após a adição do pó de Fe-Nb. As análises químicas foram feitas por espectrometria de emissão óptica em espectrômetro, Marca Spectromax.

As imagens das microestruturas foram geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio eletrônico por varredura, Mod. JSM-6510LV-JEOL. O mapeamento químico das amostras, também foi realizado com o mesmo equipamento. As amostras atacadas em tempos de ataque 5 a 20 segundos com reativo Vilella (1g de ácido pícrico + 5mL de ácido clorídrico + 100mL de álcool etílico P.A.).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Britagem e Moagem do Fe-Nb – Granulometria e área superficial

O Fe-Nb com granulometria  $< 50 \mu\text{m}$  foi britado em um britador de mandíbulas e depois moído em moinho de discos cujo resultado pode ser observado nas figuras 2a, 2b e 2c.

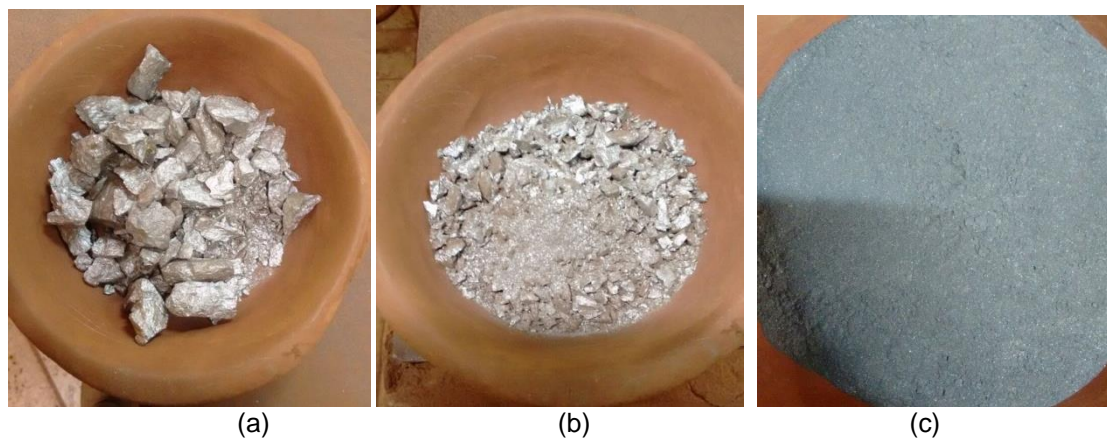


Figura 2 - Fe-Nb granulado, (a) antes do processo de britagem, (b) após britagem e (c) após moagem.

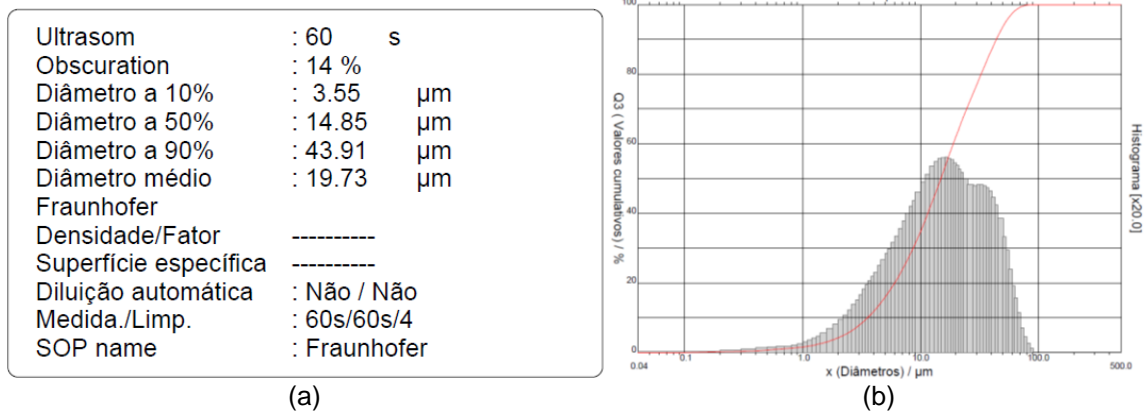


Figura 3 - Distribuição granulométrica: (a) Análise granulométrica (b) Histograma

A superfície específica determinada pelo ensaio BET foi de 0,176 m<sup>2</sup>/g.

### 3.2 Eficiência da incorporação do Fe-Nb no FFBAC

A tabela 2 relaciona as adições de FFBAC e Fe-Nb, a fim de sempre completar o nível do cadinho e obter 25 kg de metal líquido, pode-se verificar as massas adicionadas, as variações de teores de Nb esperados, as variações de teores de Nb obtidas, o teor de Nb resultante e o rendimento da incorporação de Nb obtido.

Tabela 2. Adições, teores esperados x obtidos

Processo	Adição FFBAC (kg)	%Nb Após Adição FFBAC	Adição Fe-Nb (g)	Δ%Nb Esperado	Δ%Nb Obtido	%Nb Após Adição Fe-Nb	Rend. (%)
Adição 01	25	-	-	-	-	-	-
Adição 02	8	-	190,23	0,528	0,476	0,476	90,1
Adição 03	6,5	0,328	207	0,651	0,593	0,921	91,1
Adição 04	-	-	25	0,079	0,093	1,014	117

Pode-se observar que a eficiência de dissolução foi superior a 90% nas duas adições de Fe-Nb com o intervalo de 10 minutos entre adição e análise química. A eficiência apresenta valores crescentes da adição 02 a 04, indicando eficiência superior a 100% na adição 04. Este efeito pode ser justificado pelo fato do Fe-Nb ter sido adicionado de forma acumulativa, pois os Fe-Nb adicionados no início do processo estiveram exposto ao banho por maiores intervalos de tempo, desta forma, as partes não dissolvidas nas primeiras análises químicas podem ter sido dissolvidas nas análises subsequentes.

Cruz [7] obteve eficiências de aproximadamente 40% ao diluir Fe-Nb de granulometria <10mm por simples adição a um banho de ferro fundido cinzento a 1350°C. Pode-se notar que as eficiências obtidas neste experimento foram sensivelmente superiores às relatadas pelo autor, confirmando o proposto por Silva [4], que temperaturas mais elevadas levam a uma dissolução mais rápida do Fe-Nb em Ferros Fundidos e Campomanes e Goller [9], que partículas mais finas, ou seja, de maior superfície específica tendem a dissolver-se mais rapidamente no banho.

Não houve variação significativa da eficiência de incorporação do Fe-Nb no FFBC nas adições 2 e 3, ou seja, na variação do teor de 0 para 0,476%Nb e 0,476 para 0,921%.

### 3.3 Morfologia

As microestruturas observadas tanto nas amostras com 0,476 quanto de 1,014%Nb apresentam aglomerados de carbonetos de nióbio finos em matriz austenítica com carbonetos de cromo maiores. O resultado converge com o proposto por Silva [4], de que as dissoluções de Fe-Nb em ferros fundidos feitas em temperaturas superiores a 1350°C tendem a formar aglomerados de carbonetos.

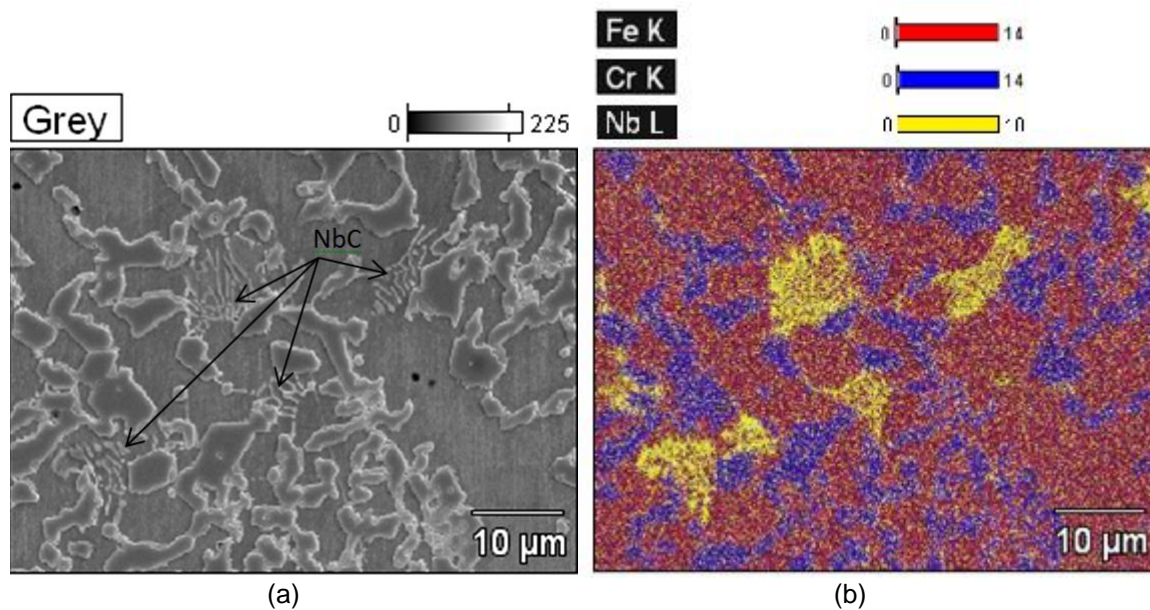


Figura 4 - Microestrutura da amostra com 0,476%Nb: (a) MEV (b) Mapeamento químico

## 4 CONCLUSÃO

1. O processo de simples adição de Fe-Nb em pó de granulometria média de 19,73μm e superfície específica de 0,176 m<sup>2</sup>/g em temperaturas de 1550°C ± 50°C obteve eficiências de incorporação em torno de 90% em FFBC após 10 minutos.
2. Apesar da rápida dissolução do Fe-Nb devido à baixa granulometria e alta superfície específica, os carbonetos NbC se apresentaram em forma de aglomerados, porém, de morfologia fina.
3. Não houve variação significativa da eficiência de incorporação do Fe-Nb no FFBC nas adições 2 e 3, ou seja, na variação do teor de 0 para 0,476%Nb e 0,476 para 0,921%.

## Agradecimentos

FINEP pelo financiamento de equipamentos (01.09.0397.00 – CTINFRA 2008; 01.10.0794.00 CTINFRA 2009), FAPEMIG e ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 Davis JR. Castirons. Ohio: ASM International; 1996.
- 2 Santos JFM. Caracterização e estudo do amaciamento e endurecimento de ferros fundidos brancos de alto cromo. Lisboa. [dissertação - Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais] – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; 2009.
- 3 Chiaverini, V. Aços e ferros fundidos. São Paulo: ABM; 2008.
- 4 Silva RCSC, Takano C, Guimarães JRC, Ferreira Neto JB, Cruz EB. Aspectos fundamentais da dissolução de ferro-nióbio em ferro fundido. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 57º Congresso Anual – ABM – Internacional; jul. 2002; São Paulo, Brasil. São Paulo: ABM, 2002. p.485-497.
- 5 Penagos JJ. Efeito do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundido de alto cromo. São Paulo. [tese - Doutorado em Ciências] - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2016.
- 6 Pereira LR. Efeitos da adição de Nióbio no desempenho de ferros fundidos de alto cromo utilizados no bombeamento de polpa na mineração. Uberlândia. [dissertação - Mestrado de Engenharia Mecânica] - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia; 2012.
- 7 Cruz EB, Ferreira Neto JB, Silva RCSC. Dissolução de ferro-nióbio em ferro fundido cinzento. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 54º Congresso Anual – ABM, jul. 1999, São Paulo, Brasil. São Paulo: ABM. p. 371-382;
- 8 Sismanis PG, Argyropoulos AS. The dissolution of niobium, Boron and zirconium ferroalloys in liquid steel and liquid iron. Trans ISS, Iron Steelmaker 1989 jul: 39-47.
- 9 Campomanes E, Goller R. Effects of Cb addition on the properties and structure of gray iron. AFS Trans 1973; 81:122-125.
- 10 Oliveira CG. Desenvolvimento e caracterização de liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio para uso em mineração. Belo Horizonte. [dissertação - Mestrado em Engenharia de Materiais] – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais; 2015.