

# MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DE BRIQUETES DE FeNb EM AÇO LÍQUIDO<sup>1</sup>

*Edmundo Burgos Cruz<sup>2</sup>*

*Daniel Pallos Fridman<sup>3</sup>*

*Marcelo Carboneri Carboni<sup>4</sup>*

*Rogério Contato Guimarães<sup>5</sup>*

*Marcos Alexandre Stuart Nogueira<sup>6</sup>*

## Resumo

Conforme previamente conhecido, a velocidade de dissolução do FeNb aumenta com a temperatura do banho metálico e a diminuição do tamanho de partícula. Visando capturar essa vantagem, a CBMM desenvolveu o processo de briquetagem de partículas finas, menores que 2 mm. Verificou-se que o FeNb em briquetes tem maior velocidade de dissolução do que na forma de material de granulometria controlada que é denominada lump. Entretanto, essas duas formas de adição atendem às práticas industriais uma vez que, em testes realizados em fornos panela de 70 t de capacidade a 1.570°C, a dissolução do FeNb ocorreu para tempos inferiores a 10 minutos e com rendimentos superiores a 98%. O objetivo deste trabalho é apresentar o mecanismo de dissolução na interface de reação entre os briquetes e o banho metálico comparativamente ao mecanismo de dissolução de FeNb na forma de lump. Verificou-se que a dissolução dos briquetes, apesar de mais rápida, ocorre pelo mesmo mecanismo de dissolução do lump. Quando adicionados ao aço líquido, ocorre a fusão preferencial dos eutéticos, seguida pela fusão das agulhas primárias da fase intermetálica. A maior velocidade de dissolução dos briquetes de finos de FeNb advém da liberação de um grande número de pequenas partículas na interface de reação, uma vez que o ligante à base silicatos funde rapidamente e é incorporado na escória. Já o FeNb na forma de lumps apresenta fragmentos maiores na interface de reação, que vão se dissolvendo preferencialmente pela fusão dos seus eutéticos.

**Palavras-chave:** FeNb, briquete, ferronióbio, dissolução, aços microligados.

## DISSOLUTION MECHANISM OF FeNb BRIQUETTES IN LIQUID STEEL

### Abstract

As it is well known, the dissolution rate of FeNb increases with the temperature of the molten bath and the decrease of particle size. Aiming at taking advantage, CBMM developed a briquetting process of fine particles smaller than 2 mm. It was found that the FeNb briquettes dissolve faster than the controlled particle size lump. However, it was verified that both procedures meet industrial practices and the dissolution occurred in less than 10 minutes with yields above 98% for tests conducted on ladle furnaces with 70 ton capacity at 1570 °C. The aim of this paper is to present the dissolution mechanism at the reaction interface between the metal bath and briquettes. It was found that the dissolution mechanism of the briquettes, although faster, is similar to the mechanism of dissolution of the lump. When the FeNb particles are added to liquid steel, it occurs a preferential melting of eutectics regions, followed by fusion of the primary needles of intermetallic phase. The higher dissolution rate of the FeNb fines inside the briquettes results from the release of a large number of small particles in the reaction interface, after the silicate binder quickly melt, which are incorporated in the slag. On the other hand, FeNb in the form of lump presents larger fragments at the reaction interface, which dissolve preferably by melting of the eutectic zones.

**Key words:** FeNb; Briquette; Ferroniobium; Dissolution; Microalloyed steel.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Dr., Eng. Metalúrgica, Coordenador de Processos Metalúrgicos, CBMM, Araxá, MG, Brasil; [edmundo@cbmm.com.br](mailto:edmundo@cbmm.com.br).

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Engenheiro de Desenvolvimento, CBMM, Araxá, MG, Brasil; [daniel.fridman@cbmm.com.br](mailto:daniel.fridman@cbmm.com.br).

<sup>4</sup> Mestre. Engenharia Metalúrgica, Gerente de Desenvolvimento de Tecnologia, CBMM, São Paulo, SP, Brasil; [marcelo.carboni@cbmm.com.br](mailto:marcelo.carboni@cbmm.com.br).

<sup>5</sup> Doutor em Engenharia Química, Superintendente de Processos e Sistemas de Gestão, CBMM, Araxá, MG, Brasil; [rogerio.guimaraes@cbmm.com.br](mailto:rogerio.guimaraes@cbmm.com.br).

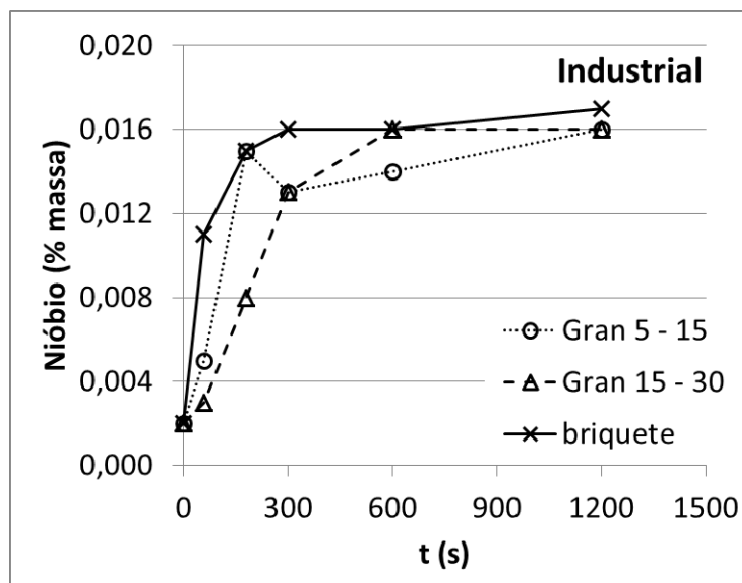
<sup>6</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica, Diretor Técnico, CBMM, São Paulo, SP, Brasil; [marcos.stuart@cbmm.com.br](mailto:marcos.stuart@cbmm.com.br).

## 1 INTRODUÇÃO

Conforme verificado em trabalhos anteriores a velocidade de dissolução do FeNb aumenta com a elevação da temperatura do banho metálico e a diminuição do tamanho de partícula.<sup>(1,2)</sup>

Com o objetivo de capturar essa vantagem a CBMM desenvolveu o processo de briquetagem de partículas finas, menores que 2 mm, utilizando ligante inorgânico à base de silicato.

Constatou-se também que a dissolução de FeNb em briquetes é mais rápida do que na forma de material de granulometria controlada que passará a ser denominada de FeNb lump. Entretanto, verificou-se, em testes realizados em forno panela de 70 t a 1.570°C, que a dissolução de FeNb tanto na forma de briquetes como de lump ocorre em tempos inferiores a 10 minutos e com rendimentos superiores a 98% (Figura 1).<sup>(3)</sup>

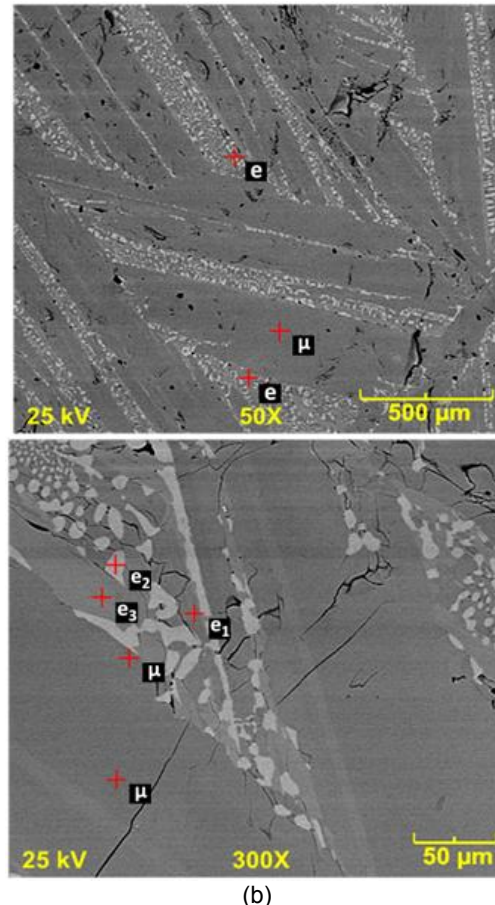
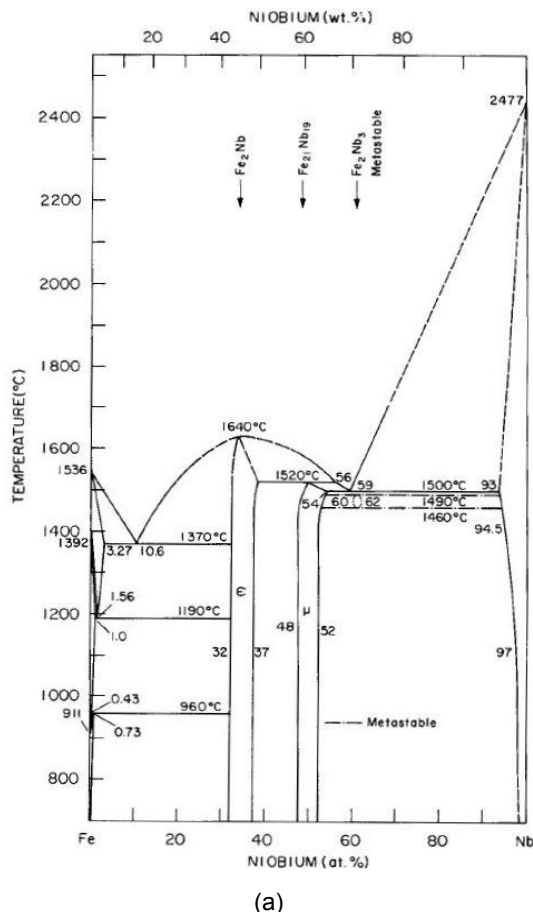


**Figura 1.** Teor de nióbio no banho de aço em função do tempo de dissolução do FeNb na forma de briquetes e de lump, a 1.570°C.<sup>(3)</sup>

As diferenças na dissolução parecem estar associadas apenas a fatores cinéticos. O objetivo deste trabalho é apresentar o mecanismo de dissolução na interface de reação entre os briquetes e o banho metálico de modo comparativo ao mecanismo de dissolução do lump de FeNb.

## 2 FUNDAMENTOS

O FeNb lump contém aproximadamente 65% de nióbio e o respectivo diagrama de fases é apresentado na Figura 2a. A microestrutura do FeNb padrão compreende duas regiões predominantes: a) agulhas primárias da fase intermetálica  $Fe_{21}Nb_{19}$  ( $\mu$ ) e b) as zonas eutéticas (e). As zonas eutéticas são formadas por duas fases estáveis: ( $e_1$ )  $Fe_{21}Nb_{19}$  e ( $e_2$ ) glóbulos terminais de nióbio, além de ( $e_3$ ), uma terceira fase metaestável  $Fe_2Nb_3$  (Figura 2b).



**Figure 2.** (a) Diagrama de fases FeNb de acordo com Zelaya-Bejarano<sup>(4)</sup>; e (b) microestrutura típica do FeNb standard.<sup>(1,2)</sup>

Tal como foi demonstrado em trabalhos anteriores,<sup>(1,2)</sup> as partículas de FeNb lump adicionadas ao aço líquido a 1.570°C se dissolvem prontamente porque os seus principais constituintes começam a se fundir mesmo antes de a casca solidificada de aço refundir a temperaturas inferiores às temperaturas típicas de produção de aço (1.600°C). Como indicado pela Figura 2a, a zona eutética funde a aproximadamente 1.500°C e, o restante das agulhas primárias de Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> ( $\mu$ ), a cerca de 1.530°C.<sup>(1,2)</sup> De acordo com esse mecanismo de reação, a cinética de dissolução do ferronióbio no aço líquido seria controlada pela transferência de calor para as partículas da ferroliga. Resultados experimentais anteriores mostraram que a taxa de dissolução de partículas de FeNb aumenta com a elevação da temperatura do banho (ou o superaquecimento) e a diminuição do tamanho das partículas.<sup>(1,2)</sup>

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fim de descrever o mecanismo de dissolução na interface de briquete/aço, seis ensaios comparativos de dissolução interrompida foram realizados para diferentes temperaturas utilizando-se um forno de indução de laboratório. Briquetes e lumps de FeNb foram parcialmente imersos em banhos de aço a 1.550°C, 1.600°C e 1.650°C, mantidos por 10 segundos e, finalmente, resfriados em água para análise metalográfica da interface de reação.

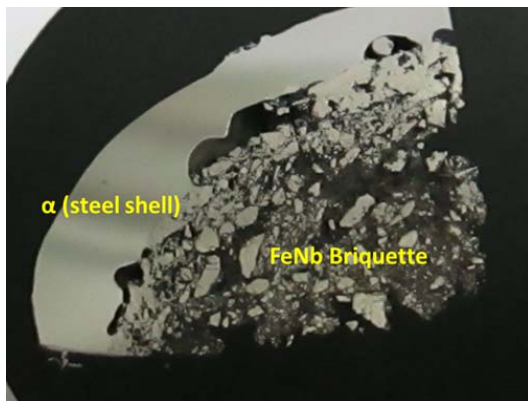
O aspecto de um briquete típico de FeNb é mostrado na Figura 3 em comparação com o material em forma de lump do mesmo diâmetro equivalente. O ligante utilizado no processo de briquetagem é um composto inorgânico à base de silicato.



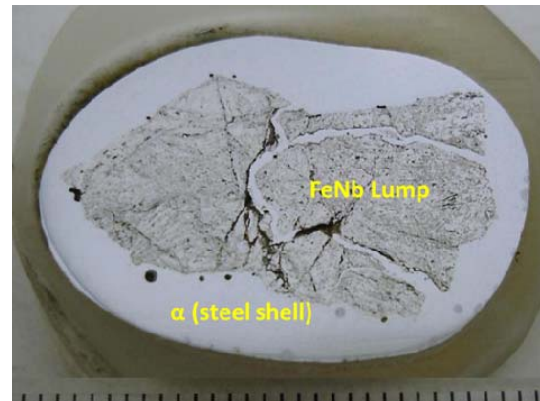
Figura 3. Briquete de FeNb (a) e FeNb granulado (b).

## 4 RESULTADOS

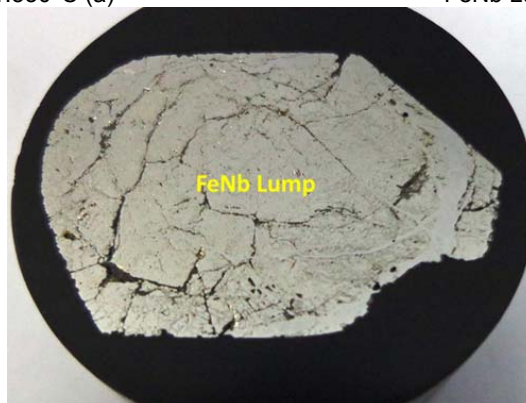
Os briquetes dos testes de dissolução interrompida realizados em diferentes temperaturas apresentaram uma casca de aço solidificada em torno deles semelhante ao observado no lump (Figura 4). No entanto, enquanto que os briquetes exibiram um grande número de pequenas partículas de FeNb soltas na interface, o lump apresentou pedaços maiores, alguns deles com trincas preenchidas por uma fina camada de reação rica em ferro. A espessura das cascas de aço solidificadas ao redor das partículas diminuiu com a elevação da temperatura do banho (Figura 4c).



FeNb Briquete – 1.550°C (a)



FeNb Lump – 1.550°C (b)



FeNb Lump – 1.600°C (c)

Figure 4. Casca de aço solidificada ao redor do FeNb.

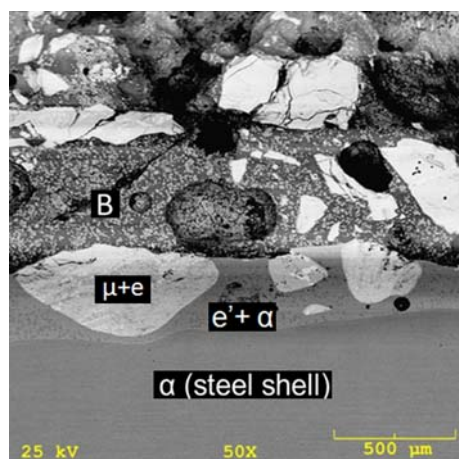


A Figura 5 mostra os aspectos micrográficos da interface de reação dos briquetes e lumps de FeNb durante a dissolução no aço líquido a 1.550°C. As seguintes regiões principais podem ser identificadas:

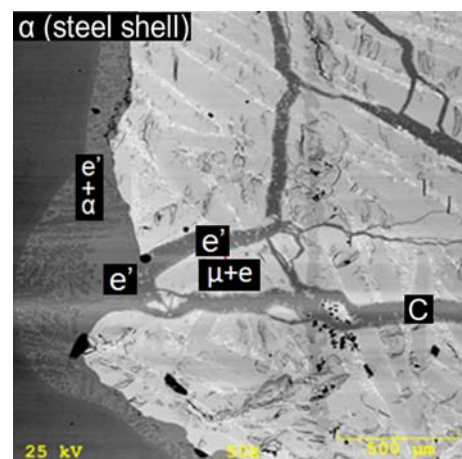
- uma camada solidificada de aço ao redor do FeNb - ( $\alpha$ );
- uma camada de reação rica em ferro formada entre o briquete ou lump e a casca solidificada de aço. Essa camada reagida ( $e'+\alpha$ ) é formada pelos seguintes componentes: a) ferro  $\alpha$  terminal, b) zona eutética de baixo nióbio ( $e'$ );
- a camada de reação que se propaga em direção ao núcleo através do ligante (B) no caso do briquete e através de fissuras (C) no caso do lump. No caso dos briquetes há uma grande quantidade de pequenas partículas de FeNb aglomeradas pelo ligante (B); e
- a casca tem a mesma composição do banho de aço e o núcleo tem a mesma composição dos componentes originais de FeNb (agulhas primárias de  $Fe_{21}Nb_{19}$  ( $\mu$ ) e as zonas eutéticas ( $e$ ).

O aspecto da interface de reação a 1.600°C e 1.650°C, tanto para o lump quanto para o briquete, foi semelhante ao descrito na Figura 5. Entretanto, a espessura das cascas de aço ( $\alpha$ ) solidificadas ao redor do FeNb diminuiu com a elevação da temperatura.

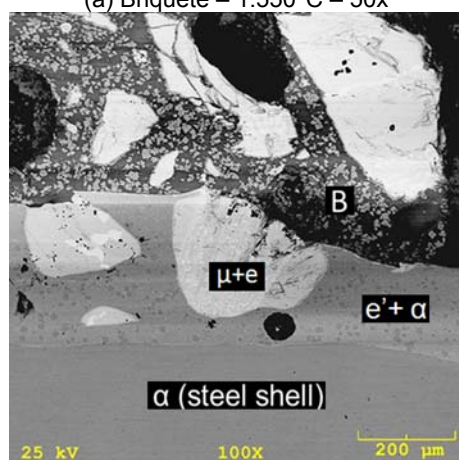
Na caracterização micrográfica não foram encontradas inclusões no aço que pudessem estar relacionadas com o material ligante utilizado nos briquetes.



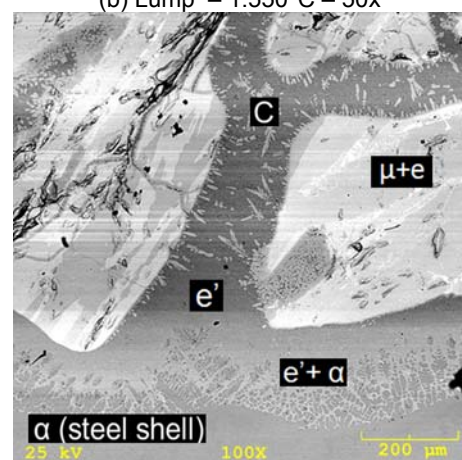
(a) Briquete – 1.550°C – 50x



(b) Lump – 1.550°C – 50x



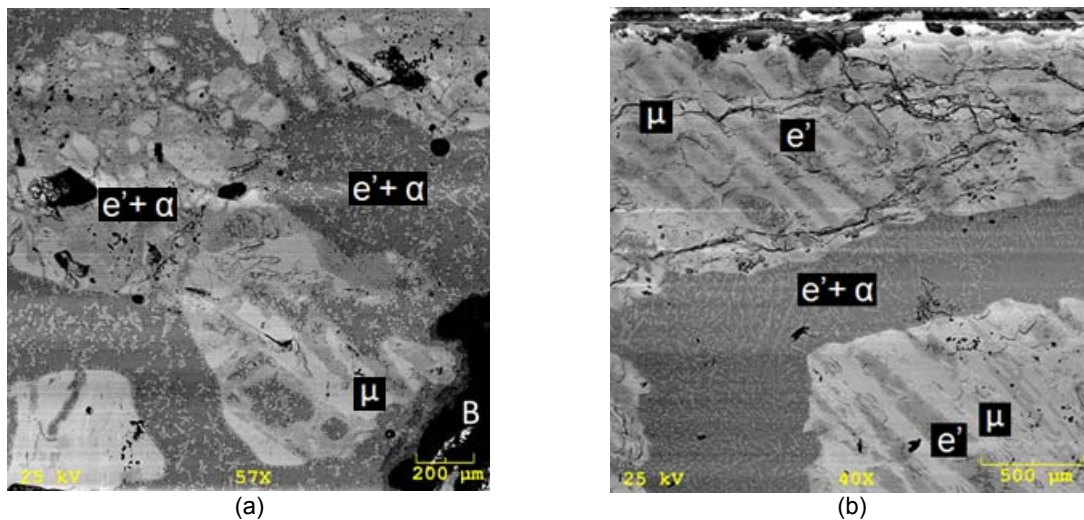
(c) Briquete – 1.550°C – 100x



(d) Lump – 1.550°C – 100x

**Figura 5.** Aspectos microestruturais (via MEV) da interface de reação dos briquetes e lumps de FeNb com a casca de aço, a 1.550°C.

Verifica-se que tanto nos briquetes quanto no lump ocorre refusão preferencial das regiões correspondentes aos eutéticos durante o aquecimento das partículas (Figura 6).



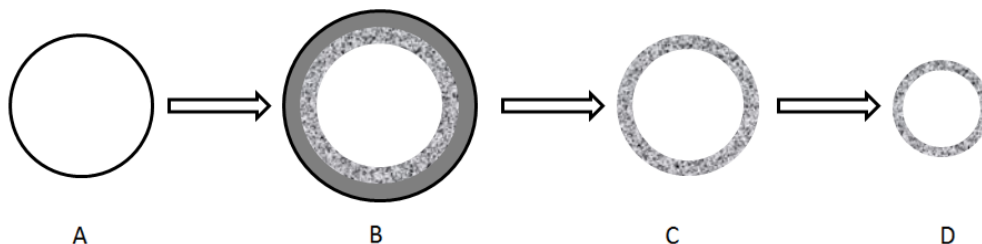
**Figura 6.** Refusão das regiões eutéticas no FeNb contido nos briquetes (a) e no lump (b).

## 5 DISCUSSÃO

A maior velocidade de dissolução dos briquetes de FeNb em relação ao lump pode ser atribuída à maior área da superfície de reação do grande número de partículas finas soltas na região da interface entre o aglomerado e o aço líquido. De fato, a interface do briquete de FeNb apresenta um grande número de pequenas partículas soltas, que se desprenderam do ligante e ficaram expostas para reação com o banho de aço (Figura 5). Ou seja, que, ao ocorrer a fusão do ligante inorgânico, as partículas aglomeradas são liberadas para se dissolver rapidamente no banho de aço. Considerando que não foram encontradas inclusões de silicato nas amostras de aço, o ligante fundido provavelmente flutuou e foi retido na escória.

Na Figura 6 observa-se que os finos de FeNb briquetado, bem como o lump começaram a fundir pelas zonas eutéticas. As zonas eutéticas fundem a aproximadamente 1.500°C conforme indica o diagrama da Figura 1 e foi descrito em trabalho anterior.<sup>(1,2)</sup> As estruturas primárias de Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> ( $\mu$ ) fundem completamente à temperatura de liquidus entre 1.530°C e 1.570°C, valores esses que são inferiores as temperaturas típicas de processamento do aço de aproximadamente 1.600°C.

Como foi verificado para o lump em trabalho anterior,<sup>(1,2)</sup> no presente trabalho é possível observar que a dissolução de finos briquetados de FeNb ocorre através do mesmo mecanismo (Figura 7).



**Figura 7.** Rota de dissolução de partículas de FeNb padrão em aço líquido.

- 1ª etapa (A→B): Logo após a adição das partículas na temperatura ambiente ao banho a temperaturas de produção de aço (em torno de 1.600°C), estas começam a ser aquecidas e a resfriar o aço líquido ao redor, que forma uma casca solidificada em torno delas;
- 2ª etapa (B→C): A casca de aço solidificada atinge a uma espessura máxima quando a temperatura é igual à temperatura de liquidus do aço e, a seguir, inicia-se a sua refusão. Mesmo antes da refusão da casca começar, as partículas de FeNb podem atingir temperaturas superiores a 1.500°C, quando as regiões eutéicas fundem e reagem com o ferro da casca, formando a camada reagida ( $e'+\alpha$ ), como mostrado na Figura 5. Imediatamente após a refusão completa da casca, a partícula de FeNb parcialmente fundida entra em contato direto com o aço líquido. A rápida dissolução das partículas de FeNb para todas as temperaturas testadas indica que a refusão da casca formada ao redor delas não é a etapa controladora do mecanismo de dissolução. A maior velocidade de dissolução dos briquetes decorre da dispersão das finas partículas de FeNb após a refusão da casca; e
- 3ª etapa (C→D): Nesta etapa, a dissolução ocorre rapidamente por um mecanismo combinado de fusão e de difusão de líquido/sólido das partículas FeNb, controlado pela transferência de calor para as mesmas.

A diferença de velocidade de dissolução entre briquetes e granulados de FeNb foi menos significativa para temperaturas mais elevadas, 1.640°C. Como verificado por Webber,<sup>(5)</sup> quanto maior o superaquecimento do banho metálico, menor é o efeito do tamanho da partícula. Em temperaturas elevadas, as zonas eutéicas são facilmente fundidas (1.500°C), expondo as agulhas primárias restantes de  $Fe_{21}Nb_{19}$  ( $\mu$ ) para fusão no banho metálico, Figura 6.

Os elevados e semelhantes rendimentos das adições de ambos os materiais revelam que as diferenças de velocidade de dissolução estão estritamente relacionadas com aspectos cinéticos, uma vez que as partículas de FeNb têm as mesmas propriedades físico-químicas.

## 6 CONCLUSÕES

Verificou-se que a dissolução dos briquetes de FeNb, apesar de mais rápida, ocorre pelo mesmo mecanismo de dissolução do lump. Quando adicionadas aos aços, ocorre a fusão dos eutéicos e posterior fusão das agulhas primárias da fase intermetálica das partículas de FeNb. A maior velocidade de dissolução dos briquetes de finos de FeNb advém da liberação de um grande número de pequenas partículas na interface de reação, uma vez que o ligante à base silicatos funde rapidamente e é incorporado na escória. Já o FeNb na forma de lumps apresenta fragmentos maiores na interface de reação, que vão se dissolvendo preferencialmente pela fusão dos seus eutéicos.

Essas duas formas de adição, briquetes ou lump, atendem às práticas industriais de produção de aço, uma vez que, testes realizados em fornos panela de 70 t de capacidade, mostraram que a dissolução do FeNb ocorreu em tempos inferiores a 10 minutos e com rendimentos superiores a 98%, a 1.570°C.

## REFERÊNCIAS

- 1 CARBONI, M. C.; FRIDMAN, D. P.; CRUZ, E. B.; GUIMARÃES, R. C.; NOGUEIRA, M. A. S. Resultados industriais de dissolução de ferronióbio em aço líquido. In: 43°

Seminário de Aciaria – Internacional, 2012, Belo Horizonte, Minas Gerais: ABM, 2012. p. 430 – 438.

- 2 CRUZ, E.B.; FRIDMAN, D. P.; GUIMARÃES, R. C.; NOGUEIRA, M. A. S.; CAVALLANTE, F. L. Dissolução de ferronióbio em aços líquidos e principais recomendações práticas para sua adição. In: 41° Seminário de Aciaria – Internacional, 2010, Resende, Rio de Janeiro: ABM, 2010. p. 188 – 200.
- 3 CRUZ, E. B.; FRIDMAN, D. P.; CARBONI, M. C.; NOGUEIRA, STUART, M.A.; 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, Shanghai, China: 2010. p. B34 – B39.
- 4 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.
- 5 WEBBER D. S. Alloy dissolution in argon stirred steel [D]. Missouri: University of Science and Technology, 2011: 1-179.