



# DISSOLUÇÃO DE FERRONIÓBIO EM AÇOS LÍQUIDOS E PRINCIPAIS RECOMENDAÇÕES PRÁTICAS PARA SUA ADIÇÃO<sup>1</sup>

Edmundo Burgos Cruz<sup>2</sup>  
Daniel Pallos Fridman<sup>3</sup>  
Rogério Contato Guimarães<sup>4</sup>  
Marcos A. Stuart Nogueira<sup>5</sup>  
Ferdinando Luiz Cavallante<sup>6</sup>

## Resumo

O trabalho apresenta uma caracterização do ferronióbio padrão quanto à sua microestrutura, faixas de temperatura de fusão, obtidas por análise térmica diferencial e uma análise da formação das suas fases durante a solidificação. São apresentados os resultados experimentais de testes de laboratório, realizados em fornos de indução, para avaliação da velocidade de dissolução do ferronióbio em aços líquidos. Estes resultados foram comparados com as previsões feitas através de modelos cinéticos mais recentes propostos na literatura. Foi proposto um modelo alternativo em função dos resultados experimentais obtidos. Com base nesses resultados e nas práticas operacionais de aciarias, são recomendadas as melhores formas para a adição do ferronióbio no refino secundário de aços microligados.

**Palavras-chave:** Ferronióbio; Dissolução; Aço microligado; Aciaria.

## DISSOLUTION OF FERRONIObIUM IN LIQUID STEEL AND BEST ADDITION PRACTICES

### Abstract

This paper presents a microstructural characterization for ferroniobium, its melting temperatures, determined by DTA and its phase transformations during solidification. Experimental laboratory tests were carried out with an induction furnace, in order to evaluate the ferroniobium dissolution kinetics in liquid steel. These results were compared with dissolution models in the recent literature. It was proposed another kinetic model to explain the experimental results. Based on these results and on melting shop experience, the best practices are recommended for ferroniobium addition during microalloyed steels secondary refining.

**Key words:** Ferroniobium; Dissolution; Microalloyed steel; Steelmaking.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, M.Eng., Dr.Eng., Coordenador de Processos Metalúrgicos da CBMM, Araxá, MG, Brasil. Email: edmundoburgos@cbmm.com.br.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista. Engenheiro de Processos da CBMM, Araxá, MG, Brasil. Email: daniel.fridman@cbmm.com.br.

<sup>4</sup> Engenheiro Químico, M.Eng., Dr.Eng., Superintendente de Processos e Sistemas de Gestão da CBMM, Araxá, MG, Brasil. Email: rogerio.guimaraes@cbmm.com.br.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, M.Eng., Diretor de Tecnologia, da CBMM, São Paulo, SP, Brasil. Email: marcos.stuart@cbmm.com.br.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista, Dr. Em Química, Professor Assistente Doutor da Escola Politécnica da USP. Email: flicavallante@uol.com.br.



## 1 INTRODUÇÃO

O mecanismo através do qual ocorre o processo de dissolução de ferroligas em aços líquidos envolve fenômenos complexos de transporte de massa e de energia entre fases sólidas de diferentes densidades e uma fase líquida.

O ferronióbio padrão é um material multicomponente e polifásico. Os diagramas de fases binários FeNb publicados na literatura apresentam divergências. Para o entendimento do mecanismo de dissolução do ferronióbio em aços líquidos, foram realizadas sua caracterização metalográfica e a determinação das suas temperaturas de transformação, esta última por análise térmica diferencial, DTA. Também foram realizados testes de laboratório em fornos de indução, objetivando a avaliação da velocidade de dissolução em diversas condições experimentais de temperatura do banho e tamanho de partícula. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com as previsões feitas através de modelos cinéticos mais recentes propostos na literatura.<sup>(1-4)</sup>

Como resultado deste conjunto de observações, foi desenvolvido um modelo cinético alternativo mais consistente com os resultados experimentais.

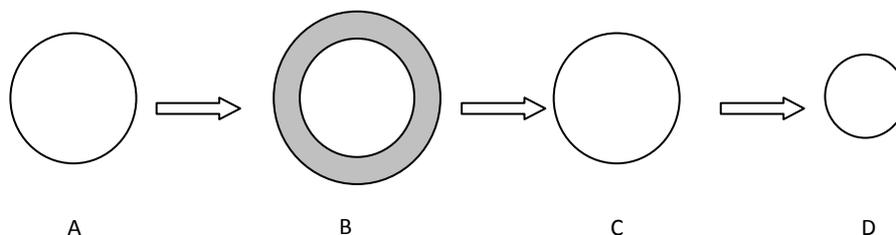
São apresentadas ainda algumas recomendações práticas para a adição de FeNb no refino secundário em panelas de aços microligados.

### 1.1 Modelo de Dissolução do Fe-Nb Padrão

Normalmente o FeNb padrão ou standard é adicionado durante a etapa de ajuste de composição química em operações de refino secundário realizadas em fornos-panela e em estações de degaseificação, como é o caso da unidade RH (Rheinstahl Heraeus). Algumas aciarias ainda conservam a prática de adicioná-lo no vazamento dos conversores a oxigênio ou dos fornos elétricos para panelas, aproveitando a intensa agitação nessa etapa.

Os modelos cinéticos clássicos de dissolução do FeNb<sup>(1-4)</sup> partem do pressuposto que a sua temperatura de fusão é superior às temperaturas em que os aços são normalmente processados. A temperatura aproximada de fusão do FeNb padrão com cerca de 66% Nb em peso, adotada na elaboração destes modelos, é de aproximadamente 1650 °C. Nesta composição o FeNb padrão seria constituído por duas fases sólidas,  $\epsilon$  e  $\zeta$ , com a fase  $\epsilon$  apresentando um temperatura liquidus ao redor de 1.655°C.<sup>(3,4)</sup>

Em decorrência, em temperaturas inferiores a 1.650 °C, a dissolução do FeNb adicionado ao aço líquido ocorreria através de um processo envolvendo a seguinte sequência de etapas:<sup>(1-4)</sup>



**Figura 1.** Etapas do processo de dissolução de uma partícula de Fe-Nb segundo modelos clássicos da literatura.<sup>(1-4)</sup>

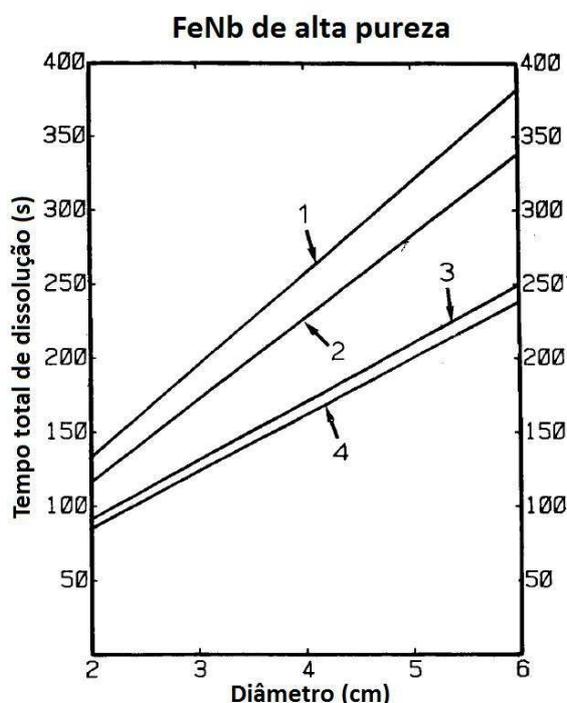


**1ª Etapa (A→B):** Adicionada a um banho de aço líquido, a partícula sólida de Fe-Nb, inicialmente à temperatura ambiente, aquece-se e resfria localmente o aço líquido ao seu redor, promovendo a formação de uma casca solidificada de aço.

**2ª Etapa (B→C):** A casca solidificada de aço ao redor da partícula atinge uma espessura máxima, a partir da qual começa a refundir. Imediatamente após a refusão completa da casca, a partícula de Fe-Nb, ainda não dissolvida, entra em contato direto com o aço líquido.

**3ª Etapa (C→D):** Nesta etapa ocorre a dissolução propriamente dita da partícula de FeNb através de um mecanismo de difusão convectiva pelo estabelecimento de gradientes de concentração, de densidade e de impulsão na fase líquida vizinha à superfície da partícula.

A Figura 2 abaixo resume os resultados mais recentes obtidos através deste modelo clássico, com os tempos de dissolução em fornos de indução de partículas esféricas de FeNb apresentando diâmetros compreendidos entre 2 cm e 6 cm, em condições estáticas (forno desligado) e em condições dinâmicas (forno ligado) e nas condições de temperatura descritas na legenda da figura.



**Figura 2.** Tempos previstos<sup>(4)</sup> para dissolução total das partículas de FeNb de alta pureza, em função do diâmetro e das seguintes condições: Condições estáticas: 1) aço líquido a 1.610<sup>0</sup>C (1.883 K), 2) aço líquido a 1.630<sup>0</sup>C (1.903 K). Condições dinâmicas: 3) aço líquido a 1.620<sup>0</sup>C (1.893 K), 4) aço líquido a 1.630<sup>0</sup>C (1.903 K).

## 1.2 O Sistema Ferro-nióbio

Na literatura podem ser encontradas duas versões principais do diagrama de equilíbrio binário Fe-Nb.<sup>(5-9)</sup> A primeira indica que o diagrama Fe-Nb é formado por duas fases terminais e quatro fases intermediárias. A segunda, sustenta que o diagrama é constituído pelas mesmas fases terminais e duas fases intermediárias estáveis. De acordo com a segunda versão, Okamoto<sup>(10,11)</sup> indica que os diagramas mais coerentes do ponto de vista experimental e termodinâmico são os propostos por Zelaya-Bejarano<sup>(7-9)</sup> e Toffolon,<sup>(12)</sup> constituídos pelas seguintes fases

intermediárias: a) a fase de Laves  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ( $\epsilon$ ) de fusão congruente a aproximadamente  $1.640^\circ\text{C}$  e b) a fase  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  ou  $\text{FeNb}$  ( $\mu$ ) de decomposição peritética a aproximadamente  $1.520^\circ\text{C}$ . Conforme verificado experimentalmente por Zelaya-Bejarano<sup>(7-9)</sup>, o sistema Fe-Nb também apresenta uma terceira fase metaestável,  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ , de decomposição peritetoide, a  $1.490^\circ\text{C}$ , encontrada principalmente em condições de resfriamento lento. Tenório<sup>(5,6)</sup> confirmou a presença dessa fase metaestável em lingotes de FeNb padrão ou standard contendo aproximadamente 67% de nióbio. Na Figura 3, são apresentados os diagramas de fase do sistema Fe-Nb reportados por Okamoto<sup>(11)</sup> e Zelaya-Bejarano.<sup>(7-9)</sup>

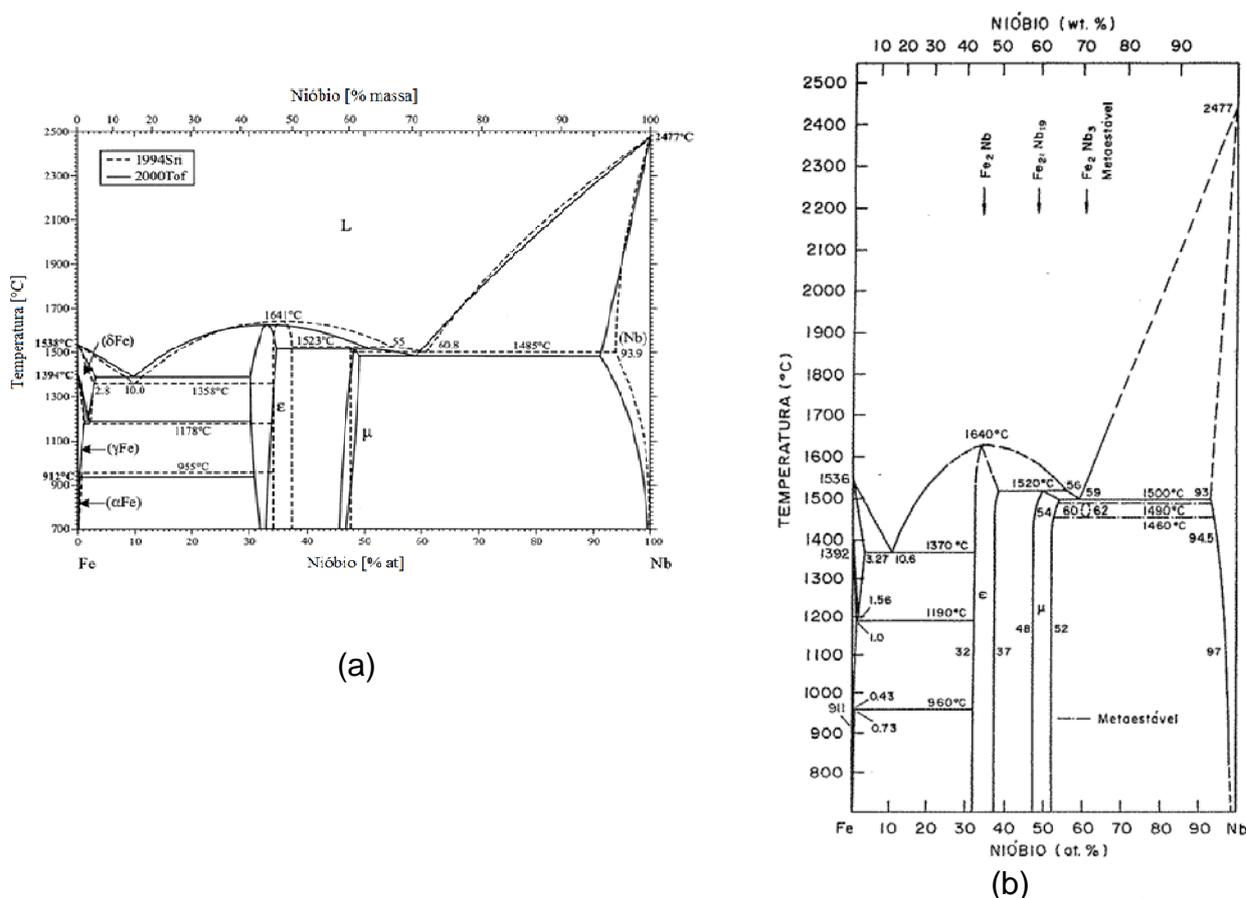


Figura 3. Diagramas de fase do sistema Fe-Nb segundo (a) Okamoto<sup>(11)</sup> e (b) Zelaya-Bejarano.<sup>(7-9)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Caracterização do Ferronióbio Padrão

Lingotes de FeNb padrão ou standard foram caracterizados microestruturalmente para identificação das suas fases constituintes em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura acoplado com sonda EDS.

Para as observações via microscopia óptica, as amostras polidas até 1 micra foram submetidas a um ataque eletrolítico em solução aquosa saturada em ácido oxálico, utilizando um catodo de aço inoxidável, com tensão de 22,5 V e 5 A.

Foram feitos estudos com análise térmica diferencial (DTA) para a determinação das temperaturas de transformação de fases, empregando-se cadinhos de alumina e atmosfera dinâmica de argônio ultra-puro. Adotou-se o seguinte ciclo térmico: rampa de aquecimento a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1.590^\circ\text{C}$ , patamar de 5 minutos a  $1.590^\circ\text{C}$  para



homogeneização térmica e química da amostra, resfriamento a 20 °C/min até 1.200°C, seguido de desligamento do forno. Todas as amostras ensaiadas tinham 1 g de massa e foram previamente moídas para granulometria inferior a 0,075 mm.

## 2.2 Testes de dissolução do ferronióbio padrão em aço líquido.

Ensaio de dissolução de FeNb em aço líquido foram realizados em escala de laboratório variando a temperatura do banho e o diâmetro das partículas com o propósito de avaliar a velocidade de dissolução da ferroliga e a sua aderência aos modelos propostos na literatura<sup>(1-4)</sup>. Partículas de FeNb de aproximadamente 7 mm e 15 mm de diâmetro equivalente, contendo valores de Nb em torno de 66%, foram adicionadas a banhos de aço líquido a 1.575°C e 1.625°C, em quantidade suficiente para atingir teores finais entre 0,05% e 0,06% em peso de Nb no metal.

Os ensaios de dissolução do FeNb foram realizados adotando-se o seguinte procedimento experimental: a) fusão da carga de 17 kg de aço baixo carbono (0,1% C máximo), b) acerto da temperatura nos valores desejados, de 1.575°C ou 1.625°C, c) desoxidação por adição de FeMn, Si, Al e CaSi, d) adição de outros microligantes (V e Ti), seguida de amostragem do metal, e) adição das partículas de FeNb padrão de aproximadamente 7 mm ou 15 mm de diâmetro, seguida de amostragem de metal líquido por sucção em tubos de quartzo, a 7,5 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s, 600 s e 900 segundos e f) vazamento do metal em molde de areia. Com exceção da última etapa, as demais foram conduzidas sob proteção de argônio de pureza comercial.

O teor de nióbio das amostras retiradas ao longo dos ensaios de dissolução foi determinado por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado, ICP.

Amostras de metal líquido retiradas por sucção também foram observadas por MEV/EDS para análise microestrutural, com o objetivo de revelar a forma de incorporação do Nb na matriz do aço. A análise microestrutural mostrou que o nióbio foi dissolvido homoganeamente na matriz de aço em todos os casos.

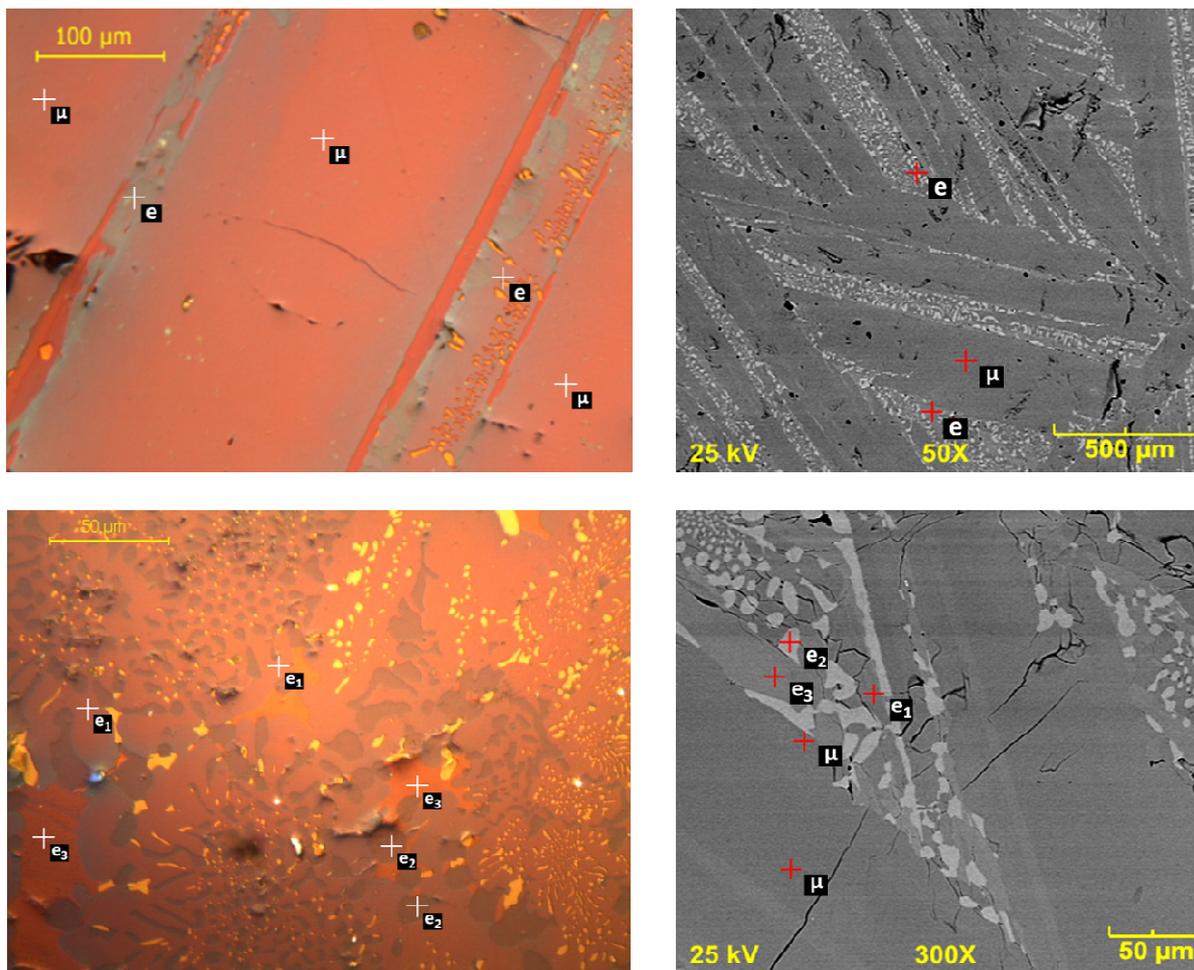
## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização do Ferronióbio Padrão

O aspecto microestrutural típico dos lingotes de FeNb, com teor médio de Nb de 66%, é apresentada na Figura 4.

As composições químicas médias das fases constituintes das amostras analisadas de FeNb padrão estão apresentadas na Tabela 1.

O FeNb é formado por grandes agulhas ou plaquetas primárias da fase Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> ou FeNb ( $\mu$ ) e de regiões de formação eutética (e). Constatou-se que as regiões eutéticas (e) são constituídas por duas fases estáveis: Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> ou FeNb (e<sub>1</sub>) e a terminal rica em nióbio (e<sub>2</sub>), além de uma terceira fase metaestável Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> (e<sub>3</sub>).



(a) Microscopia Óptica.

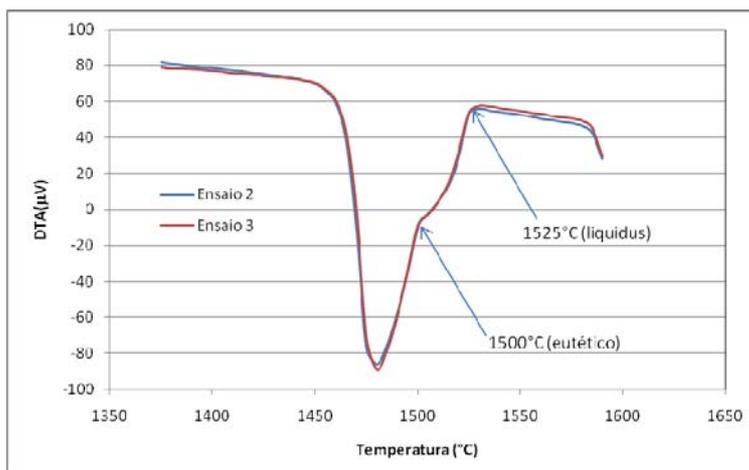
(b) Microscopia Eletrônica de Varredura.

**Figura 4.** Aspecto microestrutural típico do FeNb padrão. Observa-se a presença de grandes plaquetas primárias da fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $\mu$ ) e de regiões de formação eutética (e). As regiões eutéticas (e) por sua vez são constituídas por duas fases estáveis  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $e_1$ ) e a terminal rica em nióbio ( $e_2$ ), além da terceira fase metaestável  $Fe_2Nb_3$  ( $e_3$ ).

**Tabela 1.** Composições médias e desvios padrão (D.P.) das fases constituintes do Fe-Nb padrão ou standard

REGIÃO	FASE	% (Atômico)							% (Peso)					
		Al	Si	Ti	Mn	Fe	Nb	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Nb	
Plaquetas ( $\mu$ )	$Fe_{21}Nb_{19}$ (Primário) ( $\mu$ )	Média	2,2	3,2	0,9	0,8	43,5	49,4	0,8	1,2	0,6	0,6	33,5	63,2
		D.P.	0,3	0,6	0,1	0,1	0,8	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,6
Eutético (e)	$Fe_{21}Nb_{19}$ (Eutético) $e_1$	Média	2,2	1,2	1,5	0,8	43,8	50,5	0,8	0,5	1,0	0,6	33,3	63,8
		D.P.	0,3	0,7	0,3	0,1	1,0	0,5	0,1	0,3	0,2	0,0	0,7	0,6
	$Ni\acute{o}bio$ (Eutético) $e_2$	Média	0,8	0,0	1,5	0,3	6,2	91,3	0,2	0,0	0,8	0,2	3,9	94,9
		D.P.	0,2	0,0	0,3	0,1	0,6	0,6	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4	0,4
$Fe_2Nb_3$ (Eutético) $e_3$	Média	1,6	1,0	1,9	0,7	36,5	58,3	0,6	0,4	1,2	0,5	26,6	70,8	
	D.P.	0,3	0,3	0,4	0,1	0,5	0,4	0,1	0,1	0,3	0,0	0,4	0,4	

Na Figura 5 são apresentados os resultados da análise térmica diferencial (DTA) do FeNb, na qual são indicados os valores de temperatura de liquidus e de transformação eutética, de 1.500°C e 1.525°C, respectivamente.



**Figura 5.** Curvas de análise térmica diferencial da liga FeNb com 66% de Nb. As diferentes curvas referem-se a amostras distintas do mesmo material.

### 3.2 Testes de Dissolução do Ferronióbio Padrão em Aço Líquido

Os resultados obtidos nos ensaios de dissolução de FeNb padrão são apresentados na Figura 6 em termos das curvas de variação do teor de nióbio no aço líquido em função do tempo, para as temperaturas de 1.575°C e 1.625°C e os dois diâmetros de partícula de FeNb adotados neste trabalho (7 mm e 15 mm).

As velocidades de dissolução do FeNb, indicados na figura 6 pelo tempo necessário para atingir o teor visado de 0,05% a 0,06% de Nb em peso no banho metálico, mostraram que:

- As partículas de menor diâmetro equivalente (7 mm) foram incorporadas de maneira rápida e completa no aço líquido, tanto na maior (1.625°C) como na menor temperatura (1.575°C), sendo que o tempo de dissolução foi inferior a 15 segundos em ambos os casos.
- As partículas de maior diâmetro equivalente (15 mm) também sofreram rápida dissolução no banho metálico, com tempos de dissolução inferiores a 30 e 15 segundos nas temperaturas de 1.575°C e 1.625°C, respectivamente.
- O teor de nióbio dissolvido no metal permaneceu próximo à faixa de composição objetivada (0,05% a 0,06%) ao longo dos ensaios indicando que não houve perdas por oxidação sob atmosfera de argônio.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Ferronióbio Padrão

O trabalho confirmou os resultados verificados por Tenório<sup>(5,6)</sup> e previsto pelo diagrama de fases proposto por Zelaya-Bejarano.<sup>(7-9)</sup> O FeNb padrão é constituído por grandes agulhas ou plaquetas primárias da fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $\mu$ ) e de regiões de formação eutética (e). Por sua vez, as regiões eutéticas (e) são formadas por duas fases estáveis:  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $e_1$ ) e a terminal rica em nióbio ( $e_2$ ), além de uma terceira fase metaestável  $Fe_2Nb_3$  ( $e_3$ ).

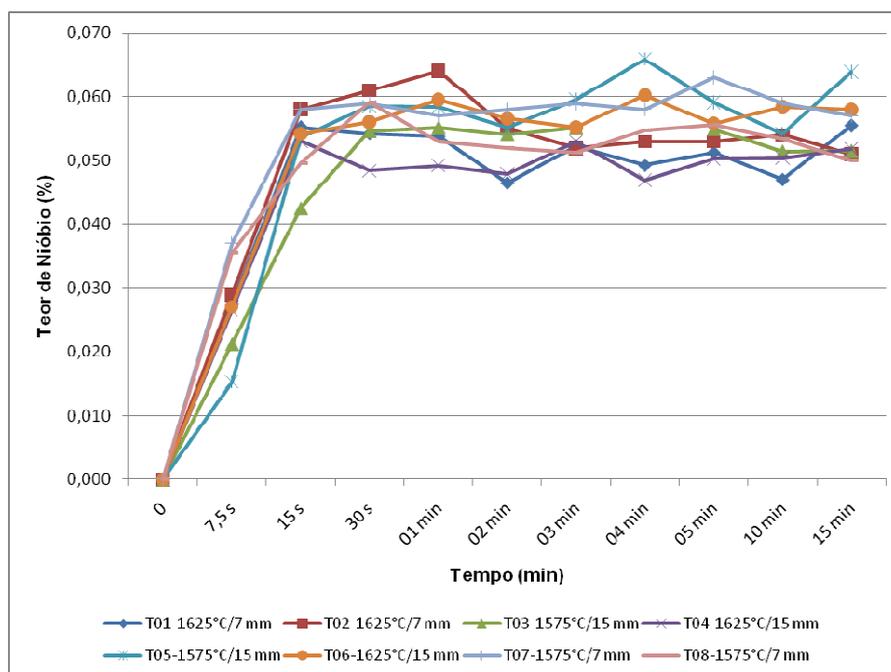
Como observado na tabela 1 e constatado por Tenório,<sup>(5,6)</sup> a fase primária  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $\mu$ ) contém teores mais elevados de silício e de alumínio em solução sólida. A fase terminal rica em nióbio do eutético ( $e_2$ ) apresenta teores relativamente elevados de ferro em solução sólida. As fases do eutético  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $e_1$ ) e



$\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  ( $e_3$ ) contém menores teores de silício e maiores teores de titânio em relação às demais fases.

As temperaturas liquidus e de transformação eutética do FeNb determinadas neste trabalho de 1.500°C e 1.525°C, respectivamente, foram similares aos valores reportados por Zelaya-Bejarano.<sup>(7-9)</sup> Na análise de DTA, foram encontradas diferenças de até 20°C entre os valores determinados no aquecimento e no resfriamento das diferentes amostras ensaiadas, as quais foram atribuídas a possíveis gradientes de temperatura e concentração na fase de aquecimento.

Verifica-se que tanto as fases constituintes como a temperatura de fusão do FeNb padrão observadas experimentalmente diferem das que foram pressupostas nos modelos clássicos de dissolução,<sup>(1-4)</sup> indicando a possibilidade de ocorrer o início da fusão do FeNb ao redor de 1.500°C.



**Figura 6.** Teor de nióbio no aço líquido em função do tempo, para temperaturas de 1.575°C e 1.625°C e diâmetros de partícula de FeNb de 7 mme 15 mm.

## 4.2 Testes de Dissolução do Ferronióbio Padrão em Aço Líquido

Comparando os tempos necessários para dissolução completa das partículas de FeNb adicionadas neste trabalho com aqueles estimados por modelos da literatura, extrapolados para tamanhos menores a partir da Figura 2, constata-se que os primeiros são significativamente inferiores aos previstos pelos modelos clássicos mais recentes.<sup>(4)</sup> Isso, mesmo em condições dinâmicas de agitação do banho metálico.

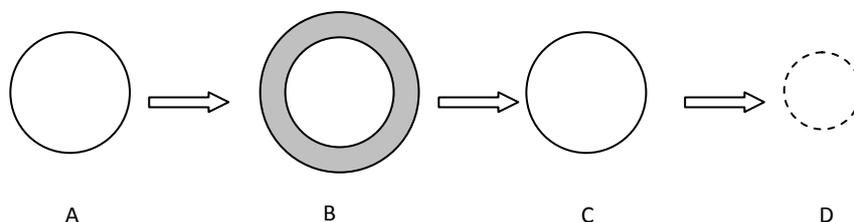
Estas evidências experimentais tornaram necessária a revisão do mecanismo cinético de dissolução em relação aos modelos clássicos, cujo mecanismo proposto é esboçado na Figura 7.

**1ª Etapa (A→B):** Formação de uma casca de aço solidificado ao redor da partícula inicialmente sólida, cuja espessura cresce até a partícula atingir uniformemente a temperatura liquidus do aço, de maneira idêntica à dos modelos clássicos.

**2ª Etapa (B→C):** Dissolução completa da casca no aço líquido, da mesma forma que nos modelos clássicos.



3ª Etapa (C→D): Elevação da temperatura da partícula de FeNb da temperatura liquidus do aço até a sua temperatura de liquação até a sua fusão e dissolução propriamente dita no aço líquido.



**Figura 7.** Etapas do processo de dissolução de uma partícula de Fe-Nb sugerido no presente trabalho.

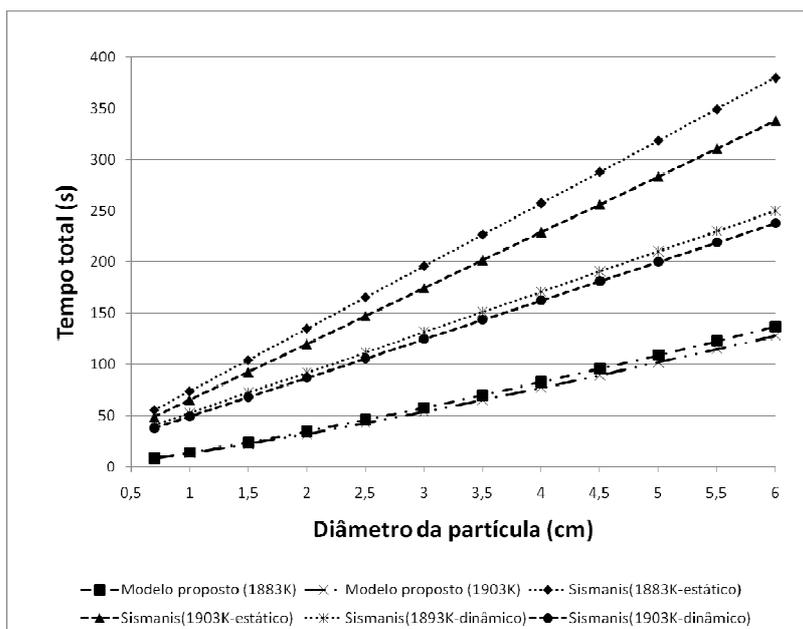
Com base nesse mecanismo, um modelo cinético de dissolução foi desenvolvido para partículas de forma esférica, supondo-se que durante todo o intervalo de formação, crescimento e refusão da casca solidificada a temperatura da interface casca/partícula seja a temperatura liquidus do aço. A espessura da casca de aço solidificada foi calculada através de um balanço térmico onde o calor necessário para aquecimento da partícula de Fe-Nb da temperatura ambiente (298 K) até a temperatura liquidus é suprido pelo aço líquido. Esta quantidade, por sua vez, é a soma do calor sensível de resfriamento do aço líquido de sua temperatura de elaboração até a temperatura liquidus com o calor latente de fusão do aço.

Durante todas as três etapas acima mencionadas o modelo proposto pressupõe que o processo seja cineticamente controlado por transferência de calor do aço líquido para a casca solidificada nas duas primeiras etapas e por transferência de calor do aço líquido para a partícula na terceira etapa, sempre em regime de convecção natural. Deste modo, os tempos de duração de cada uma destas etapas são obtidos por integração da equação de Fourier com o coeficiente de transferência de calor determinado por valores empíricos do número de Nusselt. No apêndice A estão apresentados de maneira resumida os cálculos referentes ao modelo desenvolvido no presente trabalho.

As duas curvas inferiores da Figura 8 mostram os tempos de dissolução estimados por este modelo nas duas temperaturas dos ensaios deste trabalho e na faixa de variação de tamanhos de 0,75 cm a 6 cm. É possível verificar então que os valores estimados pelo modelo proposto são substancialmente inferiores aos modelos clássicos da literatura<sup>(4)</sup> (quatro curvas superiores) e estão mais próximos dos valores experimentais deste trabalho. A pequena diferença nos tempos experimentais obtidos neste trabalho pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- as partículas não são esféricas e a superfície específica para transferência de calor é maior;
- ocorrência de outras transformações de fase;
- influência não quantificada da agitação do banho (convecção forçada ao invés de convecção natural).

Esse trabalho deverá prosseguir com experimentos e ajustes adicionais a fim de aprimorar o modelo proposto.



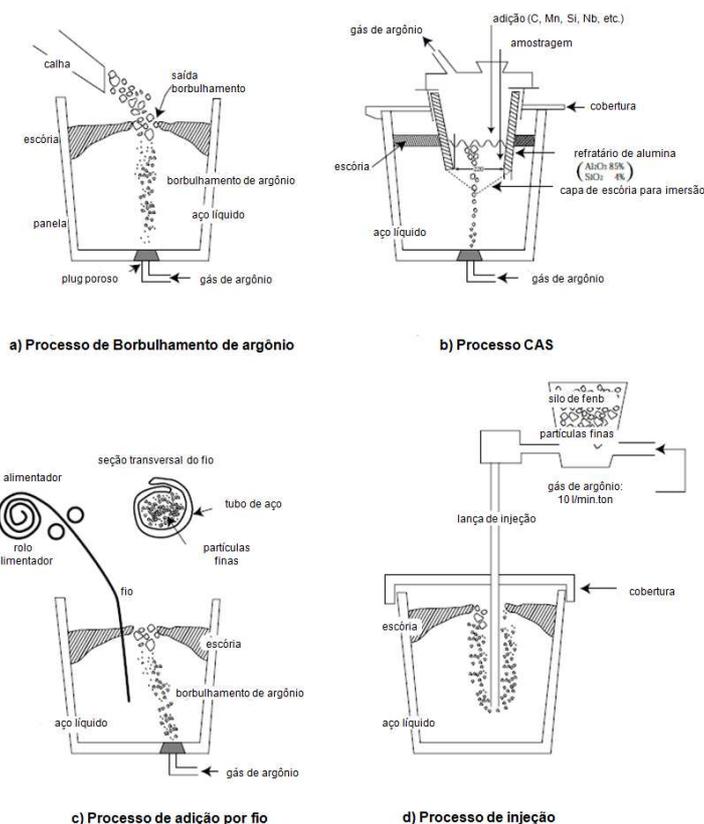
**Figura 8.** Variação do teor de nióbio no aço líquido em função do tempo previstos pelos modelos da literatura<sup>(4)</sup> e pelo modelo proposto neste trabalho.

## 5 RECOMENDAÇÕES PRÁTICAS PARA A ADIÇÃO DE FeNb EM AÇOS.

Normalmente o FeNb é adicionado durante a etapa de ajuste de composição química em operações de refino secundário realizadas em fornos-panela e em estações de desgaseificação. As técnicas adotadas objetivam maximizar os efeitos da agitação intensa e das granulometrias mais finas, visando acelerar a sua dissolução. Por isso, há casos onde o FeNb é adicionado através de imersão de arames ou de injeção pneumática, como é mostrado na Figura 9,<sup>(13)</sup> mas são comuns adições manuais ou por meio de sistemas automáticos de silos.

As principais recomendações para a obtenção da maior velocidade de dissolução e a máxima incorporação do FeNb adicionado são as seguintes:

- Apesar da baixa afinidade do nióbio por oxigênio, sempre adicionar o FeNb após a alimentação de desoxidantes ou seja em banhos desoxidados ou acalmados. Assim, o FeNb normalmente deve ser a última ou penúltima adição, após o silício e/ou alumínio, no vazamento de conversores a oxigênio e de fornos elétricos a arco e/ou em painelas ou fornos panela.
- Evitar a sedimentação de partículas de FeNb no fundo do reator, devido à sua maior densidade ( $8,1 \text{ g/cm}^3$ ) em relação ao aço líquido ( $6,8 \text{ g/cm}^3$ ), através de borbulhamento de argônio ou da sua adição durante as transferências do banho, seja de conversores BOF, seja de fornos elétricos, para painelas.
- Agitar com argônio acelera a incorporação do FeNb mas deve-se evitar o excesso de agitação, pois esta pode intensificar a reoxidação do banho, o pick-up de gases (hidrogênio e nitrogênio) e/ou a retenção de finos de FeNb na escória. Como na prática operacional os tempos de refino sob agitação são da ordem de 10 min a 15 min, eles são suficientes para dissolver o FeNb nas suas granulometrias usuais de utilização, de até 50 mm.
- Para as granulometrias inferiores a 2 mm, que são aquelas com as maiores velocidades de incorporação, utilizar sempre que possível as adições do FeNb em latas, em arames ou por sistemas pneumáticos, evitando suas perdas por retenção nas escórias ou nos sistemas de exaustão.



**Figura 9.** Métodos de adição de FeNb durante os processos de refino do aço.<sup>(13)</sup>

A adoção dos cuidados acima mencionados permite a obtenção de rendimentos superiores a 94% para as práticas mais simples de adição manual em panela ou fornos panela. Estes rendimentos podem chegar até a 100% para adições em reatores RH, onde a agitação promove o contato direto entre as partículas e o banho metálico eliminando as perdas para a escória.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na caracterização do FeNb e nos ensaios de simples adição de partículas de FeNb padrão sobre o aço líquido concluiu-se que:

- O FeNb padrão é constituído por agulhas ou plaquetas primárias da fase  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $\mu$ ) e de regiões de formação eutética (e). Por sua vez, as regiões eutéticas (e) são formadas por duas fases estáveis:  $Fe_{21}Nb_{19}$  ou FeNb ( $e_1$ ) e a terminal rica em nióbio ( $e_2$ ), além de uma terceira fase metaestável  $Fe_2Nb_3$  ( $e_3$ ).
- A temperatura liquidus do FeNb contendo 66% de Nb determinada por análise térmica diferencial foi de  $1.525^{\circ}C$  e a temperatura de transformação eutética foi de  $1.500^{\circ}C$ , compatíveis com os valores reportados por Zelaya-Bejarano. Estes valores são inferiores às temperaturas de fusão admitidas nos modelos clássicos de dissolução de FeNb.
- A dissolução das partículas de FeNb de 7 mm e 15 mm de diâmetro equivalente ocorreu de maneira rápida e em tempos inferiores a 15 segundos, a  $1.625^{\circ}C$  e 30 segundos, a  $1.575^{\circ}C$ , respectivamente.
- Os tempos de dissolução das partículas de FeNb de 7 mm e 15 mm de diâmetro deste trabalho foram inferiores aos previstos pelos modelos clássicos mais recentes de dissolução do FeNb.



- e) Tomando-se 1.525°C como a temperatura de fusão do FeNb padrão, desenvolveu-se um modelo alternativo de dissolução do FeNb, que apresentou estimativas do tempo de dissolução mais próximos dos valores experimentais que os modelos da literatura.
- f) Apesar da facilidade de dissolução do FeNb no aço líquido, cuidados são recomendados principalmente na adição das partículas de granulometria mais fina para evitar perdas por retenção mecânica na escória ou por aspiração pelos sistemas de exaustão. Para o caso de FeNb de granulometria inferior a 2mm, cuja dissolução ocorre mais rapidamente no líquido, sempre que possível é recomendada a sua adição em latas, em arames ou por sistemas pneumáticos.

## REFERÊNCIAS

- 1 ARGYROPOULOS, S.A; GUTHRIE, R.I.L. Addition kinetics in steelmaking. In: ELECTRIC FURNACE PROCEEDINGS, ISS-AIME, 1977, v. 35, p. 30-41.
- 2 ARGYROPOULOS, S.A; GUTHRIE, R.I.L. Dissolution kinetics of ferroalloys in steelmaking. STEELMAKING PROCEEDINGS, Pittsburgh, PA, 1982, v. 65, p. 156-167.
- 3 GOURTSOYANNIS, L.; GUTHRIE, R.I.L.; RATZ, G.A. Dissolution of ferromolybdenum, ferroniobium and rare earth (lanthanide) silicide in cast iron and steel melts. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE PROCEEDINGS, ISS-AIME, 1984, v. 42, p.119-132.
- 4 SISMANIS, P.G., The dissolution of niobium and zirconium in liquid steel. (Thesis, Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University). 1987. pp. 274.
- 5 TAKANO, C.; TENÓRIO, J. A. S. Caracterização da Estrutura de Ferro Nióbio. In: ILAFA, 1988, Salvador. FERROALEACIONES 88, 1988. p. k1-k6.
- 6 TENÓRIO, J.A.S. Carbonetação do ferro-nióbio. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP). 1988. pp. 130.
- 7 J.M. ZELAYA-BEJARANO; GAMA, S. RIBEIRO, C.A. EFFENBERG, G. SANTOS, C. "On the Existence of the Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> Phase in the FeNb System. *Z. Metallkunde*, v. 82, n. 8, p. 615-619. 1991.
- 8 J.M. ZELAYA-BEJARANO. "Estudo do diagrama ternário ferro-alumínio-nióbio". (Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas). 1993. pp.147.
- 9 J.M. ZELAYA-BEJARANO; GAMA, S. RIBEIRO, C.A. EFFENBERG, G. "The iron – niobium phase diagram", *Z. Metallkunde*, v. 84, n. 3, p. 160-164. 1993.
- 10 OKAMOTO, H; Comment on FeNb (Iron-Niobium), *Journal of Phase Equilibria*, v.16, n.4, p. 369-370, 1995.
- 11 OKAMOTO, H; FeNb (Iron-Niobium), *Journal of Phase Equilibria*, v.23, n.1, p. 112, 2002.
- 12 TOFFOLON, C; SERVANT, C; Thermodynamic Assessment of the FeNb System, *CALPHAD*, v.24, n.2, p.97, 2000.
- 13 KAJIOKA, H. Niobium in Steelmaking Process. Niobium: How to use niobium for improvement of steel properties, CBMM Asia Co Ltd., 2005. p. 1-27.



## APÊNDICE A

No desenvolvimento do modelo<sup>(1,2)</sup> foi pressuposto que tanto na etapa de formação e crescimento da casca solidificada de aço ao redor da partícula de FeNb, como na sua refusão, a temperatura da interface casca/aço líquido seja constante e igual à temperatura liquidus do aço (1.520°C). O modelo pressupõe também que o processo de transferência de calor se verifica por convecção natural. Sendo o mesmo o regime térmico de transferência de calor nas duas primeiras etapas, é pressuposto também que o tempo de formação da casca solidificada ( $t_1$ ) seja igual ao da sua completa dissolução ( $t_2$ ). Considerando esféricas as partículas de FeNb,  $t_1$  e  $t_2$  são calculados por integração da equação de Fourier:

$$q = \frac{dH}{Adt} = \frac{\rho^{a\text{coliq.}} [L_f + c_p \Delta\theta] 4\pi r^2 dr}{4\pi r^2 dt} = \frac{\rho^{a\text{coliq.}} [L_f + c_p \Delta\theta] dr}{dt} = h\Delta\theta = \frac{\lambda Nu}{2r} \Delta\theta \quad [1]$$

Nessa expressão,  $\rho$  é a densidade,  $L_f$  o calor de fusão do aço líquido,  $c_p$  é a capacidade térmica,  $\Delta\theta$  é o grau de superaquecimento,  $\lambda$  é a condutividade térmica do aço líquido e  $r$  é o raio da casca. Deste modo, tem-se que:

$$t_1 = t_2 = \int_{R_o}^{R_o+e} \frac{2\rho^{a\text{coliq.}} [L_f + c_p \Delta\theta]}{\lambda Nu} r dr \quad [2]$$

Onde  $e$  é a espessura máxima da casca e  $Nu$  é o número de Nusselt dado por:

$$Nu^{1/2} = 0,60 + 0,387 \left( \frac{Ra}{\{1 + (0,559/Pr)^{9/16}\}^{16/9}} \right)^{1/6} \quad [3]$$

Onde  $Ra$ , número de Rayleigh e  $Pr$ , número de Prandtl, são dados por:

$$Ra = \frac{\rho^2 \beta g C_p^{a\text{coliq.}} \Delta\theta d^3}{\mu \lambda} \quad Pr = \frac{\mu C_p^{a\text{coliq.}}}{\lambda} \quad [4]$$

Nestas expressões  $\beta$  é o coeficiente volumétrico de expansão térmica,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $d$  é o diâmetro da partícula de FeNb e  $\mu$  é a viscosidade do aço líquido. Na etapa 3 também é pressuposto que o processo seja determinado cineticamente por convecção natural com o tempo  $t_3$  de dissolução dado por:

$$t_3 = \int_0^R \frac{2\rho^{FeNb} [L_f^{FeNb} + c_p^{FeNb} \Delta\theta']}{\lambda Nu'} r dr \quad [5]$$

Onde  $\Delta\theta$  é a diferença entre a temperatura do aço líquido e a temperatura liquidus do FeNb e  $Nu'$  é dado por

$$Nu' = 2 + 0,060 Gr^{1/4} Pr^{1/3} \quad [6]$$

Na expressão [6]  $Gr$  é o número de Grashof dado por:

$$Gr = \frac{g \cdot d^3 \rho \Delta\rho}{\mu^2} \quad [7]$$

Com  $\Delta\rho$  sendo a diferença de densidades entre o aço líquido e o FeNb.

<sup>1</sup> POIRIER, D.R.; GEIGER, G.H. Transport Phenomena in Materials Processing. TMS. Warrendale PA. (1994) p.258-262.

<sup>2</sup> ARGYROPOULOS, S.A.; GUTHRIE, R.I.L. Dissolution kinetics of ferroalloys in steelmaking. STEELMAKING PROCEEDINGS, Pittsburgh, PA, 1982, v. 65, p. 156-167.