

COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS PARA ESTIMAR NITROGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA EM AÇOS ULTRA-BAIXO CARBONO ¹

Gabrielle Sales Rodrigues ²
José Adilson de Castro ³
Marcos Flávio de Campos ⁴

Resumo

Nitrogênio e carbono em solução sólida podem provocar aumento do limite de escoamento em aços ultra baixo carbono e em aços livres de intersticiais. Para evitar esse problema é necessário conhecer os teores de nitrogênio e de carbono em equilíbrio com a austenita, além da fração volumétrica e composição química dos precipitados Nb(C,N), Ti(C,N), MnS, Ti₄C₂S₂ e TiS. É descrito um modelo termodinâmico que permite estimar a quantidade de nitrogênio e carbono em solução sólida na austenita. O modelo depende da existência de dados termodinâmicos confiáveis. Os resultados indicam que Ti(C,N) rico em nitrogênio precipita inicialmente em temperaturas mais altas, mas este tende a transformar-se em TiC a temperaturas mais baixas. Isso indica que poderá sobrar carbono em solução sólida se a velocidade de resfriamento não for suficiente para o Ti(C,N) transformar-se em TiC.

Palavras-chave: Aços ultra baixo carbono; Aços livres de intersticiais; Modelo termodinâmico.

COMPARISON BETWEEN MODELS TO ESTIMATE NITROGEN IN SOLID SOLUTION FOR ULTRA LOW CARBON STEELS

Abstract

Nitrogen and carbon in solid solution may result in increase of the yield stress of ultra low carbon steels and interstitial free steels. To avoid this problem, it is necessary to know the content of nitrogen and carbon in equilibrium with austenite, besides the volume fraction and chemical composition of the precipitates Nb(C,N), Ti(C,N), MnS, Ti₄C₂S₂ and TiS. A thermodynamic model able to estimate the amount of nitrogen and carbon in the austenite is described. The model depends on the reliability of the available thermodynamic data. The results indicate that nitrogen-rich Ti(C,N) precipitates at higher temperatures, but it transforms into TiC at lower temperatures. This indicates that some carbon maybe free in solid solution if the cooling speed is not sufficient for the transformation of Ti(C,N) into TiC.

Key words: Ultra low carbon steels; Interstitial free steels; Thermodynamic model.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Mestranda em Engenharia Metalúrgica. EEIMVR- Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420. Vila Santa Cecília. Tel: 24 33443030, email: gabigrmetal@hotmail.com

³ Professor. EEIMVR- Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420. Vila Santa Cecília. Tel: 24 33443030, email: adilson@metal.eeimvr.uff.br

⁴ Professor. EEIMVR- Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420. Vila Santa Cecília. Tel: 24 33443030, email: mcampos@metal.eeimvr.uff.br

1 INTRODUÇÃO

Um importante problema prático na produção de aços com teor de carbono muito pequeno, como os aços IF (*Interstitial Free*, ou livres de intersticiais) ou os aços ultra-baixo-carbono é a estimativa da quantidade de intersticiais (carbono e nitrogênio) em solução sólida. Para realizar esta estimativa é necessário conhecer a composição química dos precipitados existentes e sua fração volumétrica, sendo que ambas variam conforme a temperatura.

Porém, a determinação experimental destas quantidades (composição química e fração volumétrica dos precipitados) é muito difícil, nestes casos. Uma possibilidade seria usando a técnica extração de precipitados aliada a Difração de Raios-X,⁽¹⁾ porém a pequena fração volumétrica dos precipitados nesses aços com baixos teores de elementos de liga dificulta muito a aplicação deste método. Uma outra possibilidade seria Microscopia Eletrônica de Transmissão, porém essa técnica não é muito disponível, e é praticamente impossível a obtenção de uma estatística razoável.

Em face às dificuldades apresentadas pelos poucos métodos experimentais possíveis, o uso de modelos termodinâmicos^(2,3) aparece como uma alternativa viável para uma estimativa da quantidade de intersticiais (carbono e nitrogênio) em solução sólida.

Uma outra vantagem do modelamento termodinâmico é poder avaliar uma situação complexa com diversos elementos de liga, entre os quais Ti, Mn, S, C, N, Nb. A existência desses elementos de liga pode levar ao aparecimento de vários diferentes precipitados, como por exemplo: Nb(C,N),⁽⁴⁾ Ti(C,N), MnS, Ti₄C₂S₂ e TiS.⁽³⁾

Acredita-se que problemas como o escoamento descontínuo (o serrilhado na curva tensão-deformação) possam ser causados por átomos intersticiais, como Nitrogênio, que atuaria bloqueando a movimentação de discordâncias (atmosfera de Cottrell). Isso aumentaria o limite de escoamento, podendo causar problemas na etapa de conformação mecânica desses aços. Portanto, é um assunto de industrial interesse a determinação da quantidade de intersticiais (carbono e nitrogênio) em solução sólida na austenita.

2 MODELOS TERMODINÂMICOS

2.1 O Modelo do Produto de Solubilidade

A estimativa pelo produto de solubilidade indica a sequência de precipitação, que é no exemplo apresentado um sistema contendo Ti, S, Mn, Nb, N e C, vide a Figura 1.⁽⁵⁾ O produto de solubilidade permite conhecer quais precipitados são provavelmente estáveis a uma dada temperatura, porém não permite determinar a quantidade de intersticiais (carbono e nitrogênio) em solução sólida. Ainda assim, deve ser ressaltado que o modelo do produto de solubilidade (Tabela 1⁽⁵⁾) é sem dúvida válido como uma primeira estimativa. Modelos mais sofisticados, como o modelo da atividade, permitem incorporar os parâmetros de Wagner ou o coeficiente de atividade, e isso possibilita um modelamento mais detalhado, como será visto a seguir (seção 2.2).

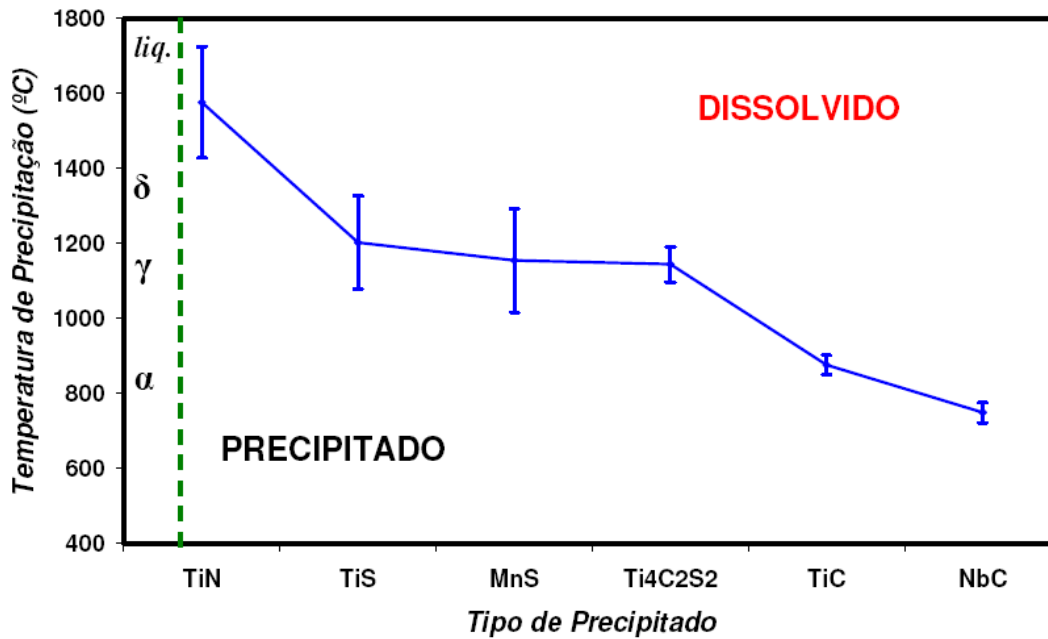


Figura 1. Mapa de precipitação de compostos usualmente encontrados em aços livre de intersticiais em função da temperatura.⁽⁵⁾ α , γ e δ são as diferentes formas alotrópicas do ferro. As barras de erro indicam a incerteza quanto a temperatura.

Tabela 1 – Valores empregados por Bittencourt⁽⁵⁾ para a construção da Figura 1

Produto de Solubilidade	log (k)
$[\%Ti][\%N]$	$-\frac{15790}{T} + 5,40$
$[\%Ti][\%C]$	$-\frac{7000}{T} + 2,75$
$[\%Ti][\%S]$	$-\frac{13975}{T} + 5,43$
$[\%Ti][\%C]^{0,5}[\%S]^{0,5}$	$-\frac{17045}{T} + 7,90$
$[\%Nb][\%C]^{0,87}$	$-\frac{7020}{T} + 2,81$
$[\%Nb][\%C]^{0,7}[\%N]^{0,2}$	$-\frac{9450}{T} + 4,12$
$[\%Mn][\%S]$	$-\frac{11625}{T} + 5,02$
$[\%Nb][\%N]$	$-\frac{10150}{T} + 3,79$
$[\%Al][\%N]$	$-\frac{6770}{T} + 1,03$

2.2 Modelo da Atividade

Em uma série de artigos, Liu, Jonas e colaboradores^(2,3,6) objetivaram estudar a formação e a competição de formação de precipitados na austenita. Nesta seção será discutido o método originalmente proposto por Liu e Jonas.⁽²⁾ Esses autores avaliaram: as frações de equilíbrio molares do TiC, TiN e MnS; as frações molares do Ti, C, N, S e Mn na austenita; além da fração molar do carbono no carbonitreto (Ti(C_yN_{1-y})), que por razões de simplificação é chamado de Ti(CN) ao longo do artigo).

Inicialmente foi calculado o equilíbrio termodinâmico entre a austenita e os seguintes compostos: Ti(C_yN_{1-y}), Ti₄C₂S₂ e MnS. Contrariamente ao afirmado por Liu e Jonas,⁽²⁾ não existe solubilidade mútua entre o carbosulfeto de titânio e o sulfeto de manganês, pois estas fases, MnS e Ti₄C₂S₂, apresentam diferentes estruturas cristalinas. A estrutura cristalina do Ti₄C₂S₂ é hexagonal (194), P63 mmc, muito semelhante a do TiS. O MnS, em geral, aparece com a estrutura cristalina do NaCl, a qual é cúbica (225) F m -3 m.

As seguintes equações representam o equilíbrio entre Ti, C, N, S e Mn:

$$\ln a_{Ti}^{\gamma} + y \ln a_{C}^{\gamma} + (1-y) \ln a_{N}^{\gamma} = \Delta^{\circ}G_{Ti(CN)} / RT \quad [1a]$$

$$4 \ln a_{Ti}^{\gamma} + 2 \ln a_{C}^{\gamma} + 2 \ln a_{S}^{\gamma} - \ln a_{Ti_4C_2S_2} = \Delta^{\circ}G_{Ti_4C_2S_2} / RT \quad [1b]$$

$$\ln a_{Mn}^{\gamma} + \ln a_{S}^{\gamma} - \ln a_{MnS} = \Delta^{\circ}G_{MnS} / RT \quad [1c]$$

onde a_i^{γ} é a atividade do elemento i ($i = C, Mn, N, S$ e Ti) na austenita; $a_{Ti_4C_2S_2}$ e a_{MnS} são as atividades do Ti₄C₂S₂ e MnS, respectivamente; e $\Delta^{\circ}G_{Ti(CN)}$, $\Delta^{\circ}G_{Ti_4C_2S_2}$ e $\Delta^{\circ}G_{MnS}$ são a energia livre de Gibbs no estado padrão de Ti(CN), Ti₄C₂S₂ e MnS. O balanço de massa para Ti, C, N, S e Mn resulta:⁽²⁾

$$X_{Ti}^{\circ} = f_1 / 2 + f_2 / 2 + (1 - f_1 - f_2 - f_3) X_{Ti}^{\gamma} \quad [2a]$$

$$X_C^{\circ} = y f_1 / 2 + f_2 / 4 + (1 - f_1 - f_2 - f_3) X_C^{\gamma} \quad [2b]$$

$$X_N^{\circ} = (1 - y) f_1 / 2 + (1 - f_1 - f_2 - f_3) X_N^{\gamma} \quad [2c]$$

$$X_S^{\circ} = f_2 / 4 + f_3 / 2 + (1 - f_1 - f_2 - f_3) X_S^{\gamma} \quad [2d]$$

$$X_{Mn}^{\circ} = f_3 / 2 + (1 - f_1 - f_2 - f_3) X_{Mn}^{\gamma} \quad [2e]$$

onde f_1 , f_2 e f_3 são as frações molares de equilíbrio de Ti(C_yN_{1-y}), Ti₄C₂S₂ e MnS, e X_i° é a concentração global dos elementos i no aço.

Como $\Delta^\circ G_{Ti(CN)}$ era desconhecido, pois a estequiometria é indefinida, Liu e Jonas aplicaram um modelo de solução ideal para $Ti(C_yN_{1-y})$:

$$\Delta^\circ G_{Ti(CN)} = y\Delta^\circ G_{TiC} + (1-y)\Delta^\circ G_{TiN} + RT[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] \quad [3]$$

Substituindo a equação [1a] na [3] temos:

$$y(\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_C^\gamma) + (1-y)(\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_N^\gamma) = y(\Delta^\circ G_{TiC} / RT + \ln y) + (1-y)[(\Delta^\circ G_{TiN} / RT + \ln(1-y))] \quad [4]$$

Como y pode variar de 0 a 1, a equação acima pode ser expressa:

- Para $y = 1$:

$$\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_C^\gamma = \Delta^\circ G_{TiC} / RT + \ln y \quad [5a]$$

- Para $y = 0$

$$\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_N^\gamma = \Delta^\circ G_{TiN} / RT + \ln(1-y) \quad [5b]$$

3 SISTEMA DE EQUAÇÕES

Em um artigo subsequente,⁽³⁾ o precipitado TiS foi incorporado no modelo original de Liu e Jonas.⁽²⁾ Após o equacionamento do modelo chega-se a um sistema não-linear de dez equações e dez incógnitas (Equação 7). Inicialmente, vão ser definidos (Eq. 6):

f_4 é a fração molar de equilíbrio de TiS .

$$f_\gamma = (1 - f_1 - f_2 - f_3 - f_4) \quad [6a]$$

os parâmetros U e V são definidos:

$$U = f_2 / (f_2 + f_4) \quad [6b]$$

$$V = f_2 / (f_2 + f_3 + f_4) \quad [6c]$$

O sistema de equações (Eq. 7) a ser resolvido é:

$$\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_C^\gamma - \ln y = \Delta^\circ G_{TiC} / RT \quad [7a]$$

$$\ln a_{Ti}^\gamma + \ln a_N^\gamma - \ln(1-y) = \Delta^\circ G_{TiN} / RT \quad [7b]$$

$$4 \ln a_{Ti}^\gamma + 2 \ln a_C^\gamma + 2 \ln a_S^\gamma - \xi \ln[1-V] - 4 \ln U = \Delta^\circ G_{Ti_4C_2S_2} / RT \quad [7c]$$

$$\ln a_{Ti}^{\gamma} + \ln a_S^{\gamma} - \xi \ln[1 - V] - \ln[1 - U] = \Delta^{\circ}G_{TiS} / RT \quad [7d]$$

$$\ln a_{Mn}^{\gamma} + \ln a_S^{\gamma} - \xi \ln[(V)] = \Delta^{\circ}G_{MnS} / RT \quad [7e]$$

$$X_{Ti}^{\circ} = f_1 / 2 + f_2 / 2 + f_4 / 2 + f_{\gamma} X_{Ti}^{\gamma} \quad [7f]$$

$$X_C^{\circ} = y f_1 / 2 + f_2 / 4 + f_{\gamma} X_C^{\gamma} \quad [7g]$$

$$X_N^{\circ} = (1 - y) f_1 / 2 + f_{\gamma} X_N^{\gamma} \quad [7h]$$

$$X_S^{\circ} = f_2 / 4 + f_3 / 2 + f_4 / 2 + f_{\gamma} X_S^{\gamma} \quad [7i]$$

$$X_{Mn}^{\circ} = f_3 / 2 + f_{\gamma} X_{Mn}^{\gamma} \quad [7j]$$

onde o ξ é um modificador que levaria em conta uma cogitada^(2,3) solubilidade mútua entre $Ti_4C_2S_2$ (s) e MnS (s), sendo que o valor utilizado por Liu et al.⁽³⁾ para ξ foi 0.685. Porém, conforme discutido na seção 2.2, inexistente solubilidade mutua entre $Ti_4C_2S_2$ (s) e MnS (s) e, portanto, ξ é 0.

É possível resolver este sistema pelo método dos mínimos quadrados, sendo que obtemos, para uma dada temperatura e composição do aço, as concentrações de C, Mn, N, S e Ti na austenita e a fração molar de equilíbrio de $Ti(C_yN_{1-y})$, $Ti_4C_2S_2$, TiS e MnS , além da fração de carvão no carbonitreto.

A atividade pode ser definida como uma “concentração corrigida”. No caso de sistemas bem diluídos, o formalismo de Wagner pode ser aplicado, obtendo-se uma aproximação para as atividades:

$$\ln a_i^{\gamma} = \ln X_i^{\gamma} + \sum_{j=1}^n \varepsilon_i^j X_j^{\gamma} \quad [8]$$

onde X_i^{γ} é a fração molar do elemento i na austenita e ε_i^j é o parâmetro de interação de Wagner entre os elementos i e j, j deve envolver todos os elementos de liga dissolvidos na austenita.

Dados termodinâmicos ($\Delta^{\circ}G_i$) para os valores do sistema (equação 7) acima e para o formalismo de Wagner foram compilados e encontram-se nas Tabelas 3 a 5.

4 DADOS TERMODINÂMICOS

Uma compilação de dados termodinâmicos foi levantada com base em valores disponíveis na literatura.⁽¹⁻¹¹⁾ Constatou-se que os resultados do modelo são função dos parâmetros termodinâmicos escolhidos. Pretende-se fazer uma avaliação de quais dados termodinâmicos são mais compatíveis com resultados experimentais da literatura. Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores originalmente reportados por Liu e Jonas.^(2,3) Para que os modelos termodinâmicos possam ter sucesso, dados termodinâmicos confiáveis são necessários. Especialmente no caso do carbossulfeto de titânio a situação é controversa.^(6,7,10) Estão sendo reunidos e testados, no presente momento, diversos dados termodinâmicos diferentes. As

Tabelas 4 e 5 comparam diferentes valores de dados termodinâmicos de diversos autores.

Tabela 2 – Parâmetros de Interação de Wagner⁽²⁾

Parâmetros de Interação de Wagner
$\epsilon_{Ti}^{Ti} = 13588 / T$
$\epsilon_C^C = 8892 / T$
$\epsilon_N^N = 6294 / T$
$\epsilon_{Mn}^{Mn} = -175.6 / T + 2.406$
$\epsilon_{Ti}^C = -79.150 / T$
$\epsilon_{Ti}^N = -1.13 \times 10^6 / T + 483.86$
$\epsilon_C^N = 5790 / T$
$\epsilon_C^{Mn} = -5070 / T$
$\epsilon_N^{Mn} = -8336 / T - 27.8 + 3.652 \ln T$
$\epsilon_N^{Si} = 57.700 / T - 35.0$
$\epsilon_{Mn}^S = -28418 / T + 12.8$

Tabela 3 – Energia Livre de Gibbs no estado padrão dos elementos na austenita^(2,3)

Energia de Gibbs Padrão (kJ/mol)	Referência
$\Delta^\circ G_{TiC} = -197.8 + 0.0283T$	2
$\Delta^\circ G_{TiN} = -287.3 + 0.0093T$	2
$\Delta^\circ G_{Ti_4C_2S_2} = -1194.5 + 0.231T$	3
$\Delta^\circ G_{TiS} = -186.4 + 0.0754T$	2
$\Delta^\circ G_{MnS} = -172.5 - 0.0147T$	2

Tabela 4 – Produtos de Solubilidade para compostos contendo titânio segundo diferentes estudos de diferentes autores^(3,7,8,10,11)

Produto de Solubilidade	Referência
$\log [Ti][S] = -14559 / T + 6.24$	3
$\log [Ti][S] = -3252 / T - 2.01$	7
$\log [Ti][S] = -17640 / T + 8.50$	11
$\log [Ti][C]^{0.5} [S]^{0.5} = -15310 / T + 6.03$	3
$\log [Ti][C]^{0.5} [S]^{0.5} = -5208 / T - 0.78$	7
$\log [Ti][C]^{0.5} [S]^{0.5} = -15600 / T + 6.50$	11
$\log [Ti][C]^{0.5} [S]^{0.5} = -14646 / T + 5.51$	10
$\log [Ti][N] = -14890 / T + 4.35$	8

Tabela 5 – Valores de energia livre de Gibbs para compostos contendo titânio segundo diferentes estudos de diferentes autores^(3,6,10)

Energia de Gibbs Padrão (kJ/mol)	Referência
$\Delta^{\circ}G_{Ti_4C_2S_2} = -398.40 - 0.310T$	6
$\Delta^{\circ}G_{Ti_4C_2S_2} = -1121.9 + 0.196T$	10
$\Delta^{\circ}G_{Ti_4C_2S_2} = -1171 + 0.230T$	3
$\Delta^{\circ}G_{TiS} = -278 + 0.049T$	3
$\Delta^{\circ}G_{TiS} = -62.2 - 0.109T$	6

5 RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

O sistema (equação 7) é não-linear, e não convergente. Nesse caso, é necessário utilizar um método que assegure a convergência, e o método dos mínimos quadrados possibilita a resolução nessa situação. Um método semelhante para resolução de sistemas de equações por mínimos quadrados foi utilizado no módulo PARROT do ThermoCalc.^(12,13)

As etapas são

- i) Escrever todas as equações do sistema (Eq_1, Eq_2, \dots, Eq_n) de forma de que estejam igualadas a zero.
- ii) Normalização das variáveis: é necessário assegurar que as variáveis estejam entre 0 e 1.
- iii) Assegurar que todas as equações tenham “peso” semelhante na somatória dos quadrados. Isso é conseguido através da já mencionada “normalização” das variáveis e também normalizando as equações, garantindo que toda equação $Eq_1, Eq_2 \dots Eq_n$ seja ≤ 1 .

A solução (ou seja, o conjunto de variáveis que possibilita resolver o sistema) é da forma:

$$\text{Min} \left(\sum_{i=1}^n (Eq_i)^2 \right) \quad [9]$$

Ou seja, por tentativa e erro, são encontrados os valores das variáveis que resultam um mínimo dentre as somas dos quadrados dos resíduos das equações. Esse método de resolução foi implementado por meio de um programa FORTRAN. O método de resolução adotado evita que falsos mínimos locais sejam considerados como soluções.

Gorni e Silveira⁽¹⁴⁾ estudando um sistema de equações semelhantes, optaram pela resolução pelo algoritmo método SIMPLEX, o qual porém não produziu resultados satisfatórios devido a existência de falsos mínimos locais. Esse é um exemplo das dificuldades encontradas na resolução de sistemas desse tipo.

6 IMPLEMENTAÇÃO DE UM BANCO DE DADOS CALPHAD-THERMOCALC

Pretende-se em um futuro próximo construir um banco de dados para o método CALPHAD-THERMOCALC, sendo que esse banco utilizaria valores termodinâmicos criteriosamente escolhidos entre os dados apresentados nas Tabelas I a V. Uma das vantagens seria que não existiria no método CALPHAD-THERMOCALC a preocupação com falsas soluções devido a falsos mínimos locais. Em vários estudos

anteriores já foram reportadas a construção de bases de dados similares para o CALPHAD-THERMOCALC, e entre os mais recentes podem ser mencionados os de Oikawa et al,⁽¹⁵⁾ Avillez et al.⁽¹⁶⁾ e Costa e Silva e Avillez.⁽¹⁷⁾ É importante possuir sua própria base de dados para poder comparar e escolher entre conflitantes dados da literatura.

7 COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

É descrito um modelo termodinâmico que permite estimar a quantidade de nitrogênio e carbono em solução sólida na austenita. O modelo depende da existência de dados termodinâmicos confiáveis. Existe considerável divergência na literatura quanto aos dados termodinâmicos disponíveis, especialmente no caso do carbossulfeto de titânio $Ti_4C_2S_2$.

Os resultados da simulação apontam que o carbonitreto $Ti(C_yN_{1-y})$ precipita inicialmente com y baixo em altas temperaturas (alta concentração de Nitrogênio) e que, em temperaturas mais baixas, a forma estável é a forma rica em carbono (y alto).

Isso indica que, em materiais industriais, é provável existência de mais carbono livre do que o que seria previsto em um simples balanço de massa, pois – em condições industriais - por razões cinéticas é provável que não exista tempo para que o carbonitreto rico em nitrogênio transforme-se em um carbonitreto rico em carbono.

Em um estudo futuro pretende-se implementar no modelo o Nb que, similarmente ao Ti, forma também um carbonitreto $Nb(C_zN_{1-z})$, e como ponto de partida poderá ser usado o modelo de Hudd, Jones e Kale,⁽⁴⁾ o qual foi adaptado por Liu e Jonas⁽²⁾ para descrever o $Ti(C_yN_{1-y})$.

Agradecimentos

Gabrielle Sales Rodrigues agradece a CAPES pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- 1 HINOTANI, S.; ENDO, J.; TAKAYAMA, T.; MIZUI, N.; INOKUMA, Y. ISIJ Int. v. 34, p. 17-23, 1994.
- 2 LIU, W.J.; JONAS, J.J. Met. Trans A, v. 20A, p. 1361-1374, 1989.
- 3 LIU, W.J.; JONAS, J.J.; BOUCHARD, D.; BALE, C.W. ISIJ Int. v. 30, p. 985-990, 1990.
- 4 HUDD, R.C; JONES, A.; KALE, M.N. J. Iron Steel Inst., v. 209, p. 121-125, 1971.
- 5 BITTENCOURT, T. S. Análise da precipitação e das mudanças microestruturais e de propriedades mecânicas, em um aço livre de intersticiais estabilizado ao nióbio-titânio, durante a laminação controlada. Trabalho de Formatura. Universidade Federal Fluminense, 2007.
- 6 LIU, W.J.; JONAS, J.J. ISIJ Int. v. 34, p. 761-763, 1994.
- 7 YOSHINAGA, N.; USHIODA, K.; AKAMATSU, S.; AKISUE, O. ISIJ Int. v. 34, p. 24-32, 1994.
- 8 INOUE, K.; OHNUMA, I; OHTANI, H.; ISHIDA, K.; NISHIZAWA, T. ISIJ Int. v. 38, p. 991-997, 1998.
- 9 INOUE, K.; ISHIKAWA, N.; OHNUMA, I; OHTANI, H.; ISHIDA, K. ISIJ Int. v. 41, p. 175-182, 2001.
- 10 IORIO, L. E.; GARRISON Jr, W. M. ISIJ Int. v. 42, p. 545-550, 2002.

- 11 LIU, W.J. ; YUE, S.; JONAS, J.J.: Met. Trans. A, v. 20 A, p. 1907-1915, 1989.
- 12 FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. J. Phys. Chem. Solid. v. 66, p. 226-230, 2005.
- 13 KATTNER, U. R. Journal of Metals. V. 49, n. 12, pp. 14-19, 1997.
- 14 GORNI, A. A. ; SILVEIRA, J. H. D. da. Modelo matemático para o cálculo da solubilização em aços microligados ao nióbio, titânio e/ou vanádio. XXXI Seminário de Laminação da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Juiz de Fora, Novembro de 1994. p. 81-97, 1994.
- 15 OIKAWA, K.; MITSUI, H.; ISHIDA, K. Materials Science Forum, v. 500-501, p. 711-718, 2005.
- 16 AVILLETZ, R. R. de; COSTA e SILVA, A. L. V. da; ROCHA, A. da C. Tecnologia em Metalurgia e Materiais ABM, v. 1, n.1, p. 39-43, 2004.
- 17 COSTA e SILVA, A. L. V. da; AVILLETZ, R. R. de. Tecnologia em Metalurgia e Materiais ABM, v. 1, n.1, p. 64-68, 2004.