

AVALIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONITRETOS EM AÇOS COM ADIÇÕES DE NIÓBIO E TITÂNIO¹

Ricardo Nolasco de Carvalho²

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva³

Ronaldo Barbosa⁴

Resumo

Nióbio, titânio e vanádio têm sido empregados, cada vez mais, como elementos de liga, em diversos tipos de aços, com diversos objetivos. Frequentemente, a aplicação destes elementos tem como objetivo a precipitação de compostos com carbono e nitrogênio, seja com o objetivo de retirar estes elementos de solução ou visando afetar o comportamento do aço pela introdução de precipitados. Para o correto projeto destes aços, é necessário conhecer as quantidades e composições dos precipitados formados. As estratégias de cálculo termodinâmico para avaliação destas características em condições de equilíbrio são bem estabelecidas, e são brevemente revistas neste trabalho. Entretanto, a precipitação ocorre, frequentemente, fora de equilíbrio, e a composição e seqüência de precipitação observada pode diferir das previsões de equilíbrio. Neste trabalho a precipitação durante a laminação contínua de tubos sem costura é avaliada e comparada com os resultados calculados para condições de equilíbrio. Adicionalmente, são apresentados os resultados de um método de cálculo simplificado, em que a precipitação é descrita como ocorrendo sem nenhuma difusão nos precipitados e com homogeneização completa e instantânea da austenita. Amostras obtidas em simulação por torção a quente foram analisadas via microscopia eletrônica de transmissão e os resultados são comparados com as duas simulações. As vantagens e limitações de cada um dos métodos são discutidas e os primeiros resultados são apresentados e comparados com os resultados obtidos.

Palavras-chave: Aço; Laminação a quente; Precipitação; Microliga; Termodinâmica computacional.

EVALUATION OF CARBONITRIDES PRECIPITATION IN STEELS WITH ADDITIONS OF NIOBIUM AND TITANIUM

Abstract

Niobium, titanium and vanadium are frequently used in steels as alloying elements, with various objectives. Frequently these elements are used with the aim of forming carbon and nitrogen containing compounds, either to scavenge these elements from solution or to affect the steel behavior via precipitation. The proper alloy design of these materials requires knowledge of the amount and composition of the precipitates formed. The calculation strategies used to determine equilibrium results are well established and not reviewed in this work. Precipitation frequently happens out of equilibrium, however and both amount and composition formed might differ from those predicted by equilibrium calculations. In this work precipitation during continuous rolling of seamless tubes is evaluated and compared with the values calculated assuming precipitation occurs under equilibrium. Furthermore, the results of a simplified calculation method, in which precipitation is calculated assuming full homogenization of austenite and no diffusion in the precipitates, are presented. Samples following a simulated deformation cycle under hot torsion were evaluated by TEM and the results of these evaluations are compared to those obtained by the two calculation methods. The advantages and limitations of each method are discussed and the first results of the novel method are presented and compared to the experimental results.

Keywords: Steel; Hot rolling; Precipitation; Microalloying; Computational thermodynamics

¹ *Contribuição técnica ao 45º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 21 a 24 de outubro de 2008, Ipojuca - Porto de Galinhas - PE*

² *Engenheiro Mecânico, Mestre, Dr., Engenheiro Sênior da V & M do Brasil*

³ *Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, M.A.Sc., Ph.D., Professor Associado EEIMVR-UFF, Diretor Técnico IBQN.*

⁴ *Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, Mestre, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG*

1 INTRODUÇÃO

Ao contrário do que ocorre na laminação de planos, são raros os estudos sobre a evolução da microestrutura e precipitação na laminação de tubos sem costura. No início da década de 90, alguns trabalhos foram publicados por Pussegoda et al.^(1,2) sobre simulação via torção a quente desse processo. Estes autores propuseram um método de cálculo para os principais parâmetros metalúrgicos e um esquema simplificado foi usado para simular tal processo industrial. Mais recentemente, alguns trabalhos foram publicados sobre o uso de simulação por torção a quente como ferramenta para desenvolvimento de modelos matemáticos de evolução da microestrutura.^(3,4) Estes trabalhos mostram que os ciclos termomecânicos observados na laminação de tubos sem costura possuem diferenças significativas em relação aos desenvolvidos na indústria de planos. Uma das principais diferenças é o tempo de transferência entre as etapas de desbaste e de acabamento que é muito mais lenta na laminação de tubos sem costura. Além disso, existe a possibilidade de se resfriar o material até temperaturas inferiores a Ar1 antes da etapa de acabamento em um laminador estirador redutor. Em consequência disso, é possível que ocorra a precipitação rica em Nb na austenita recristalizada, diminuindo assim, a força motriz para a precipitação induzida por deformação, na etapa de acabamento. Além disso, a quantidade de Nb em solução durante o resfriamento final, que depende desses processos de precipitação, podem influenciar fortemente na temperabilidade.⁽⁵⁾

Este artigo pretende estudar alguns aspectos da precipitação nesta etapa do processo, utilizando, como ferramentas, a termodinâmica computacional e a análise via microscopia eletrônica de transmissão. Recentemente, o uso da termodinâmica computacional tem se mostrado importante na previsão das transformações esperadas em aços, mesmo aqueles com composição complexa. Como o processamento dificilmente se passa em condições suficientemente próximas de equilíbrio, entretanto, freqüentemente é necessário considerar, de alguma forma, os desvios entre os valores de equilíbrio e os valores obtidos em condições reais. Embora programas modernos estejam disponíveis para simular transformações difusionais (DICTRA, por exemplo), em alguns casos a aplicação de modelos mais simples, que descrevem casos limite, pode ser conveniente. Neste trabalho são apresentadas comparações entre os resultados previstos para a formação de precipitados em condições de equilíbrio termodinâmico, através de métodos clássicos de termodinâmica computacional e na condição limite de ausência de difusão no precipitado e difusão completa na matriz, que pode ser simulada empregando algoritmos simples desenvolvidos em programas de termodinâmica computacional, com Thermo-calc.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do aço utilizado aqui é apresentada na Tabela 1. Este aço foi projetado para melhorar o limite de escoamento principalmente pelo mecanismo de endurecimento por precipitação. A laminação contínua de tubos sem costura compreende o aquecimento do bloco a aproximadamente 1.280°C em forno com soleira rotativa (FB), seguido pela laminação em temperaturas elevadas em 3 equipamentos: laminador perfurador (LP), laminador redutor de lupas (LR) e laminador contínuo com mandril (LC). Posteriormente, através de um leito de resfriamento (Leito I), a lupa é transferida para um forno intermediário (FI) que

trabalha a 940°C, laminado em um estirador redutor (LE) e resfriado até uma temperatura próxima da ambiente em leito (Leito II).

Tabela 1. Análise química (%).

Aço	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Nb	Ti	N
VNbTi	0,15	1,55	0,015	0,003	0,17	0,18	0,17	0,06	0,19	0,014	0,12	0,038	0,017	0,0106

A laminação contínua de tubos sem costura possui algumas diferenças em relação à de produtos planos. As principais se referem às etapas finais do processo onde: 1) o tempo de transferência entre as etapas de desbaste (LP+LR+LC) e de acabamento (LE) é, no mínimo, uma ordem de grandeza maior, 2) existe a possibilidade de se resfriar o material até temperaturas inferiores a Ar1 antes do ciclo de acabamento (FI+LE), 3) a deformação, a velocidade de deformação e a temperatura neste laminador são geralmente mais baixas do que as observadas em um laminador de tiras a quente e 4) o resfriamento ocorre ao ar, ao contrário do resfriamento forçado na mesa de saída de um LTQ que possui ainda a capacidade de promover, posteriormente, um resfriamento mais lento devido ao bobinamento.

Neste trabalho, o processo de produção de tubos sem costura na bitola $\varnothing 127 \times 13$ mm foi simulado por torção à quente. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em trabalhos precedentes⁽⁴⁾. Este processo foi caracterizado em termos de seus principais parâmetros metalúrgicos. Deformações, velocidades de deformação e tempos entre passes foram calculados pelo mesmo método descrito por Pussegoda et al.⁽¹⁾ O ciclo térmico foi determinado usando registros de pirômetros de processo e medições com pirômetro manual, na entrada e saída de cada equipamento. Posteriormente um ciclo termomecânico simplificado foi obtido, com o auxílio de um modelo matemático desenvolvido previamente,⁽⁶⁾ como referência. Este ciclo é apresentado na Tabela 2.

As simulações foram conduzidas em uma máquina servo-hidráulica controlada por computador, equipada com um forno radiante. Amostras com $\varnothing 6,3$ mm e 20mm de comprimento foram usadas nos testes. Os ensaios foram interrompidos após o laminador contínuo, LC, e após o reaquecimento no forno intermediário, FI. Nas amostras assim obtidas, pistas longitudinais com no máximo 0,3mm de profundidade foram preparadas para análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET), através de réplicas de carbono.⁽⁷⁾ As análises foram realizadas no centro de microscopia eletrônica (GFE - Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie) da universidade de Aachen (RWTH Aachen- Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen). Os procedimentos utilizados na preparação são os mesmos descritos por Béres et al.⁽⁸⁾

Os precipitados foram caracterizados por EDX (Energy Dispersive X-ray) e uma avaliação da distribuição dos tamanhos dos precipitados foi feita nas duas posições ao longo do processo, descritas anteriormente. Foram utilizadas imagens de alta definição (1024 x 1024 pixels) obtidas em campo escuro de alto ângulo, HAADF (High-Angle Annular Dark Field). Para cobrir toda a faixa de tamanho de precipitados que vai desde ~5nm (precipitação fina na ferrita) até ~500nm (precipitação grossa com base em TiN), adotou-se aumentos de 10.000x e 320.000x. Essas imagens foram processadas em analisador de imagens na seguinte seqüência: melhoria de contraste, edição (quando necessário), filtro e binarização. Após esse processo, as partículas foram medidas de forma automática pelo mesmo software, obtendo-se ao

final, uma distribuição de tamanhos para cada imagem com, no mínimo, ~200 partículas.

Tabela 2. Ciclos termomecânicos para a simulação por torção a quente.

Equipamento	Passe	ϵ	$d\epsilon/dt$ (1/s)	Enfornamento direto		Enfornamento a frio	
				T (°C)	t_{ep} (s)	T (°C)	t_{ep} (s)
FB - Forno de reaquecimento de blocos	-	-	-	1280°C / 30min	70	1280°C / 30min	70
LP Laminador perfurador +	1	1,29	1,0	1220	40	1220	40
LR Laminador redutor	5						
LC - Laminador contínuo	1	0,31	2,0	1130	0,48	1130	0,48
	2	0,24	2,0	1130	0,38	1130	0,38
	3 a 8	0,23	2,0	1130	165	1130	350
Leito I	-	-	-	830	600	500	1400
FI - Forno de reaquecimento de lupas	-	-	-	940	5	940	5
LE - Laminador estirador redutor	1	0,06	1,0	915	0,20	915	0,20
	2	0,06	1,0	915	0,20	915	0,20
	3	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	4	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	5	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	6	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	7	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	8	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	9	0,05	1,0	915	0,20	915	0,20
	10	0,05	1,0	915	1050	915	1050
Leito II	-	-	-	400	-	400	-

Cálculos termodinâmicos foram realizados empregando o programa Thermo-calc e o banco de dados para ligas ferrosas TCFE5, desenvolvido e fornecido pela TCAB Estocolmo, Suécia. No banco de dados TCFE5, tanto a austenita como os diversos carbonitretos cúbicos de nióbio, vanádio e titânio são modelados através de uma mesma fase “FCC”. A formação de carbonetos ou carbonitretos é caracterizada pelo aparecimento de uma fresta de miscibilidade na fase. Esta opção se tornou usual há alguns anos, no modelamento de aços. Além dos cálculos de equilíbrio, uma simulação da precipitação fora de equilíbrio foi realizada. Para esta simulação, a premissa adotada foi a difusão total dos elementos substitucionais e intersticiais na austenita e nenhuma difusão no interior dos precipitados. Um algoritmo de cálculo, semelhante ao algoritmo usado para cálculos de solidificação segundo o modelo de Scheil foi implementado no programa Thermo-calc com este objetivo⁽⁹⁾.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Simulação por Torção a Quente

A Figura 1 mostra de forma esquemática o ciclo térmico e as curvas de fluxo obtidas na simulação por torção a quente, do ciclo apresentado na Tabela 2. Esta figura apresenta também, as posições ao longo do processo, onde foram retiradas as amostras para análise via MET. As amostras após FI, foram submetidas aos mesmos passes da amostra após LC. Porém, no caso do enfornamento direto, a amostra permaneceu 765 s em temperaturas entre 830°C e 1.030°C e, no caso do enfornamento a frio, 1.750 s em temperaturas entre 500°C e 1.030°C.

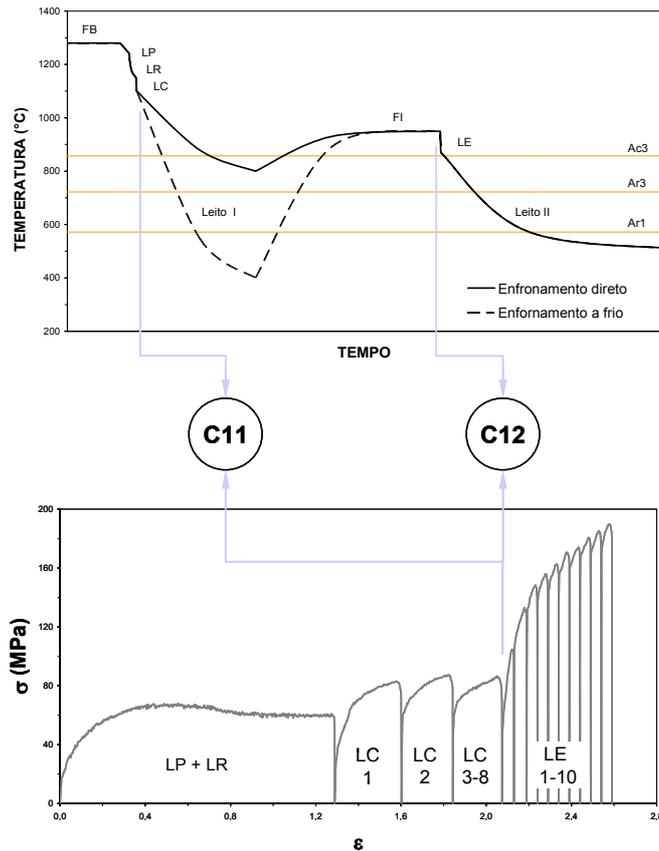


Figura 1. Ciclo térmico esquemático para o processo industrial e curvas de fluxo para simulação indicando as etapas de onde as amostras foram obtidas.

O ajuste lognormal das distribuições de tamanho do precipitado após LC, FI com enforamento direto e FI com enforamento a frio, são apresentadas na Figura 2. Nesta figura, onde é possível observar um ligeiro aumento no tamanho médio dos precipitados de 6 nm a 9 nm, após o tempo de transferência entre LC e FI. Essas distribuições foram obtidas somente em 10.000x já que praticamente não se observou precipitados menores do que 15 nm nestas etapas do processo. A Figura 3 apresenta uma caracterização de precipitados típicos observados após o LC e após o FI. Esses precipitados tem tamanhos próximos aos tamanhos médios das distribuições apresentadas na Figura 2. Observa-se que, após o LC, o precipitado é do tipo cubóide com base TiN e que após o longo tempo entre as etapas de desbaste e acabamento surgem “calotas” ricas em Nb. Cabe ainda ressaltar que: 1) além dessa coprecipitação, observou-se ainda uma precipitação em contornos de grão austenítico e 2) após a laminação de acabamento (LE) e resfriamento final (leito II) uma grande quantidade de precipitados menores do que 15 nm, caracterizada como V(CN) foram observados. Esses dois pontos não serão detalhados neste trabalho, mas ajudam na compreensão dos resultados da termodinâmica computacional que serão apresentados mais adiante.

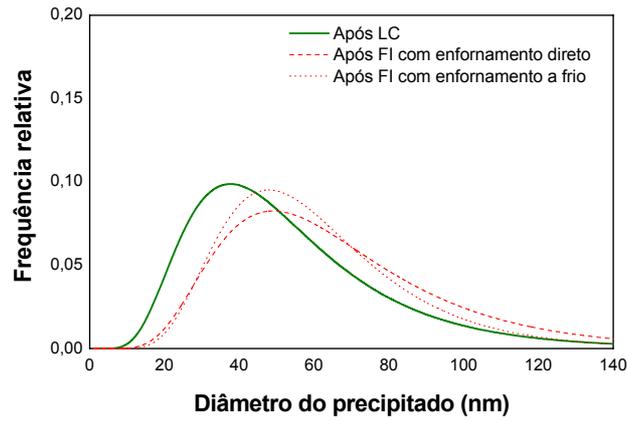
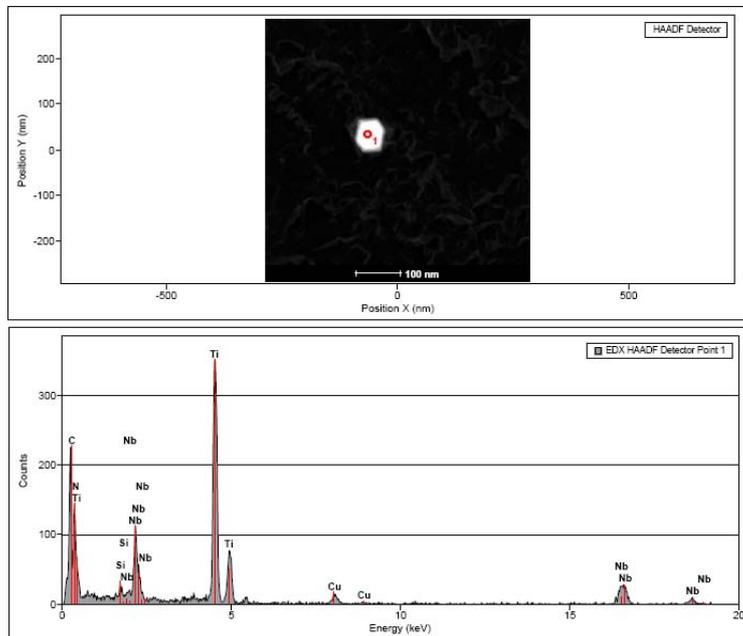
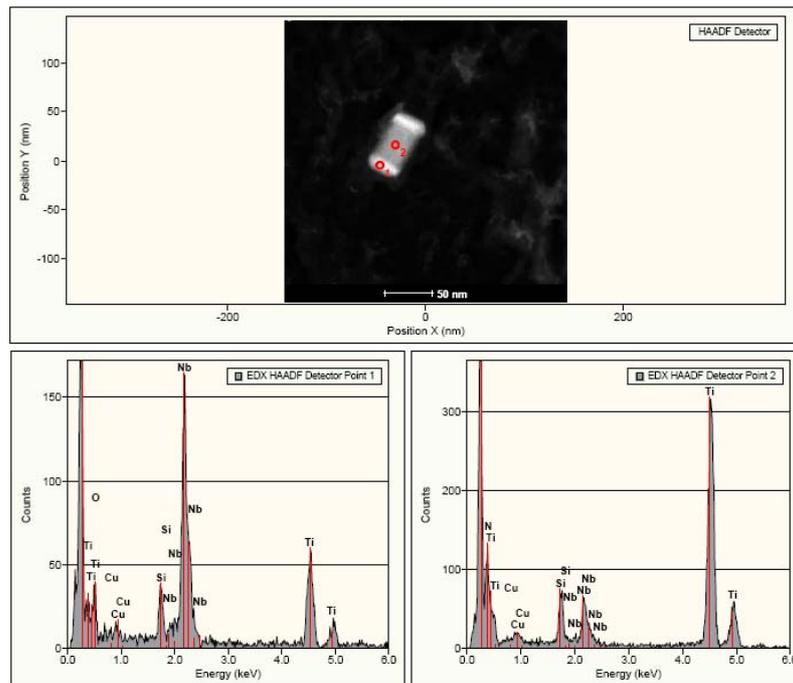


Figura 2. Ajuste lognormal para as distribuições de tamanho dos precipitados após o LC e FI, feitas em imagens obtidas por HAADF com aumento de 10.000x.



(a) Precipitado típico observado após LC.



(b) Precipitado típico observado após FI.

Figura 3. Caracterização de precipitados maiores do que 15nm, após o LC e FI.

3.2 Cálculos Termodinâmicos

A Figura 4 apresenta a fração volumétrica das diversas fases em equilíbrio em função da temperatura, para a liga em questão. Em equilíbrio, muito próximo ao final da solidificação ocorre a precipitação de um carbonitreto rico em titânio e nitrogênio (identificado como CFC Ti(CN) na Figura 4). A composição desta fase varia com a temperatura, como mostrado na Figura 5 em termos das frações de sítios nas duas sub-redes, uma contendo Ti, Nb e V e a outra C, N e lacunas. Às temperaturas elevadas a composição é praticamente TiN, com cerca de 15% dos sítios da segunda rede ocupados por átomos de C, que substitui o N. Com a redução da temperatura esta fase se enriqueceria em Nb, perdendo Ti, até cerca de 1100°C. A partir desta temperatura a primeira sub-rede se enriqueceria em V.

Entretanto, a cerca de 1.100°C, em equilíbrio, ocorre a precipitação de um outro carbonitreto, indicado na Figura 4 como CFC Nb(CN). A Figura 6 apresenta a composição desta fase. Esta fase é, praticamente, o carboneto de nióbio, com traços dos demais elementos. Por fim, muito próximo a temperatura A3 do aço em questão, na Figura 4, observa-se a precipitação de um terceiro carbonitreto, cuja composição é apresentada na Figura 7. Observa-se que este carbonitreto é rico em vanádio e contém frações de C e N comparáveis.

Os resultados dos cálculos de equilíbrio (Figuras 4 a 7) são qualitativamente compatíveis com as observações experimentais. Para ciclos térmicos interrompidos acima de 1.100 °C, aproximadamente, observar-se-ia, em equilíbrio, a presença de um único tipo de carbonitreto, com composição derivada do composto próximo a composição "TiN", formado a temperaturas elevadas, próximas ao final da solidificação. Isto é consistente com as observações das amostras colhidas na etapa "LC". A medida que o aço é resfriado abaixo de 1.100 °C, como no tratamento simulado, esperar-se-ia a formação de carboneto de nióbio (Figura 6). Estes resultados são consistentes com as observações na condição "FI". Por fim, no resfriamento posterior a este estágio, seria esperado algum endurecimento por

precipitação, associado a ocorrência de V(C,N) com a composição da Figura 7. Conforme observado anteriormente, praticamente não se constatou a presença dessa precipitação após o FI. Entretanto, após o resfriamento final no leito II uma grande quantidade de precipitados finos (<15nm) caracterizados como V(CN) é observada. A precipitação nesta etapa final do processo será tratada futuramente em outro artigo.

Entretanto, os cálculos de equilíbrio se baseiam na premissa de que a composição química dos precipitados se alteraria completamente a medida que a temperatura fosse sendo reduzida. Isto é, as composições apresentadas nas Figuras 5 a 7 são composições de carbonitreto uniformes, presentes nas quantidades indicadas na Figura 4. Embora não existam dados precisos na literatura sobre a mobilidade atômica dos elementos nestes compostos ordenados, é possível supor que esta deva ser mais reduzida do que na austenita. Assim, a formação dos carbonitreto durante o resfriamento foi modelada assumindo-se que, uma vez formado o precipitado, não ocorresse qualquer mudança de sua composição: isto corresponde a uma situação em que não há difusão no precipitado e há difusão completa na matriz austenítica. A Figura 8 mostra a fração em peso de precipitados formados na austenita, nestas condições, em função da temperatura.

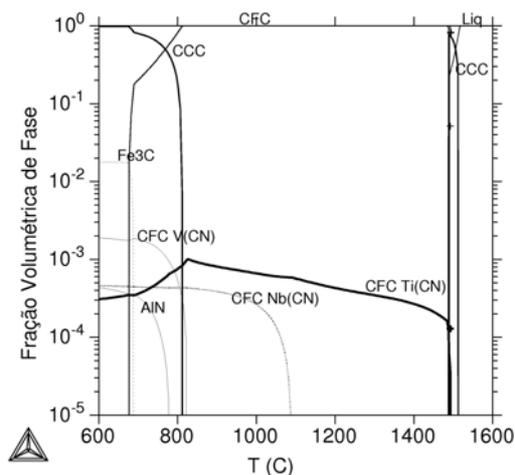


Figura 4. Fração volumétrica de fases em equilíbrio em função da temperatura para a liga TiNbV.

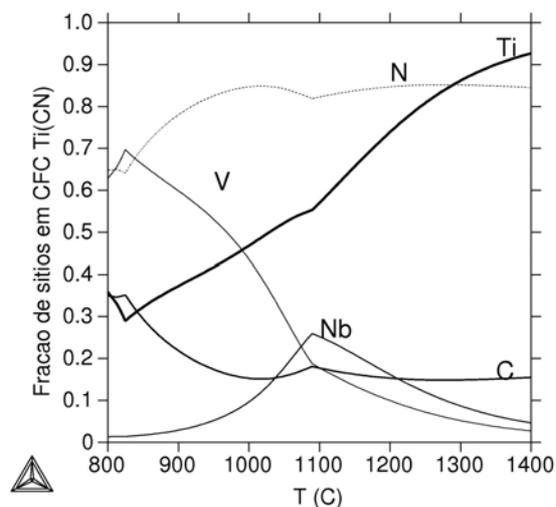


Figura 5. Fração de sítios na fase identificada como CFC Ti (CN) na Figura 4, (Ti,Nb,V)(C,N), em equilíbrio.

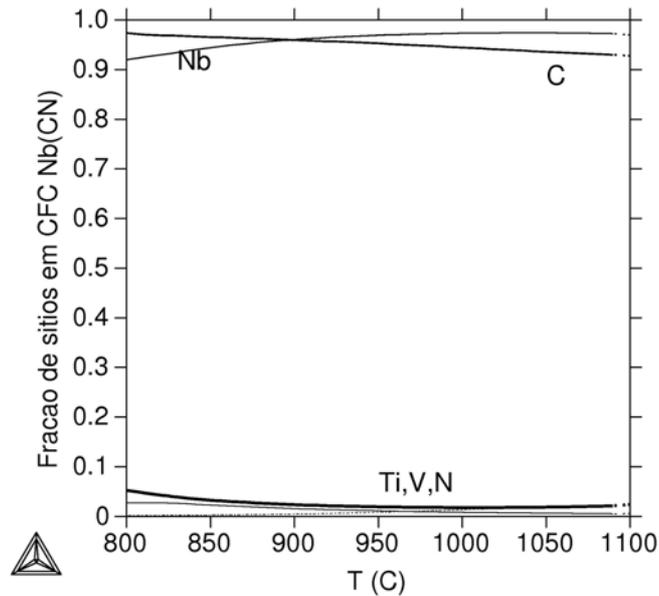


Figura 6. Fração de sítios na fase identificada como CFC Nb(CN) na Figura 4, (Ti,Nb,V)(C,N), em equilíbrio.

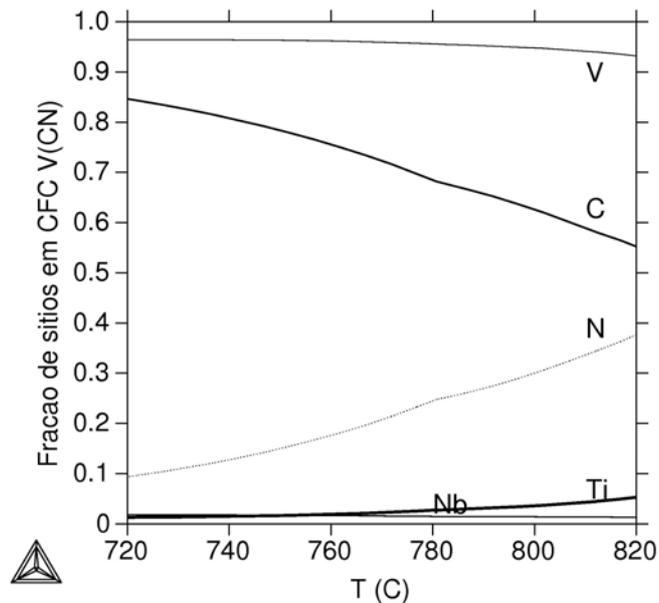


Figura 7. Fração de sítios na fase identificada como CFC V(CN) na Figura 4, (Ti,Nb,V)(C,N), em equilíbrio.

A seqüência de precipitação é diferente daquela observada em equilíbrio (Figura 4). Um primeiro carbonitreto, com composição inicial semelhante aquela apresentada na Figura 5 é precipitado, também muito próximo ao final da solidificação. A medida que o resfriamento prossegue, entretanto, a composição do precipitado evolui de forma bastante distinta daquela calculada em equilíbrio, como mostra a Figura 9. A primeira fase de precipitação consiste na formação de um composto rico em Ti e N. Há um enriquecimento paulatino em Nb até que a composição precipitada se altera drasticamente para muito próximo a NbC. Esta alteração é consistente com as observações das amostras “FI”, que sofrem resfriamento abaixo de 1.100 °C, em

que os precipitados apresentam um “núcleo” de “TiN” e uma parte externa de “NbC”, compatível com a Figura 9(b). Não é claro, neste estágio do trabalho, se a previsão da fração de cada porção do precipitado é consistente com os valores reais.

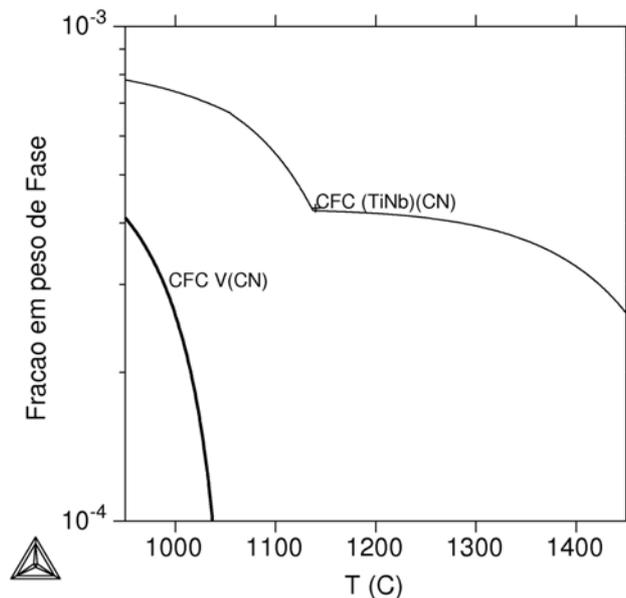


Figura 8. Fração em peso de carbonitretos precipitados na austenita, supondo que não ocorre qualquer homogeneização de composição nos carbonitretos, após sua precipitação, a medida que a temperatura é reduzida.

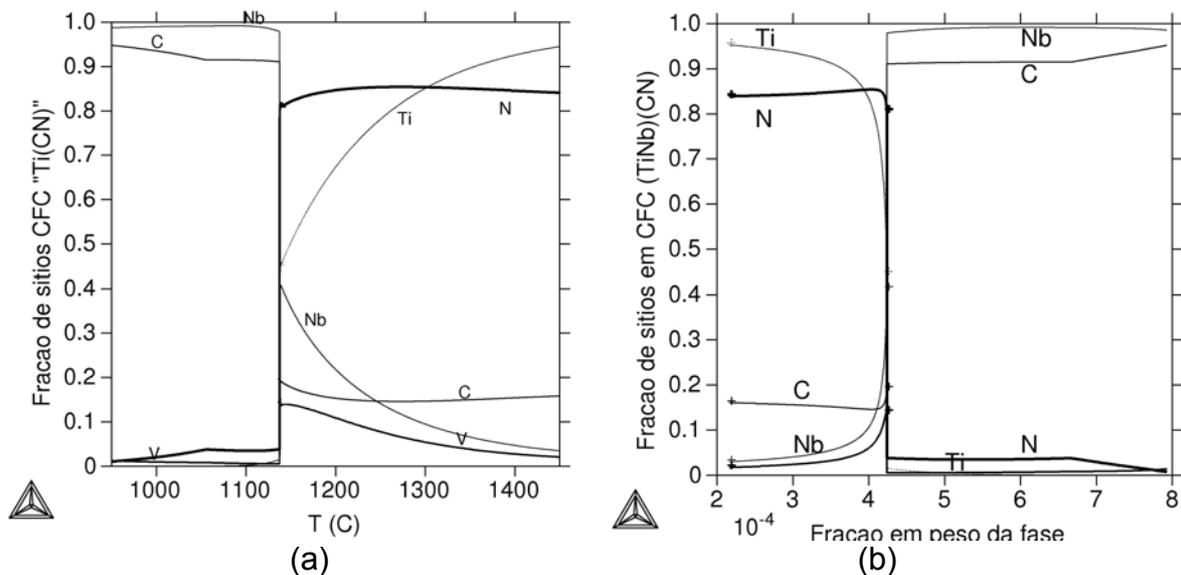


Figura 9. Fração de sítios na fase indicada como CFC (Ti,Nb)(C,N) na Figura 8. Em (a), variação da composição com a temperatura. A cerca de 1.150 °C a composição se altera drasticamente de “Ti(N,C)” para “NbC”. Em (b) variação da composição com a fração em peso precipitada. Após cerca de 50% da precipitação, inicia-se a formação de “NbC” sobre o “Ti(N,C)”.

A trajetória da composição do precipitado formado em cada momento pode ser, também, avaliada em um diagrama em função das frações de N e Ti no composto (Nb,Ti)(N,C) como apresentado na Figura 10, onde os resultados são comparados com dados experimentais de Akamatsu et al.⁽¹⁰⁾ Observa-se que, a medida que a composição da austenita evolui, a composição do precipitado acompanha,

possivelmente, o limite de solubilidade previsto. Em determinado momento, a concentração de nióbio e carbono na austenita é tal que viabiliza a alteração da composição que se precipita para uma outra composição, relacionada, termodinamicamente, com a composição original.

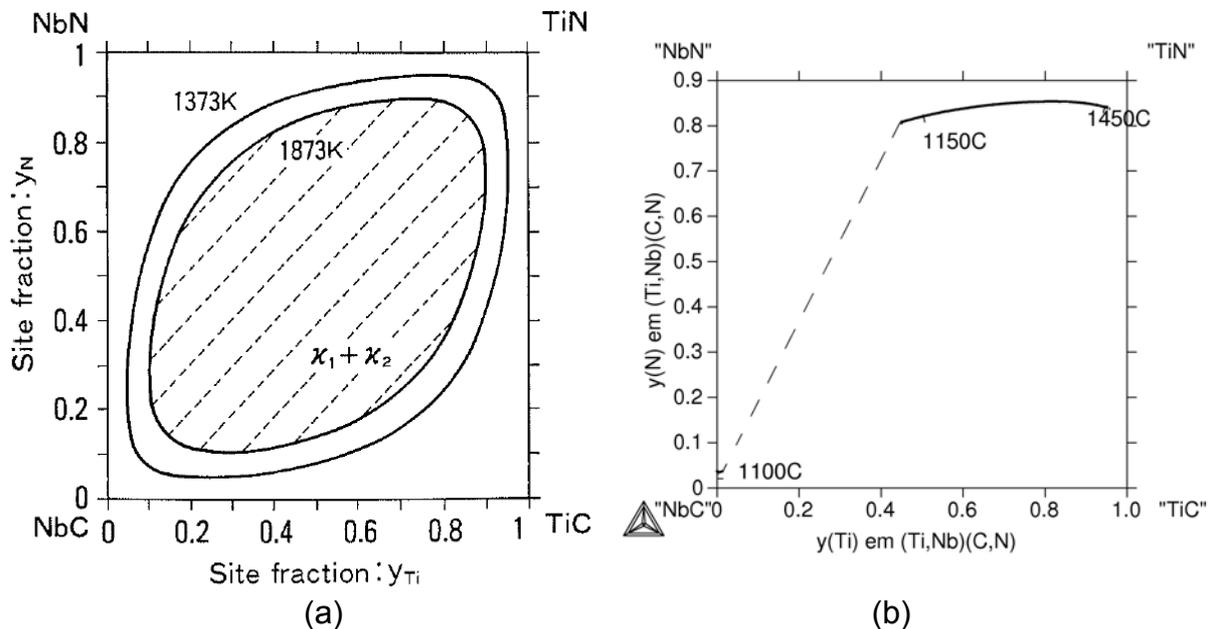


Figura 10 (a) Fresta de miscibilidade calculada por Akamatsu et al⁽¹⁰⁾ no sistema Fe-Nb-Ti-C-N. (b) Variação da composição do precipitado (Ti,Nb)(C,N) formado durante o resfriamento, assumindo que a composição do precipitado não se homogeneíze durante o resfriamento.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma análise da precipitação que ocorre entre as etapas de desbaste e acabamento na laminação de tubos sem costura, de um aço contendo V, Nb e Ti. Devido ao longo tempo entre essas duas etapas, uma precipitação rica em Nb ocorre na austenita recristalizada antes da laminação de acabamento. Essa precipitação ocorre preferencialmente em contornos de grão e sobre precipitados previamente existentes onde, “calotas” ricas em Nb co-precipitam sobre “cuboides” de TiN. A consequência dessa precipitação é um aumento no tamanho médio dos precipitados e uma diminuição da força motriz para a precipitação induzida. Além disso, a quantidade de Nb em solução antes da transformação final, resultante desses processos prévios de precipitação, pode alterar significativamente a temperabilidade do material. A termodinâmica computacional torna-se então uma importante ferramenta para a avaliação da evolução da precipitação nestes casos.

Os resultados de cálculos de equilíbrio termodinâmico são capazes de prever, em linhas gerais, as fases observadas durante o trabalho a quente de um aço ligado com V, Ti e Nb. Entretanto, as previsões de equilíbrio indicam variações significativas de composição dos precipitados ao longo do tempo (ou do ciclo térmico). Como estas variações podem ser inviáveis cineticamente, um modelo em que se assume que não ocorre difusão no interior dos precipitados e que a austenita permanece sempre homogênea, foi aplicado. Os resultados deste modelo são consistentes com os resultados experimentais observados. Estes resultados indicam que o desenvolvimento deste modelo simples pode ser útil para a

compreensão dos fenômenos de precipitação que ocorrem durante a conformação a quente de aços microligados.

Agradecimentos

RNC e RB agradecem a V&M do Brasil pelo apoio financeiro a esta pesquisa. ACS agradece o apoio da CAPES, CNPq e FAPERJ em diferentes estágios dos trabalhos de termodinâmica computacional.

REFERÊNCIAS

- 1 PUSSEGODA, L. N., BARBOSA, R., YUE, S., JONAS, J. J., HUNT, P. J. Laboratory simulation of seamless-tube rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 25, n. 1, p. 69-90, 1991.
- 2 PUSSEGODA, L. N., YUE, S., JONAS, J. J. Effect of intermediate cooling on grain refinement and precipitation during rolling of seamless tubes. *Materials Science and Technology*, v. 7, n. 2, p. 129-136, 1991.
- 3 Carvalho, R. N., Ferreira, M. A. C., Santos, D. B., Barbosa, R. Evolução Microestrutural na Laminação a Quente de Tubos sem Costura. In: 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2006, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2006. p. 2545-2553.
- 4 Carvalho, R. N., Ferreira, M. A. C., Santos, D. B., Barbosa, R. Evolução da Microestrutura de um Aço Microligado ao V-N na Laminação Contínua de Tubos sem Costura. In: 44º SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO - PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 2007, Campos do Jordão. São Paulo: ABM, 2007.
- 5 Okaguchi, S., Hashimoto, T., & Ohtani, H. (1988). Effect of Nb, V and Ti on Transformation Behavior of HSLA Steel. In: INT. CONF. PHYSICAL METALLURGY OF THERMOMECHANICAL PROCESSING OF STEELS AND OTHER METALS (THERMEC '88), 1988, Tokyo. Tokyo: ISIJ, 1988. p.330-336.
- 6 CARVALHO, R. N., FERREIRA, M. A. C., SANTOS, D. B., BARBOSA, R. Simulation of the Process of Hot Rolling of Seamless Tube. *Materials Science Forum*, v. 539-543, p. 4602-4607, 2007.
- 7 BRADLEY, D. E. Replica and Shadowing Techniques. In: K.DESMOND. *Techniques for Electron Microscopy*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1965. Cap. 5, p. 96-152.
- 8 BÉRES, M., WEIRICH, T. E., HULKA, K., MAYER, J. TEM Investigations of Fine Niobium Precipitates in HSLA. *Steel Research Int.*, v. 75, n. 11, p. 753-758, 2004.
- 9 COSTA E SILVA, A., BARBOSA, R. CARVALHO, R.N. em preparação.
- 10 AKAMATSU, S., HASEBE, M., SENUMA, T., MATSUMURA, Y., AKISUE, O. Thermodynamic calculation of solute carbon and nitrogen in Nb and Ti added extra-low Carbon Steel. *ISIJ International*, v. 34, n.1, p. 9-16, 1994.