

DESENVOLVIMENTO DE AÇO PATINÁVEL COM ALTO Cu, BAIXO Mn E MELHOR RECICLABILIDADE DE SUCATA¹

Oswaldo Guilherme Comineli²

Resumo

Propõe-se um novo conceito de aço, no qual o cobre substitui o manganês na estabilização do enxofre. Este novo tipo de aço combina as vantagens tecnológicas, ambientais e econômicas da adição do cobre, com a possibilidade de redução do problema da fragilidade a quente. Portanto, tem grande potencial de utilização em estruturas soldadas e sujeitas à corrosão moderada, sem a necessidade de pintura. A fundamentação tecnológica no que diz respeito a adição do cobre já é bem conhecida, no que diz respeito ao aumento das propriedades mecânicas pelo envelhecimento e da resistência à corrosão. Contudo, a fragilização a quente sempre limitou a fabricação deste aço por causa da formação de trincas no seu processamento a quente. Este problema acaba por inviabilizar ou encarecer o produto por causa da impossibilidade do uso de sucata contaminada com cobre ou do custo do níquel adicionado para evitá-lo. Resultados recentes indicam que a segregação do cobre ocorre no entorno das inclusões de MnS. Portanto, a fragilidade a quente pode ser combatida de uma forma menos onerosa se o aço apresentar menos inclusões, pois a estabilização do enxofre seria feita pela precipitação de CuS, que são mais finos. Este trabalho propõe uma nova forma de controle da fragilidade a quente pela redução ou eliminação total do manganês nos aços com cobre.

Palavras-chave: Aços patináveis; Fragilidade a quente; Inclusões; Cobre; CuS.

DEVELOPMENT OF A NOVEL HIGH Cu, LOW Mn ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY WEATHERING STEEL

Abstract

A novel concept of steels in which Cu replaces Mn in trapping the S is proposed. The new steel combines the technological, environmental and economics advantages resulting of the Cu addition, with the possibility of controlling the problem of the “hot shortness”. As result, it has great potential use for welded unpainted weathering structures. The improving of mechanical and impact properties by age hardening of Cu containing steels is well know, and also its effect in preventing corrosion. However, the problem of “hot shortness” increases the cost of production of the steel because of the cracking during its hot processing by scrapping the plate or the addition of Ni in preventing it. Recent results points that Cu segregates surrounding MnS inclusions in steels. Then, the “hot shortness” can be prevented in a less expensive way, by reducing the inclusions in the steel so the S is trapped by fine CuS precipitation. This paper suggests a novel alternative solution for the problem of the “hot shortness” by the partially or fully replacing of Mn by Cu in steels.

Key words: weathering steels, hot shortness, inclusions, copper, CuS

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil – comineli@npd.ufes.br*

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os benefícios da adição do cobre nos aços são reconhecidos a cada dia,⁽¹⁾ na medida que ele permite um considerável aumento de resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à corrosão. Desta forma, os aços patináveis contendo cobre apresentam um grande potencial de utilização em estruturas soldadas, construção naval e petrolífera. Paralelamente, a contaminação de sucatas com cobre tende a crescer, na medida em que a automação dos eletrodomésticos torna-se uma realidade, e seus componentes eletrônicos ficam menores a cada dia. Isto torna a separação do cobre da sucata difícil e cara.

Contudo, o problema de fragilidade a quente na fabricação do aço contendo cobre dificulta muito seu processamento a altas temperaturas por causa da formação de trincas a quente (hot shortness) e isto complica o aproveitamento desta sucata contaminada. Pesquisas recentes⁽²⁻¹⁰⁾ mostram avanços que podem ajudar a solução deste problema de fabricação. Resolvendo-se o problema, a adição de cobre nos aços só traz benefícios. Atualmente o problema é solucionado com a adição de níquel na liga, cujo custo é elevado.

O presente trabalho refere-se a uma nova tecnologia para se minimizar os efeitos nocivos do cobre na fabricação dos aços patináveis, de forma a possibilitar os grandes benefícios da sua adição na melhoria das propriedades como resistência mecânica, resistência à corrosão e menor custo, para aplicação em estruturas soldadas, parafusadas ou rebitadas e expostas à corrosão moderada sem necessidade de pintura. Adicionalmente aos benefícios tecnológicos, o aumento do cobre nos aços pode contribuir muito para uma melhor reciclabilidade de sucata contaminada, que nos dias de hoje é descartada na natureza.

1.1 As Vantagens

1.1.1 Propriedades de resistência à corrosão, mecânica e ao impacto dos aços contendo cobre

A combinação de propriedades de resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade destes aços vem despertando interesse de pesquisadores pelo mundo para o uso de aços contendo cobre em estruturas de aço sem pintura – os chamados aços patináveis ou *weathering steels*. Adicionalmente, a possibilidade de maior uso de sucata acrescenta um valor ecológico ao aço, o que não é menos importante.

Publicação recente⁽¹⁾ em pesquisas com os aços NuCu, mostra que a adição de cobre aumenta consideravelmente a resistência à corrosão dos aços patináveis, comparando aos aços estruturais básicos A 36. Adicionando se cobre em menor quantidade também se obtém uma melhora de resistência à corrosão, como nos aços A 588B ou mesmo nos aços considerados de alto desempenho como o HPS 70 W, conforme mostram as Figuras 1 e 2.

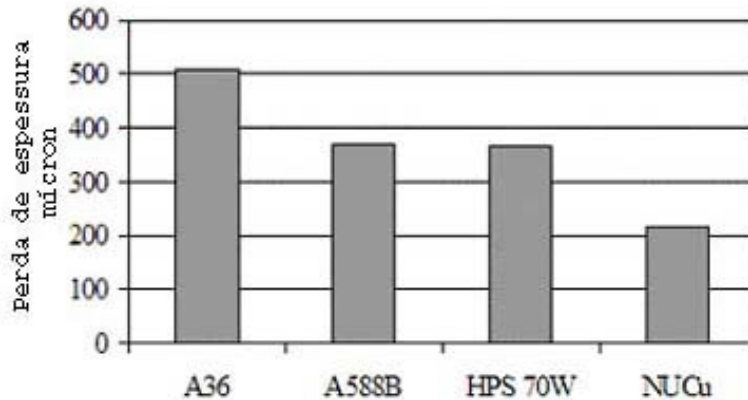


Figura 1 - Perda de espessura por corrosão em teste acelerado (Conforme padrão SAE J2334) - Aços ASTM: A 36 (0,3%C-1%Mn); A 588B (0,2%C-1%Mn-0,5%Cr; 0,4%Ni; 0,3%Cu); HPS 70W (0,11%C-1,2%Mn; 0,3%Cu; 0,3%Ni; 0,6%Cr); NUCu (0,06%C; 0,6%Mn; 1,4%Cu; 0,8%Ni; 0,004Nb; 0,03Ti).⁽¹⁾

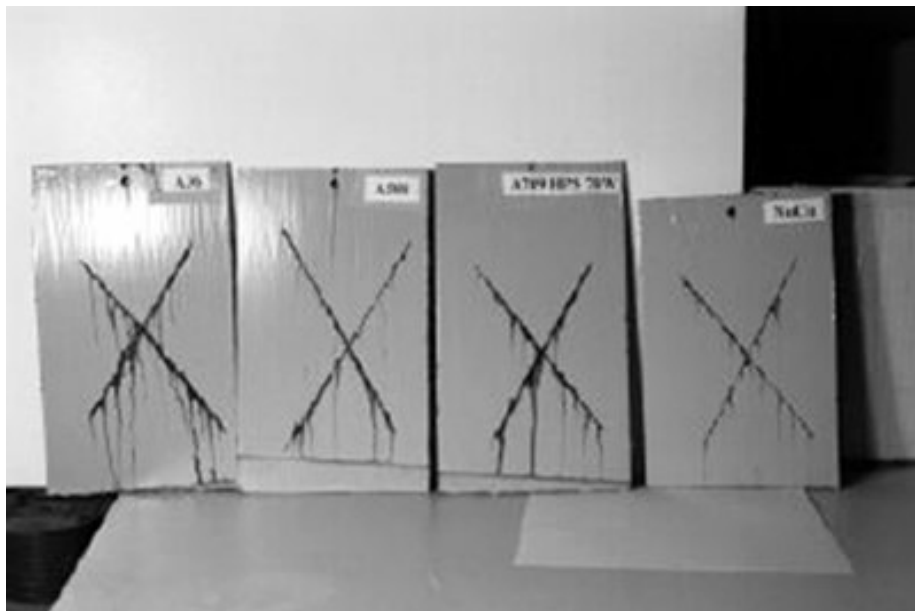


Figura 2 - Corrosão dos aços pintados, depois de 3 semanas em câmara de sal, 35°C. Da esquerda para a direita:(A36; A588; ASTM HPS 70W; NUCu).⁽¹⁾

Os aços ASTM A 710 B, desenvolvidos nos EUA⁽¹⁾ contêm aproximadamente 0,04%C; 0,5% Mn e 1,2% Cu. Possuem uma tenacidade à fratura bastante alta, a ponto do corpo-de-prova não fraturar durante a queda do martelo (Charpy), sendo somente dobrado. Com pequena adição de 0,1% Ti, a energia Charpy é muito alta, mesmo a temperaturas de -79°C (>360 J). Atualmente estas pesquisas estão empenhadas em desenvolver estes aços patináveis para atmosferas mais agressivas como a marinha e aumentar ainda mais as propriedades destes aços contendo cobre. Os resultados já produziram em laboratório, ligas com 1.500 MPa de tensão de escoamento.

O fundamento desta tecnologia está no fato do cobre produzir o fenômeno de envelhecimento por precipitação, ou seja, formar nano-partículas levemente incoerentes com a matriz, que atuam localmente no movimento das discordâncias em hélice do ferro. Estas partículas são mostradas na Figura 3.

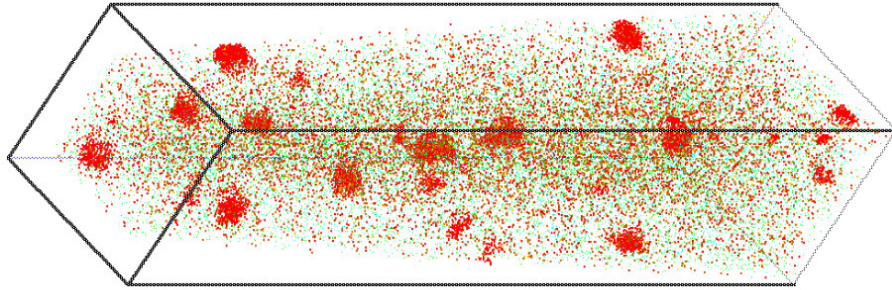


Figura 3 – Distribuição do Cu e Ni em aço. Manchas: Precipitação do cobre em aço; Pontos: Vermelhos=Cu; Verdes=Ni; Aço 0,06%C; 1,36%Cu; 0,85%Ni; 0,45%Mn - Solubilizado e envelhecido até resistência máxima a 500°C. Dimensões $14 \times 14 \times 101(\text{nm})^3$.⁽¹⁾

Nestas pesquisas não se leva em conta o problema sério de fragilidade a quente na fabricação destes aços com cobre, que é o foco deste trabalho. Nos dias de hoje, para minimizar o problema de fragilidade a quente adiciona-se níquel na fabricação destes aços. Como regra geral, quando o teor de cobre fica acima de 0,4%Cu procede-se a uma adição similar de níquel para evitar o problema de trincas. Isto aumenta consideravelmente o custo.

O fundamento do combate ao problema da fragilidade a quente decorre de resultados recentes⁽²⁻¹⁰⁾ que indicam que o cobre precipita nos aços na forma de CuS (Figura 4). Outra conclusão importante destas mesmas pesquisas, está no fato de o cobre segregar para o entorno das inclusões de MnS. Portanto, em não havendo manganês no aço não, teremos inclusões de MnS. Assim o cobre terá oportunidade de estabilizar o enxofre, precipitando-se na forma de CuS, que é uma fase mais fina e dispersa na matriz. Desta forma, além dos prováveis benefícios decorrentes desta precipitação, não haverá a segregação causadora da fragilidade a quente, tendo em vista que o cobre estará disperso na forma de partículas mais finas.

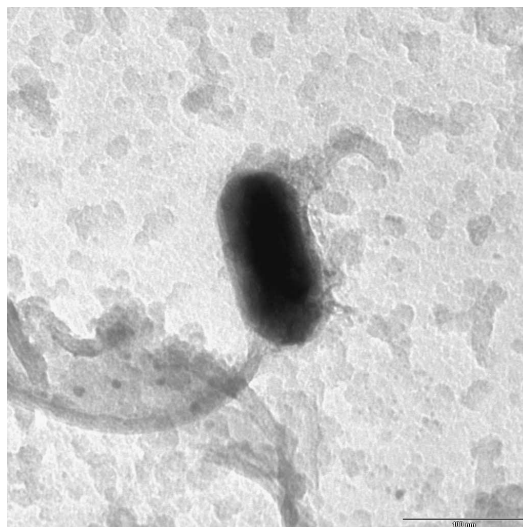


Figura 4 – Partícula de CuS encontrada em aço 0,5%Cu resfriado a 100°C/min e testado a 850°C – Microscopia Eletrônica de Transmissão – tamanho 100nm, 200.000X.⁽⁵⁾

1.1.2 Ambiental – reciclabilidade

Nos dias de hoje, o aumento das exigências ambientais e de redução de custo são requisitos essenciais para os materiais modernos, enquanto que a reciclabilidade torna-se uma necessidade urgente para o mundo.

Reciclagem e baixo custo são requisitos que podem determinar o sucesso de um novo material, de forma a torná-lo competitivo e também ajudar a reverter à tendência de degradação ambiental da Terra.

Os metais em geral, e o aço em particular, são materiais de boa reciclabilidade. Contudo, a contaminação de sucata por alguns elementos como o cobre, proveniente de componentes eletro-eletrônicos, contidos em eletrodomésticos e automóveis descartados, pode tornar inservível ou encarecer a reutilização desta sucata. Com o desenvolvimento tecnológico e aumento da eficiência, ocorre a redução de tamanho destes componentes. Quando descartados juntos com o equipamento, contaminam a sucata de aço. Assim o problema só tende a piorar.⁽¹¹⁾

Por causa disto, a sucata contaminada com cobre tem seu uso muito limitado e acaba sendo descartada na natureza.

Portanto, em se resolvendo o problema da fragilidade a quente, a adição do cobre nos aços passa a ser um benefício não só tecnológico como também ambiental.

1.2 O Problema

1.2.1 Fragilidade a quente

Atualmente, o uso de sucata contaminada com cobre na fabricação de aço é muito limitado. Elementos mais nobres que o ferro como o cobre, não podem ser removidos por oxidação do banho de aço fundido, nos processos siderúrgicos convencionais. Portanto, o cobre presente num aço líquido irá fatalmente estar presente no produto final.

Durante o processamento do aço solidificado ocorre a oxidação preferencial do ferro e a sua remoção na forma de carepas. Forma-se então uma segregação de cobre metálico no contorno de grão da austenita.^(2,3) Tradicionalmente, a fragilidade a quente é explicada⁽¹²⁾ como resultado desta oxidação preferencial do ferro, o que acaba por formar uma fase rica em cobre. Como a temperatura de fusão desta segregação é mais baixa, ela pode estar líquida na temperatura de deformação e provoca o fenômeno da fragilidade a quente que causa trincas durante o processamento a quente do aço - lingotamento e laminação. Portanto, a quantidade de cobre nos aços deve ser rigorosamente controlada.

Por outro lado, o cobre também confere propriedades interessantes nos aços, aumentando sua resistência mecânica, resistência à corrosão e resistência ao impacto, o que o torna um elemento importante na liga. Neste caso o problema de trincas é resolvido pela adição de níquel, que é um metal caro.

2 FUNDAMENTAÇÃO CIENTÍFICA

A fundamentação científica deste trabalho é resultado de pesquisas realizadas nos últimos cinco anos em investigação da fragilidade a quente dos aços.

É sabido que o enxofre é um elemento nocivo aos aços e deve ser controlado. O enxofre residual (que não é removido no processamento do aço líquido), pode precipitar-se na forma FeS causando trincas durante o processamento a quente do aço, devido ao seu baixo ponto-de-fusão. Para se evitar o problema adiciona-se manganês, de forma a estabilizar o enxofre que precipita na forma de inclusões de

sulfeto de manganês (MnS) no interior do aço. Assim o problema causado pelo enxofre fica resolvido. Resta então o problema da fragilidade a quente causada pelo cobre.

2.1 As Pesquisas

2.1.1 Solução da fragilidade a quente – menos problemas de produção menor custo

Acontece que pesquisas recentes,⁽²⁻¹⁰⁾ sobre o problema de fragilidade a quente relatam que a presença das inclusões de sulfetos (como MnS) podem ser muito nocivas para a fragilidade a quente causada pelo cobre, uma vez que este tipo de inclusão estimula a segregação do Cu no seu entorno (Figuras 5-9). Este fenômeno prejudica as propriedades mecânicas e é de importância fatal na segregação do cobre, causando a fragilidade a quente.

A adição de níquel resolve o problema, pois ele forma uma liga com o cobre segregado que tem de ponto de fusão mais elevado e reduz a possibilidade de fragilidade a quente⁽²⁾ e trincas.

Estando no estado segregado, o cobre não estará dissolvido na matriz, que é como ele deve estar para que produza os efeitos benéficos ao aço.

Estas investigações indicam ainda que o Cu pode estabilizar o S, precipitando-se na forma de CuS, figura 4. Desta forma, reduzindo-se ou mesmo eliminando-se a adição de manganês, dar-se-á menor possibilidade (ou mesmo impedir) de se formar inclusões de MnS. Pelo fato de termos o enxofre estabilizado na forma de sulfeto de cobre (CuS), o papel do manganês em estabilizar o enxofre fica então substituído pelo cobre, pois, em não havendo Mn disponível, teremos a maior possibilidade de formação de sulfeto de cobre. Como o CuS é de tamanho muito menor que as inclusões de MnS, teremos uma conseqüente melhoria das propriedades mecânicas. Como as inclusões são poucas ou inexistentes o cobre remanescente da estabilização enxofre fica melhor disperso na matriz do aço. Assim, o problema de fragilidade a quente pode ser reduzido ou eliminado, e não será necessária adição de níquel para evitá-lo. Portanto, estará controlado o efeito maléfico do cobre nos aços podendo-se então permitir os benefícios da sua adição, quer seja nas propriedades tecnológicas, ou no fato de permitir melhor reciclagem de sucata.

O foco deste trabalho consiste em desenvolver um novo tipo de aço patinável, de baixo custo, com excelentes propriedades mecânicas, de resistência a corrosão atmosférica, soldabilidade e ambientais, fundamentado na redução do manganês e aumento do cobre, de forma a evitar a formação de inclusões.

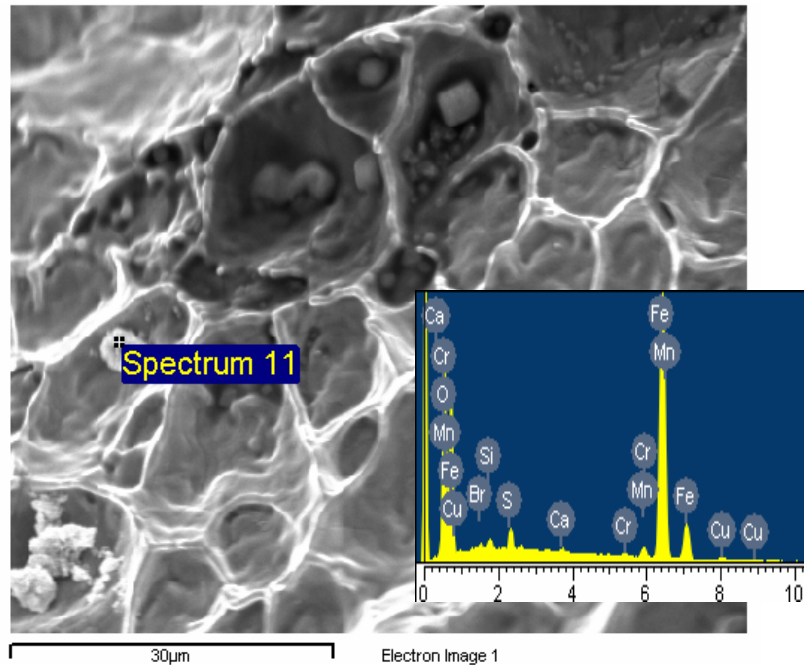


Figura 5 – Segregação de cobre no entorno de inclusão de Ca/MnS na superfície de fratura a quente e respectiva análise de raios X. Aço 0,5%Cu, resfriado a 25°C/min e testado a 800°C.^(2,3)

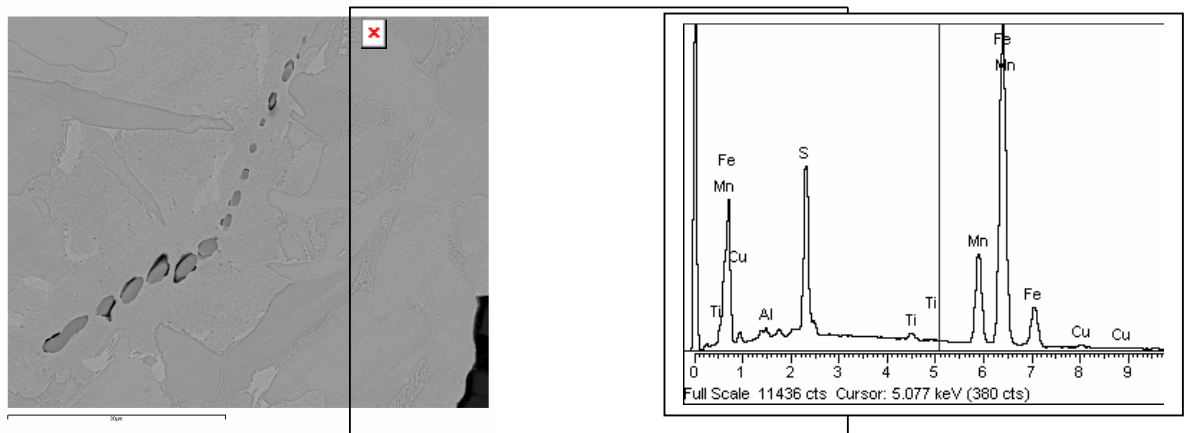


Figura 6 – Mesmo aço e temperatura da Figura 5 - taxa de resfriamento de 200°C/min. – esquerda – linha de inclusões de MnS - 1.200X; centro - detalhe mostrando segregação de Cu no entorno da inclusão de MnS - 6.100X - e o respectivo espectro.^(2,3)

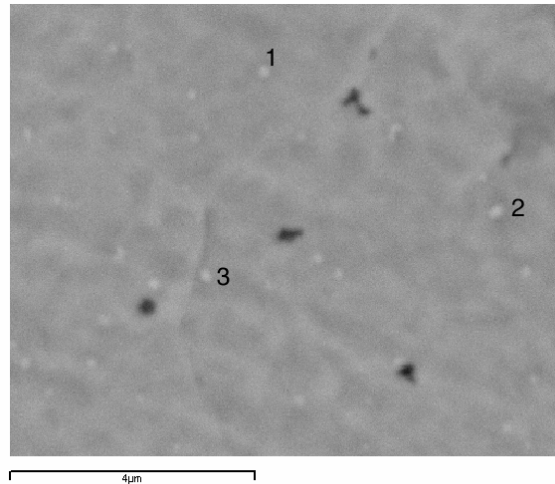


Figura 7 – Segregação de Cu no entorno de inclusões no mesmo aço na figura 5 (Média de ~15%Cu nas partículas 1, 2 e 3) envolvendo inclusões de CaS/MnS em matriz com 0,5%Cu C-Mn-Al testado a 800°C. Tamanho médio das partículas 180nm; taxa resfriamento 25°C/min - 10.000X (MEV-BEI).^(2,3)

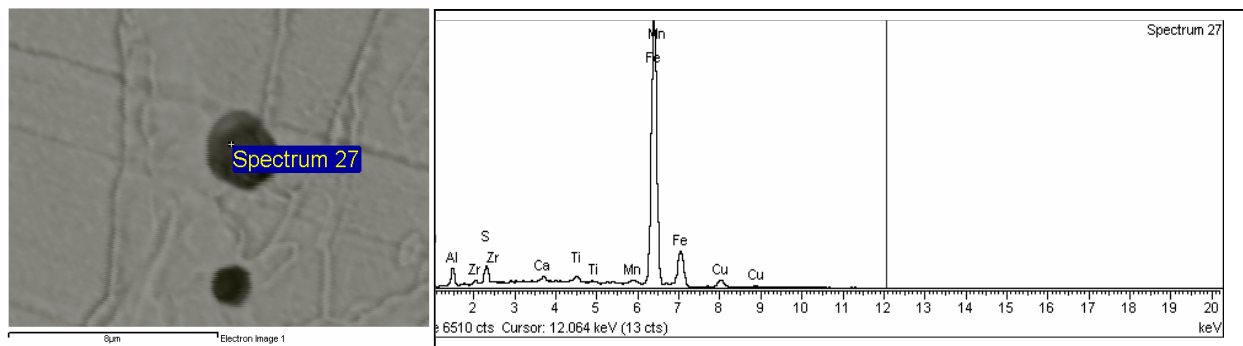


Figura 8 – Cu no entorno de inclusão e espectro respectivo (~5%Cu) na matriz. 4.200X - Aço 0,5%Cu, C-Mn-Al, reaquecido a 1330 °C, taxa de resfriamento de 100°C/min e testado a 850°C.^(2,3)

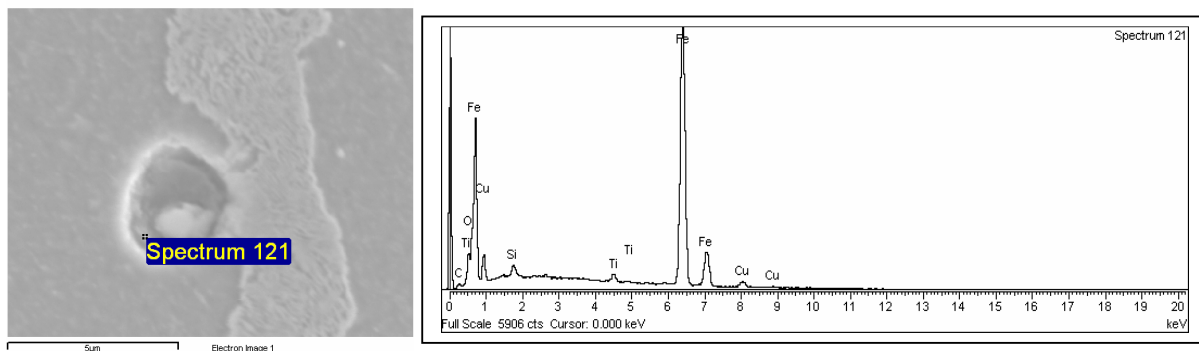


Figura 9 - Segregação de Cu(~3,5%Cu) no entorno de inclusão e respectiva análise. 5.400X Aço 0,5%Cu reaquecido a 1330 °C, resfriamento a 25°C/min e testado a 850°C.^(2,3)

3 DISCUSSÃO

Podemos então resolver o problema de fragilidade a quente na fabricação destes aços e ao mesmo tempo barateá-los, pela redução de adição de elementos de liga como o manganês e o níquel. Além disso, o processo permite a criação de um “AÇO VERDE” por causa do aumento do uso de sucata altamente contaminada com cobre, que seria descartada na natureza.

Acima de tudo, estes resultados abrem para a possibilidade de aumentar o uso de sucata altamente contaminada com Cu na produção dos aços patináveis. Desde que o S seja baixo, a pequena adição de Mn irá produzir pouca quantidade de inclusões. Portanto, o cobre terá menos pontos de segregação e a fragilidade a quente deverá ser reduzida. Teoricamente, uma maior quantidade de cobre irá permitir uma maior disputa pelo S com o pouco Mn residual e formar finos precipitados de CuS. O cobre restante ficará dissolvido na ferrita, o que é importante no processo de melhoria das propriedades por envelhecimento por precipitação. Assim, adicionalmente, em reduzir a segregação de cobre, a redução da quantidade de inclusões deverá ainda melhorar as propriedades de impacto do aço.

A adição de Ni deverá então ser reduzida ou mesmo desnecessária, desde que a quantidade de inclusões seja baixa. Contudo, a influência do Ni em tais aços pode ser também importante, pois além de garantir a eventual ocorrência de fragilidade a quente pode melhorar a tenacidade à fratura. Estes pontos precisarão ser investigados.

O fato de se produzir aços com maior teor de cobre e menor adição de elementos de liga irá reduzir custos e conferir melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, possibilitando ainda a redução de peso em estruturas e aumento de sua vida útil quanto à corrosão, podendo dispensar pintura. Estes aços são chamados AÇOS PATINÁVEIS (*WEATHERING STEELS*) por serem empregados em estruturas metálicas expostas ao tempo.

Analisando-se pelo aspecto da adição de cobre, são claros os benefícios dos aços patináveis, quer no aspecto tecnológico ou ambiental. Contudo, as dificuldades de fabricação levam ao aumento de custo, seja pelo maior sucateamento por índice de inconformidade devido a trincas na linha de produção de placas e laminados, ou pelo custo da adição do níquel. Esta proposta de substituição parcial ou preferencialmente, total do manganês pelo cobre apresenta uma real alternativa para a solução do problema, que pode viabilizar definitivamente a aplicação deste aço. Como é inédita, portanto ainda não foi testada e nem sugerida em trabalhos científicos. No entanto, se observarmos dentre os aços aqui apresentados, nota-se uma tendência clara na direção de redução de manganês (1% Mn; 0,3%Cu; 0,4%Ni para o aço A588B) para em torno de 0,6% (0,6%Mn; 1,4%Cu; 0,8%Ni para o aço NUCu). Por outro lado, a adição de cobre, que recentemente era de apenas 0,3%Cu (HPS 70 W), já aumentou consideravelmente. A adição proporcional de Ni (Ni:Cu) para evitar a fragilidade a quente também vem sendo reduzida - (Ni:Cu ~1,3 para o aço A588B e Ni:Cu ~0,6 para o aço Nu/Cu). Nota-se claramente que o aumento de cobre confere benefícios e que há uma tendência natural de redução da adição de manganês e níquel. Esta é uma clara evidência de que os fundamentos teóricos aqui apresentados já ocorrem naturalmente, embora seus princípios ainda não tenham sido apresentados em trabalhos científicos. Uma investigação mais profunda está em curso de forma a avançar até a total substituição do manganês pelo cobre na estabilização do enxofre nos aços patináveis. Paralelamente, a redução ou

eliminação da adição de níquel no combate a fragilidade a quente poderá ser uma vantagem econômica adicional.

Uma dificuldade natural da total substituição do manganês pelo cobre está no fato de praticamente não existir sucata livre de manganês e, neste caso haverá necessidade de adição de níquel. Aços totalmente livres de níquel terão então que ser produzidos a partir de novas corridas livres de manganês ou até mesmo de ferro esponja.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais e fundamentos teóricos, fica claro que o fator limitante da fabricação de aços com Cu é a fragilidade a quente. Portanto, em se resolvendo este problema, podemos desenvolver um aço patinável com excelentes propriedades, baixo custo e “ecológico”, para aplicações estruturais, a partir da substituição parcial do Mn pelo Cu e melhor aproveitamento da sucata contaminada com cobre. Numa primeira etapa, basicamente o objetivo é investigar aços com baixo Mn e Cu elevado, tendo em vista que praticamente não existe sucata livre de manganês. Por causa do baixo Mn e da precipitação de enxofre como CuS, o aço deverá ter menos inclusões e segregação de cobre no entorno delas. Também, como o S é estabilizado pelo Cu, a possibilidade de trincas a quente na soldagem também será controlada e a possibilidade de fragilidade a quente deve ser reduzida. Posteriormente, numa segunda etapa, deverão ser investigados aços totalmente livres de manganês, produzidos a partir de minérios e matéria-prima mais selecionada.

Baseando-se na experiência acumulada com as pesquisas científicas, duas novas famílias de aços (aços contendo Cu, com baixo ou nenhum Mn) serão investigados, de forma a se produzir aços com excelente combinação de valor tecnológico, comercial e ambiental, conforme abaixo:

Família 1) – *Aços Ecológicos ou aços verdes*: Aços contendo Cu produzidos a partir de sucata contaminada com cobre. Estes aços têm um grande apelo ambiental por causa da potencial melhoria nas propriedades advindas do aumento do uso de sucata altamente contaminada, que seria inservível na fabricação convencional. Pelo fato de serem produzidos a partir de sucata, estes aços terão sempre algum Mn, ainda que residual, e obviamente algum MnS. Portanto eles deverão ter problema de fragilidade a quente e precisarão de alguma adição de Ni para evitá-la. Estes aços devem ter boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade.

Família 2) – *Aços com médio e alto Cu, sem Mn – Aços Comineli*: produzidos a partir de gusa livre de manganês ou do ferro esponja (redução direta) que tem também carbono muito baixo. Prevê-se que eles terão menor problema de fragilidade a quente no processamento, pelo fato de serem limpos de inclusões. O cobre neste caso fará o papel de estabilizador do S na forma de CuS. Portanto, pouco ou nenhum Ni terá que ser adicionado. Estes aços deverão ter boa combinação de custo, propriedades, resistência à corrosão e excelente soldabilidade.

Agradecimento

O autor agradece a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio dado nas pesquisas.

REFERÊNCIAS

- 1 VAYNMAN, S.; FINE, M. E. and BHAT, S. P. High Strength Copper Steel for Rail Tank Cars to Bridges. Copper Applications in Metallurgy of Copper and Copper Alloys, 2006.
- 2 JARDIM, J. C.; COMINELI, O. and DIPPENAAR, R. Investigations on the Influence of Nickel on the "HOT SHORTNESS" of C-Mn-Al, Cu containing steels. In: 45th ROLLING SEMINAR - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008, Porto de Galinhas. Pernambuco: ABM, 2008.
- 3 COMINELI, O.; KARJALAINEN, L. P. and DIPPENAAR, R. The Influence of Inclusions on the "HOT SHORTNESS" of Cu Containing Steels. In: 62nd ANNUAL CONFERENCE OF ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2007, Vitória. Espírito Santo: ABM, 2007. ref. 11999.
- 4 COMINELI, O.; TULING, A.; MINTZ, B. and KARJALAINEN, L. P. The Influence of a Small Ti Addition on the HOT DUCTILITY of Cu Containing Steels. In: 62nd ANNUAL CONFERENCE OF ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2007, Vitória. Espírito Santo: ABM, 2007. ref. 11998.
- 5 COMINELI, O.; MINTZ, B. and KARJALAINEN, L. P. The influence of cooling rate on the hot ductility of Cu containing steels. In: XXXVII STEELMAKING SEMINAR - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2006, Porto Alegre. Rio Grande do Sul: ABM, 2006.
- 6 MINTZ, B.; COMINELI, O. and KARJALAINEN, L. P. The Influence of Ni on the Hot Ductility of C-Mn-Al, Cu Containing Steels as a Way of preventing "Hot Shortness". In: 59th ANNUAL CONFERENCE OF ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2004, São Paulo. São Paulo: ABM, 2006. ref. 3638.
- 7 LUO, H.; LIIMATAINEN, H-M and KARJALAINEN, L. P. Influence of Ni Alloying on Hot Ductility of Ti-Nb Microalloyed Steels. In: 59th ANNUAL CONFERENCE OF ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2004, São Paulo. São Paulo: ABM, 2006. ref. 3639.
- 8 COMINELI, O.; LUO, H.; LIIMATAINEN, H-M and KARJALAINEN, L. P. Influence of Cu alloying on hot ductility of C-Mn-Al and Ti-Nb microalloyed steels. Revista de Metalurgia, Vol. Extr. p. 407-411, 2005, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas – CENIM, Madrid, Spain.
- 9 COMINELI, O.; ABUSHOSHA, R. and MINTZ, B. Influence of Ti and N on the hot ductility of C-Mn-Nb-Al steels. Materials Science and Technology, v. 15, p. 1058-1068, September 1999, The Institute of Materials, 1 Carlton House Terrace, London.
- 10 ABUSHOSHA, R.; COMINELI, O and MINTZ, B. Influence of Ti on hot ductility of C-Mn-Al steels", R. Materials Science and Technology. v. 15, p. 278-286, March 1999, The Institute of Materials, 1 Carlton House Terrace, London.
- 11 LINO, Y. Steps toward Building an Environmentally Advanced Steel Works. NKK Technical Review, v. 88, p 28-36, 2003.
- 12 Harley, A.J.; Estburn, P. and Leece, N. In: RESIDUALS ADDITIVES AND MATERIALS PROPERTIES. The Royal Society, London, UK, 1980, p. 45-55.