

# CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS “AÇO MATRIZ + NBC” NO ESTADO BRUTO DE FUNDIÇÃO<sup>1</sup>

Paula Fernanda da Silva<sup>2</sup>  
Alexandre Bellegard Farina<sup>3</sup>  
Mário Boccalini Júnior<sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho insere-se em uma linha de pesquisa que visa, a partir do conceito de “aço matriz + NbC”, produzir ligas com a matriz do aço rápido M2 (Fe balanço - 0,5%C – 2%W – 3%Mo – 4,6%Cr – 1%V), apresentando variadas frações volumétricas de carbonetos de nióbio. Foram fundidas cinco ligas sendo uma delas com a composição química da matriz do aço M2 e as demais com nióbio (2,5 e 5%) e carbono estequiométricos para a formação de carbonetos NbC. Foi adicionado 0,1%Ti para modificação da morfologia dos carbonetos NbC. As ligas foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura. As microestruturas das ligas foram correlacionadas com diagramas de equilíbrio de fases e de solidificação Scheil, calculados com uso da metodologia CALPHAD, permitindo definir a seqüência de solidificação das ligas. Verificou-se uma boa correlação entre os diagramas de equilíbrio e de solidificação Scheil calculados com a microestrutura no estado bruto de fundição.

**Palavras-chave:** Aço matriz M2; Nióbio e titânio; Termodinâmica computacional.

## CHARACTERIZATION OF “MATRIX STEEL + NBC” ALLOYS IN THE AS CAST CONDITION

### Abstract

This work is part of a research line in which the “matrix steel concept + NbC” is used to develop alloys with the AISI M2 high speed steel matrix (Fe bal. - 0,5%C – 2%W – 3%Mo – 4,6%Cr – 1%V) and different volume fractions of niobium carbides. Five alloys were cast to obtain one with the matrix of the AISI M2 HSS composition and the others with Niobium (2,5 and 5%) and stoichiometric carbon to produce NbC carbides. Titanium was added in 0,1% to modify the NbC carbides morphology. The alloys were characterized by optical microscopy and SEM. The alloys microstructures were correlated to phase equilibrium diagrams and Scheil solidification diagrams, calculated with the CALPHAD methodology, allowing to define the alloys solidification path. It was verified a good correlation between the equilibrium and Scheil solidification diagrams and the as cast microstructure.

**Key-words:** M2 matrix-steel; Niobium and titanium; Computational thermodynamics

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica. Doutoranda em Eng. Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica. Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

# 1 INTRODUÇÃO

Para produzir-se aços rápidos com elevada dureza e resistência ao desgaste é necessária a conciliação de uma alta fração volumétrica de carbonetos aliada à uma matriz martensítica, sendo possível a utilização do conceito de “aço matriz + NbC” para esta finalidade. O conceito de aço matriz foi desenvolvido buscando-se uma nova classe de ligas onde a dureza dos aços rápidos fosse mantida mais ao mesmo tempo fosse aliada à tenacidade e a ductilidade dos aços de “ultra-alta resistência”.<sup>[1]</sup> Para isso a composição química da matriz do aço rápido tratado termicamente é determinada e são produzidas ligas com esta composição. A composição nominal da matriz do aço M2 é 0,5%C – 2%W – 3%Mo – 4,6%Cr – 1%V<sup>[1]</sup>. Ao se adicionar C e Nb estequiométricos para a formação de NbC na liga a composição da matriz não sofre uma variação expressiva. Isto ocorre pois o NbC tem elevada estabilidade química e ao mesmo tempo o Nb e o C apresentam pequena solubilidade na matriz mantendo a composição da matriz do aço próxima a conhecida porém elevando-se a fração volumétrica de carbonetos.<sup>[2]</sup>

A inserção do Nb como elemento de liga nos aços rápidos iniciou-se (no Brasil) com o objetivo de substituir elementos de liga como o V<sup>[3]</sup> e o W.<sup>[4]</sup> O uso do conceito “aço matriz + NbC” foi primeiramente feito por Cescon,<sup>[5]</sup> que observou que adições de Nb superiores a 3% em peso de Nb resultavam em carbonetos de grandes dimensões, que deveriam ser evitados dadas as reduções nas propriedades tribológicas. Cescon e Carneiro<sup>[6]</sup> propuseram, em fevereiro de 1984, o uso do Ti como agente modificador da morfologia dos carbonetos primários de Nb. Em julho do mesmo ano, Goldenstein e Vatauk<sup>[7]</sup> aplicaram o conceito de “aço matriz + NbC” para aços ferramenta para trabalho a frio e em 1987<sup>[2]</sup> utilizaram o Ti como agente modificador da morfologia do carboneto primário de nióbio. Em setembro de 1987, Goldenstein e Vatauk<sup>[8]</sup> depositaram a patente de título “Aço ferramenta de titânio para obtenção de ferramentas fundidas” a qual abrange uma ampla faixa de composições químicas de aços ferramenta com adições de Ti e Nb sendo que o Nb pode substituir até 80% do Ti.

As principais reações da seqüência de solidificação dos aços rápidos podem ser descritas por:<sup>[9]</sup>

- i) Formação da austenita primária;
- ii) Decomposição eutética do líquido residual:  $L \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$ . A composição do líquido residual é continuamente alterada à medida que a temperatura diminui atingindo a calha eutética e propiciando a formação de até três tipos de eutéticos:  $\gamma + \text{MC}$ ,  $\gamma + \text{M}_2\text{C}$ ,  $\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$ .

O eutético  $\gamma + \text{MC}$  é sempre o primeiro a precipitar, devido aos elevados teores de V destas ligas. A seqüência de precipitação dos demais eutéticos depende da composição química: o eutético  $\gamma + \text{M}_2\text{C}$  é favorecido por W, Mo e V, enquanto o eutético  $\text{M}_7\text{C}_3$  é favorecido por Cr e C. A fração volumétrica de carbonetos eutéticos pode variar entre 8 e 15%. A microestrutura bruta de fundição possui a matriz com produtos da decomposição da austenita (normalmente martensita ou bainita) e alguma austenita retida, carbonetos secundários globulares precipitados na matriz e carbonetos eutéticos constituindo células eutéticas ou distribuídos em regiões interdendríticas.<sup>[9]</sup>

A adição de Nb ao aço rápido altera drasticamente a seqüência de solidificação, passando a apresentar a precipitação do carboneto primário octaédrico do tipo NbC, seguida dos eutéticos  $\gamma + \text{NbC}$  e  $\gamma + \text{VC}$ .<sup>[10]</sup> A presença de alto teor de Nb aliado a um alto teor de V produz a decomposição das bordas do carboneto NbC

primário provocada pela presença do V que eleva o seu teor do centro para a borda.<sup>[11]</sup>

O NbC, por ser não uma fase metálica, apresenta morfologia de crescimento facetada propiciando uma microestrutura irregular.<sup>[12]</sup> Devido a esta característica do NbC há uma grande tendência a ocorrência do deslocamento da zona de crescimento acoplado durante a solidificação de ligas com a sua presença.

O titânio pode ser adicionado às ligas contendo nióbio para atuar como elemento modificador da morfologia do carboneto NbC,<sup>[2,6]</sup> sendo este adicionado em pequenas quantidades (0,05% em peso<sup>[2]</sup> a 0,25% em peso<sup>[6]</sup>).<sup>[8]</sup> A presença do Ti suprime o NbC eutético do tipo escrita chinesa e o NbC primário contínuo, transformando-os em carbonetos descontínuos poligonais<sup>[2]</sup> ou idiomórficos.<sup>[6]</sup>

O presente trabalho visa, a partir do conceito de “aço matriz + NbC”, a caracterização de ligas com a matriz do aço rápido M2 (Fe balanço - 0,5%C - 2%W - 3%Mo - 4,6%Cr - 1%V) e variadas frações volumétricas de carbonetos de nióbio com e sem a adição de titânio para a modificação da morfologia.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram fundidas cinco ligas: uma delas com a composição química da matriz do aço M2 e as demais contendo Nb (2,5 e 5% em peso) e carbono estequiométricos para a formação de carbonetos NbC. Foi adicionado 0,1%Ti para modificar a morfologia dos carbonetos NbC nas ligas contendo Nb. A matéria-prima para a fundição das ligas consistiu de pré-liga com adição de grafita, ferro-nióbio (66%Nb) e ferro-titânio (27%Ti), bem como de adições de ferroligas dos demais elementos para compensar a diluição provocada pelas adições e perdas inerentes à refusão da pré-liga.<sup>[13]</sup>

As corridas foram conduzidas em forno de indução com revestimento refratário de MgO e “cortina” de argônio sobre a superfície do banho metálico para minimizar perdas por oxidação. Os vazamentos das corridas foram realizados com superaquecimentos de 90°C em relação à temperatura *liquidus* e em moldes cerâmicos pré-aquecidos em forno tipo mufla a 700°C. As temperaturas *liquidus* foram previamente calculadas pelo método CALPHAD empregando-se o programa ThermoCalc<sup>®</sup> aliado ao banco de dados termodinâmicos TCFE2<sup>[14]</sup> para as composições nominais das ligas.<sup>[15]</sup> As análises da composição química foram realizadas via espectrometria de fluorescência de raios X e via combustão (somente para o carbono). A Tabela 1 apresenta a composição química das ligas.

Tabela 1 - Composição química das ligas fundidas.

Liga	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti
Nb0	0,51	0,52	0,46	4,18	3,27	1,91	0,97	~~~~	~~~~
Nb2,5	0,81	0,56	0,47	3,94	3,32	2,33	0,92	2,52	~~~~
Nb2,5Ti	0,81	0,66	0,56	3,94	3,09	2,23	0,91	2,81	0,11
Nb5	1,05	0,64	0,50	3,81	3,33	2,83	0,92	5,73	~~~~
Nb5Ti	1,07	0,72	0,57	3,80	3,07	2,56	0,92	5,73	0,09

Na caracterização microestrutural, foram correlacionadas micrografias das ligas no estado bruto de fundição com diagramas de equilíbrio de fases (da liga e isopletas) e diagramas de solidificação Scheil calculados com uso da metodologia CALPHAD, com auxílio do programa ThermoCalc<sup>®</sup> aliado à base de dados termodinâmicos TCFE2.<sup>[14]</sup>

O diagrama de equilíbrio e o diagrama de solidificação Scheil apresentam duas situações extremas e opostas. No diagrama de equilíbrio tem-se a situação na qual a liga tem tempo infinito para atingir as condições de equilíbrio. Neste caso observa-se a total difusão dos elementos entre os estados líquido/sólido e sólido/sólido, observadas as características termodinâmicas de cada fase. Já no diagrama de solidificação de Scheil tem-se somente a difusão total na fase líquida, sendo que cada fase (ou porção de fase) solidificada mantém sua composição, não havendo difusão no estado sólido. Mesclando as informações dos dois tipos de cálculo verifica-se uma situação próxima às condições experimentais.

Da correlação entre a microestrutura verificada e os dados obtidos do ThermoCalc<sup>®</sup>, avaliou-se a seqüência de solidificação das ligas. O programa ThermoCalc<sup>®</sup> não diferencia os carbonetos MC ricos em Nb dos ricos em V, portanto, serão todos apresentados como MC.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta uma visão geral da evolução da distribuição e da morfologia dos carbonetos das ligas em estudo (a) e as respectivas isopletras de equilíbrio para o carbono calculadas utilizando a metodologia CALPHAD por meio do programa ThermoCalc<sup>®</sup> aliado à base de dados TCFE2 (b).

A liga Nb0 é uma liga hipoeutética, cuja microestrutura é constituída por dendritas de austenita (primárias e produtos da decomposição peritética da ferrita delta) e carbonetos eutéticos em contornos de grão. Os carbonetos eutéticos não são previstos nos cálculos para as condições de equilíbrio (Figura 1(b)), pois, precipitam devido a segregação de elementos de liga durante a solidificação, condição prevista no diagrama de solidificação Scheil (Figura 2).

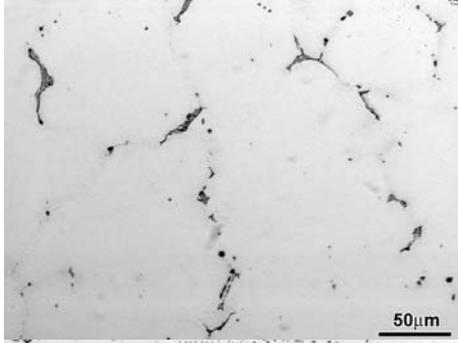
A partir das isopletras de equilíbrio (Figura 1(b)) verifica-se a tendência de precipitação de carbonetos a partir do líquido com a adição de carbono e nióbio nas ligas. Analisando a isopletra de equilíbrio da liga Nb2,5 verifica-se que ela é uma liga ligeiramente hipereutética, cuja solidificação inicia-se com a precipitação de carbonetos primários MC, seguidos de ferrita delta e do eutético  $\gamma$ +MC. A ferrita delta se transforma totalmente em austenita por meio de uma reação peritética ( $L+\delta \rightarrow \gamma$ ).

Na microestrutura da liga Nb2,5 (Figura 3(a)) verifica-se a presença de carbonetos eutético  $\gamma$ +NbC cooperativo com morfologia regular complexa (células eutéticas com carbonetos do tipo escrita chinesa), eutético  $\gamma$ +MC (rico em vanádio) irregular (carboneto na forma de pétala) e eutético  $\gamma$ +M<sub>2</sub>C com morfologia regular complexa, este último não previsto para as condições de equilíbrio.

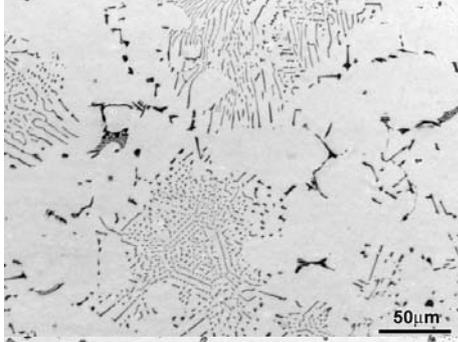
O diagrama de equilíbrio prevê o início da solidificação com a transformação de ferrita delta em austenita por meio da reação peritética, mas não descreve com fidelidade a precipitação de carbonetos eutéticos. O diagrama de solidificação Scheil (Figura 3(b)) apresenta a seqüência de precipitação dos carbonetos eutéticos em condições próximas às reais. Os carbonetos eutéticos  $\gamma$ +M<sub>2</sub>C são frutos da segregação de elementos de liga durante a solidificação e, portanto, não estão em equilíbrio global, mais sim em equilíbrio local, como a hipótese de Scheil se apresenta.

Não foi observada a presença de carbonetos NbC com morfologia primária na liga Nb2,5 (Figura 3(a)), provavelmente porque não houve tempo suficiente para o carboneto crescer e portanto este atuou como núcleo para os carbonetos eutéticos NbC.

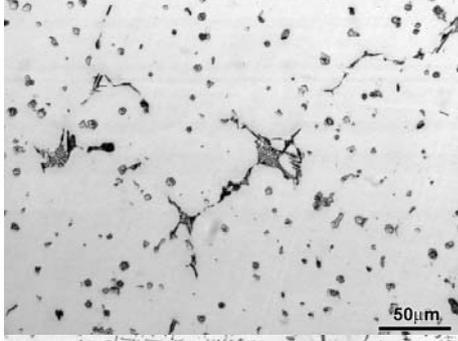
Nb0



Nb2,5



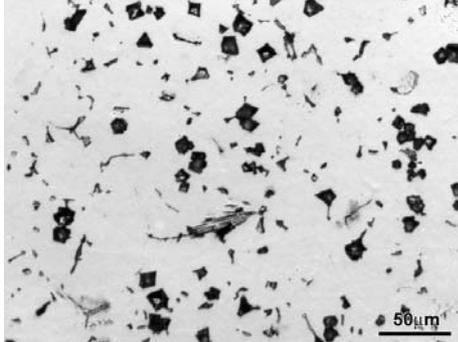
Nb2,5Ti



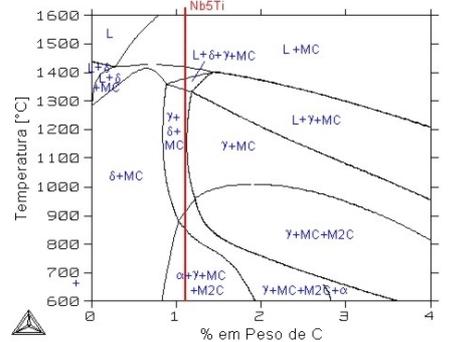
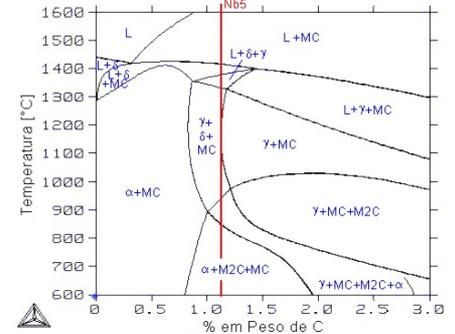
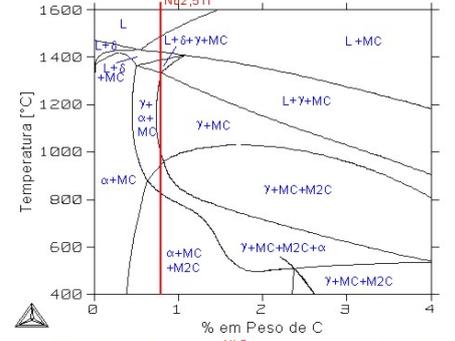
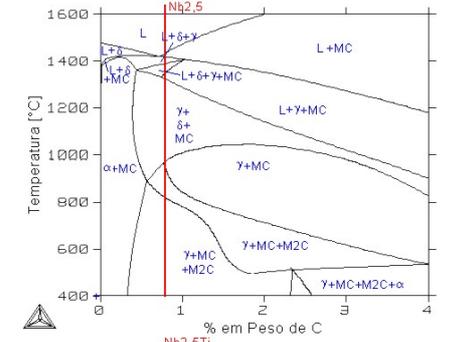
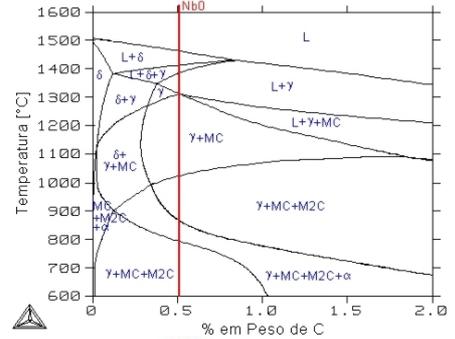
Nb5



Nb5Ti

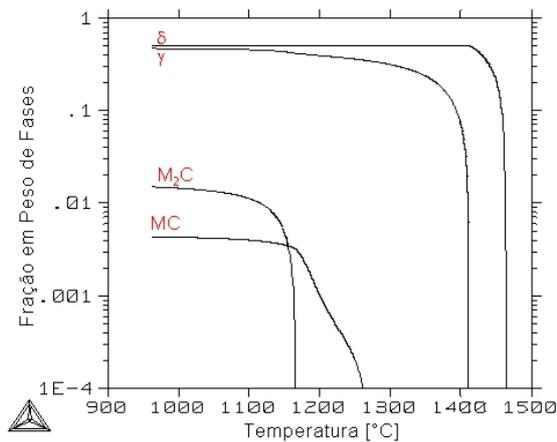


(a)

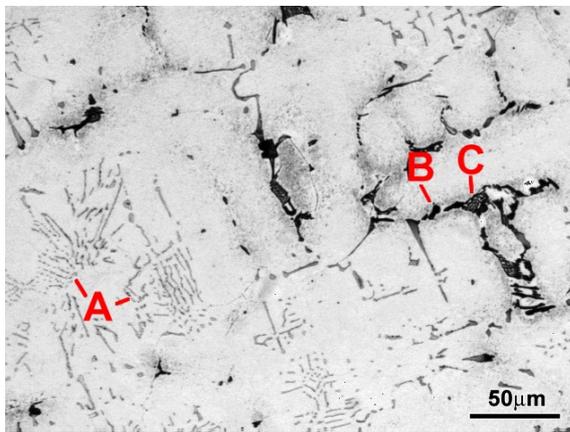


(b)

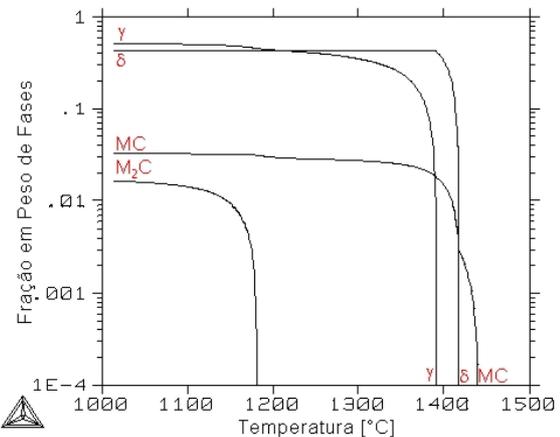
**Figura 1** – (a) Evolução da distribuição e morfologia dos carbonetos para diferentes teores de nióbio e titânio. (b) Isoletas de equilíbrio para o carbono calculadas utilizando a metodologia CALPHAD por meio do programa ThermoCalc®, aliado à base de dados TCFE2, para as composições dadas na Tabela 1.



**Figura 2** - Diagrama de solidificação Scheil calculado utilizando a metodologia CALPHAD por meio do programa ThermoCalc®, aliado à base de dados TCFE2, para a liga Nb0 (Fe-0,51C-4,18Cr-3,27Mo-1,91W-0,97V).



(a)



(b)

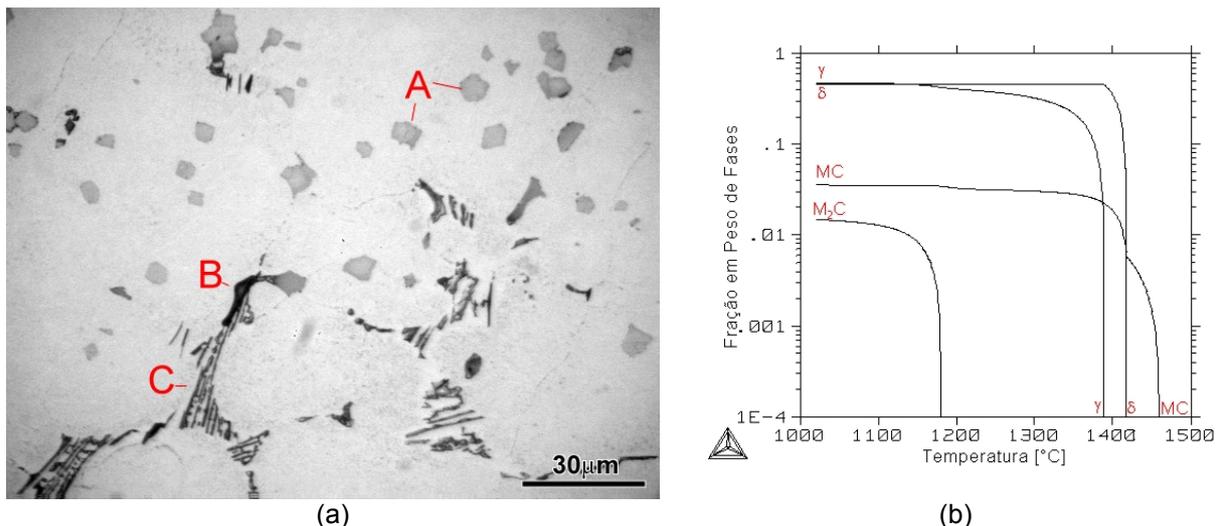
**Figura 3** - Liga Nb2,5. (a) microestrutura no estado bruto de fundição. Ataque: eletrolítico (solução aquosa de  $\text{CrO}_3$  – 5 Volts). (b) diagrama de solidificação Scheil.

Da correlação entre a microestrutura (Figura 3(a)) e os cálculos termodinâmicos (Figura 1(b) e 3(b)) verificou-se que a seqüência de solidificação da liga Nb2,5 é dada por:

- i)  $L \rightarrow L^i + \text{MC}$
- ii)  $L^i \rightarrow L^{ii} + \delta + \text{MC}$
- iii)  $L^{ii} + \delta \rightarrow L^{iii} + \gamma + \text{MC}$
- iv)  $L^{iii} \rightarrow \gamma + \text{MC} + \text{M}_2\text{C}$

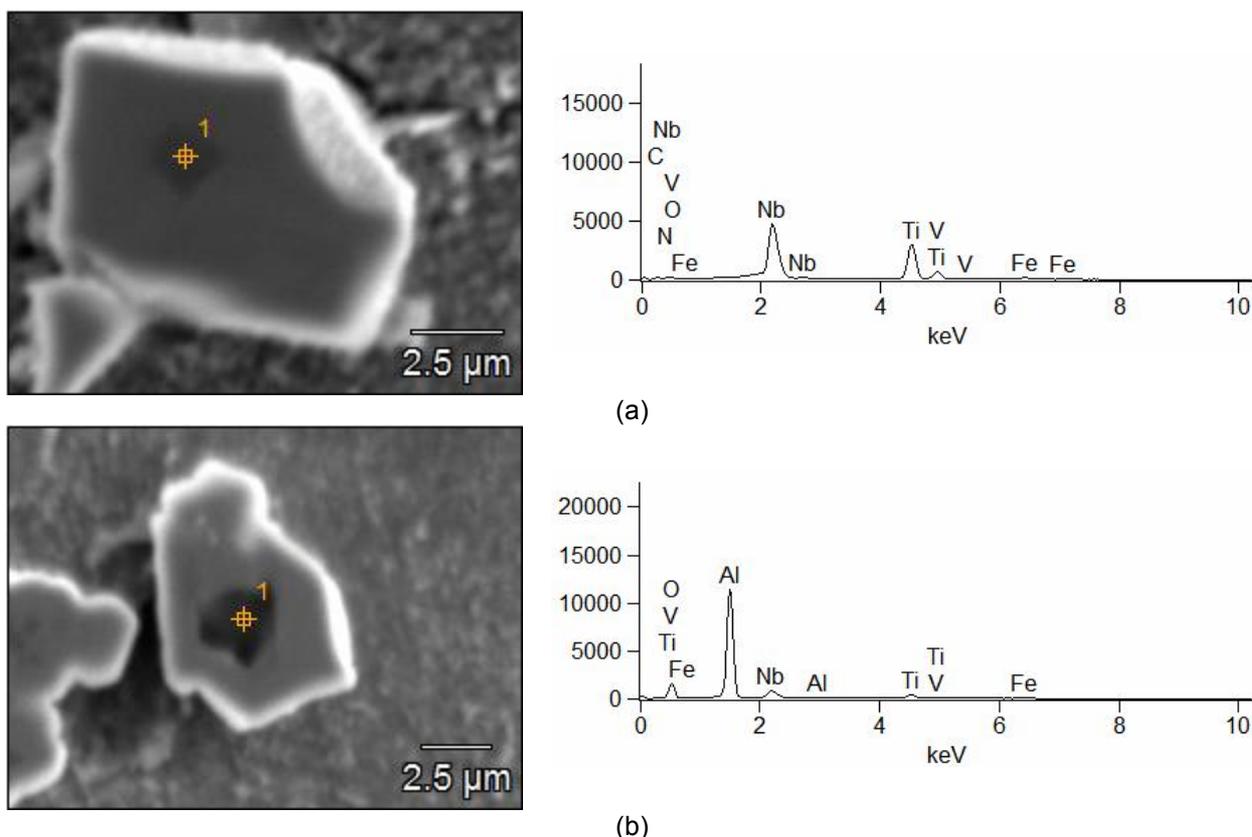
À exceção da liga Nb0 que não apresenta a etapa (i), as demais ligas são hipereutéticas em relação ao C e apresentam a mesma seqüência de solidificação que a liga Nb2,5.

A adição de titânio à liga Nb2,5Ti não alterou a seqüência de solidificação, como pode ser observado na Figura 1(b) e na comparação entre os diagramas das Figuras 3(b) e 4(b). No entanto, a morfologia dos carbonetos NbC eutéticos e primários foram modificadas (Figura 4(a)). A morfologia dos eutéticos passou de eutético cooperativo para eutético divorciado (forma poligonal).



**Figura 4** - (a) Microestrutura da liga Nb<sub>2,5</sub>Ti, A – NbC; B – MC e C – M<sub>2</sub>C. Ataque: Eletrolítico (solução aquosa de CrO<sub>3</sub>). (b) diagrama de solidificação Scheil da liga Nb<sub>2,5</sub>Ti.

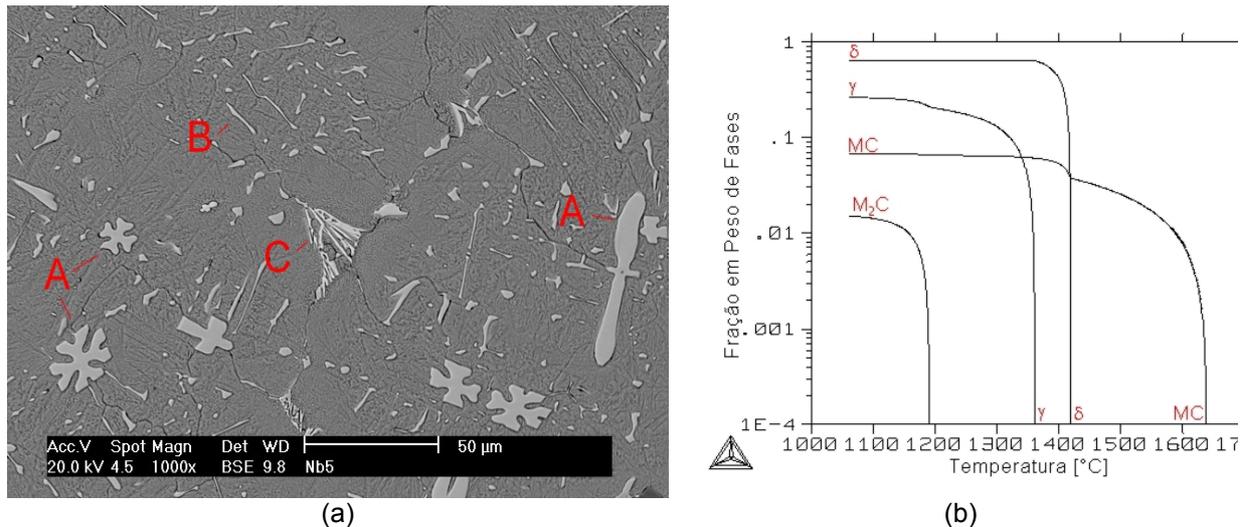
Durante o resfriamento os produtos da desoxidação, como a alumina, atuam como sítios para a nucleação de carbonitretos de titânio (Ti(C,N)). Estes carbonitretos de titânio atuam como núcleos para a precipitação dos carbonetos MC. Assim, o titânio atua como agente nucleante para a precipitação dos carbonetos NbC.<sup>[16]</sup>



**Figura 5** – Carbonetos eutéticos divorciados presentes na microestrutura da liga Nb<sub>2,5</sub>Ti e respectivas análises em EDS mostrando a presença de (a) Ti(C,N) e (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no centro do carboneto. MEV – elétrons retroespalhados.

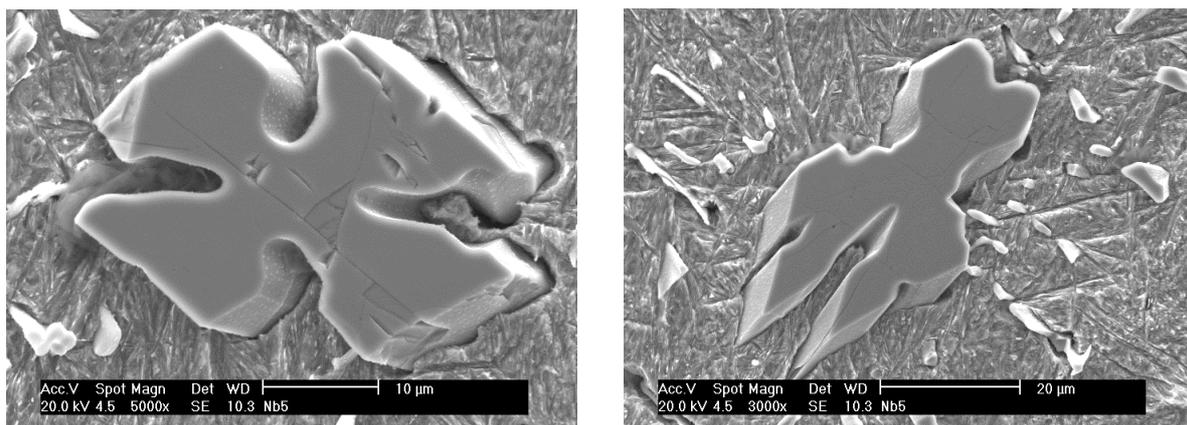
A Figura 5 apresenta dois carbonetos de titânio e os respectivos espectros da região mais escura no centro do carboneto. Na Figura 5(a) verifica-se a presença de C, N e Ti confirmando a presença do Ti(C,N). Na Figura 5(b) verifica-se a presença de Al e O confirmando a presença da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A liga Nb5 apresenta carbonetos do tipo NbC primário com morfologia de cruz de malta, eutéticos NbC cooperativos com morfologia regular complexa (células eutéticas com carbonetos do tipo escrita chinesa), eutéticos MC irregulares (carboneto MC na forma de pétala) e eutéticos M<sub>2</sub>C com morfologia regular complexa. A Figura 6(a) apresenta a distribuição dos carbonetos na microestrutura dessa liga e a Figura 6(b) apresenta o diagrama de solidificação Scheil.



**Figura 6** - Liga Nb5. (a) microestrutura no estado bruto de fundição. A – carboneto NbC primário com morfologia de cruz de malta; B – carbonetos NbC eutéticos cooperativos com morfologia regular complexa; C – carboneto eutético M<sub>2</sub>C com morfologia regular complexa. MEV – elétrons retroespalhados. (b) diagrama de solidificação Scheil.

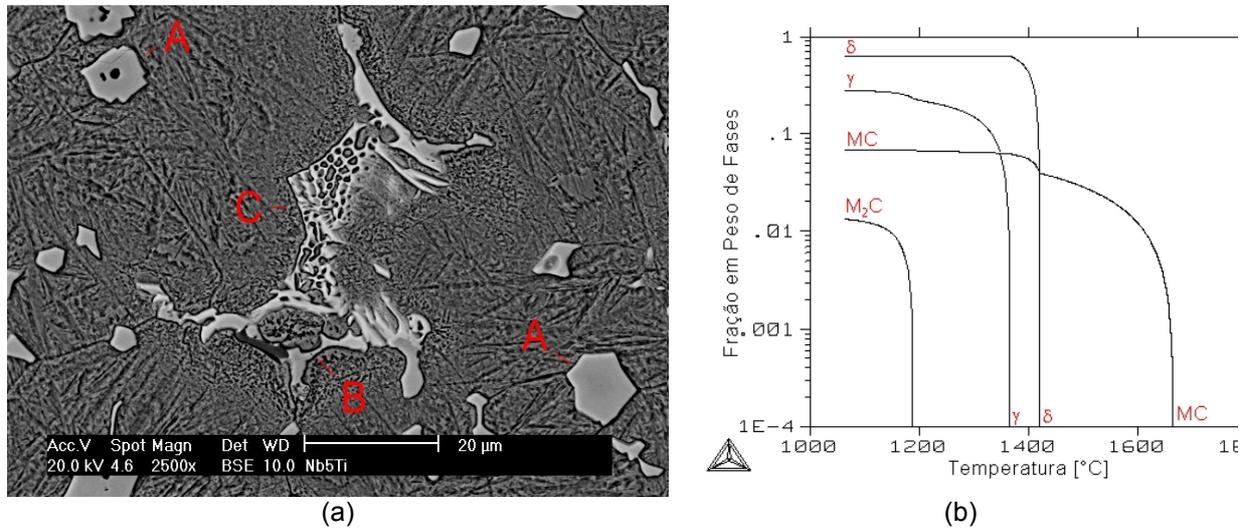
A Figura 7 apresenta em detalhe o carboneto NbC primário.



**Figura 7** – Detalhe do carboneto NbC primário. MEV – elétrons secundários.

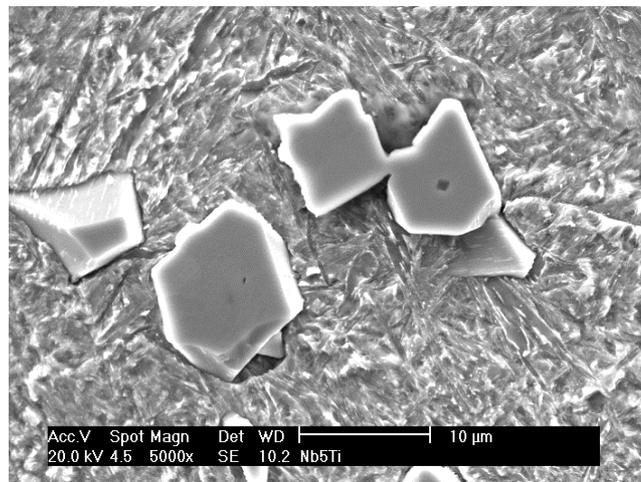
Como na liga Nb<sub>2,5</sub>Ti, a presença de titânio não modifica a seqüência de solidificação da liga, mas modifica a morfologia dos carbonetos NbC. O titânio atua como nucleante tanto para os carbonetos primários, que cresceram menos e ficaram com a forma poligonal, como para os carbonetos eutéticos que da mesma forma que

os da liga Nb<sub>2,5</sub>Ti obtiveram a forma poligonal. A Figura 8(a) apresenta a microestrutura da liga Nb<sub>5</sub>Ti e a Figura 8(b) o diagrama de solidificação Scheil.



**Figura 8** – Liga Nb<sub>5</sub>Ti. (a) microestrutura no estado bruto de fundição. A – carboneto NbC primário ou eutético com morfologia poligonal; B – carboneto eutético MC; C – carboneto eutético. MEV – elétrons retroespalhados. (b) diagrama de solidificação Scheil.

A Figura 9 apresenta em detalhe o carboneto NbC poligonal presente na liga Nb<sub>5</sub>Ti.



**Figura 9** – Detalhe da microestrutura da liga Nb<sub>5</sub>Ti mostrando carboneto com a forma poligonal, morfologia modificada devido a presença do titânio.

#### 4. CONCLUSÕES

A correlação entre as microestruturas brutas de fundição com os diagramas de equilíbrio e de solidificação mostrou-se satisfatória. As células eutéticas  $\gamma$ +M<sub>2</sub>C verificadas nas ligas são fruto da decomposição do líquido fora do estado de equilíbrio assim como apresentado nos diagramas de solidificação Scheil. No entanto, a ferrita delta prevista pelos diagramas Scheil não foi verificada em nenhuma das microestruturas avaliadas, mostrando que esta se decompõe em austenita como indicado pelas isopletas de equilíbrio.

Assim como apresentado nas isopletas de equilíbrio bem como nos diagramas de solidificação Scheil, a adição de 0,1% em massa de Ti não altera a

seqüência de solidificação das ligas. A ausência de modificações na seqüência de solidificação foi comprovada pela análise das microestruturas, as quais revelaram somente mudanças expressivas na morfologia dos carbonetos eutéticos e primários. A seqüência de solidificação verificada para todas as ligas com exceção à liga Nb0 foi:

- i)  $L \rightarrow L^i + MC$
- ii)  $L^i \rightarrow L^{ii} + \delta + MC$
- iii)  $L^{ii} + \delta \rightarrow L^{iii} + \gamma + MC$
- iv)  $L^{iii} \rightarrow \gamma + MC + M_2C$

## Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp pelo suporte financeiro por meio do projeto de auxílio à pesquisa nº 04/05690-3 e à Aços Villares pela bolsa de mestrado concedida.

## REFERÊNCIAS

- 1 ROBERTS, G.A. Vanadium in high-speed steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 236, p. 950-63, 1966.
- 2 GOLDENSTEIN, H. Aços hadfield contendo carbonetos de Nb e Ti. **Anais do II Encontro de Tecnologia e utilização dos aços nacionais**. Rio de Janeiro.
- 3 SOUZA, M. H. C.; FALLEIROS, I. G. S.; BARBOSA, C. A.; MORI, F. Y. Uso do nióbio como substituto do vanádio em aços rápidos. **Metalurgia- ABM**, v. 38, n. 290, p. 19-25, 1982.
- 4 CESCÓN, T. PAPALÉO, R. Estrutura bruta de fusão de materiais para aços-ferramenta, contendo nióbio. **Metalurgia-ABM**, v. 38, n. 293, p. 221-224, 1982.
- 5 CESCÓN, T. Desenvolvimento de aços rápidos contendo nióbio baseados no conceito de “matrix steel”. **Anais do XXXVII Congresso anual da ABM**, julho de 82, Rio de Janeiro, v.1
- 6 CESCÓN, T.; CARNEIRO, T. Otimização de composição e morfologia dos carbonetos em aços rápidos contendo nióbio. **Metalurgia ABM**, v. 40, n. 315, p. 79-82, 1984.
- 7 GOLDENSTEIN, H.; VATAVUK, J. Aço ferramenta para trabalho a frio contendo carbonetos de nióbio. **Anais do XXXIX Congresso anual da ABM**. Belo Horizonte – MG, jul. 1984.
- 8 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Escola Politécnica. Hélio Goldenstein; Jan Vatauvuk. **Aço ferramenta de titânio para obtenção de ferramentas fundidas**. BR PI 8703784-0, 05 jan. 1988.
- 9 BOCCALINI, M. Jr., SINATORA, A., MATSUBARA, Y., SERANTONI, C. R. Effects of vanadium content and cooling rate on the solidification of multi-component white cast iron. **Anais do International Conference on The Science of Casting and Solidification**, Lux Libris - Romênia, 2001, p.393-398.
- 10 ADNANE, L.; KESRI, R. Vanadium carbides formed from the melt by solidification in Fe-V-X-C alloys (X=Cr, Mo, Nb). **Journal of alloys and compounds**, Switzerland, v. 178, p. 71-84, 1992.
- 11 SILVA, P.F.; BOCCALINI Jr., M. Efeitos do teor de vanádio e da velocidade de resfriamento sobre a solidificação de ferros fundidos brancos multicomponentes contendo nióbio. **Anais do XVI CBECIMAT**, Porto Alegre, 2004.

- 12 DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Paris: Ed. SIRPE, 2003, 404p.
- 13 SILVA, P.F. **Desgaste e fadiga térmica de ligas “aço matriz + NbC”**. 2006. 164p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 14 Banco de dados termodinâmicos TCFE2 do STGE.
- 15 FARINA, A. B. “Uso do Software ThermoCalc para Cálculos de Dados Termodinâmicos” Apostila não publicada para curso de aprendizagem da utilização do programa ThermoCalc<sup>®</sup>. Curso lecionado em Outubro de 2004.
- 16 FISCHMEISTER, H.; KARAGOZ, S.; LARSSON, S.; LIEM, I.; SOTKOVSKI, P. Nucleation of Primary MC carbides in a high speed steel: a study by ion microprobe and STEM-EDS. Sonderbänd der Prak. Metall, v.18, p. 467-478, 1987.