

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

Willian Martins Pasini

**Desenvolvimento de Ferros Fundidos Multicomponentes através
da abordagem de Ligas de Alta Entropia**

Porto Alegre

2022

Willian Martins Pasini

**Desenvolvimento de Ferros Fundidos Multicomponentes através da
abordagem de Ligas de Alta Entropia**

Tese de doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos

Porto Alegre

2022

Willian Martins Pasini

**Desenvolvimento de Ferros Fundidos Multicomponentes através da
abordagem de Ligas de Alta Entropia**

Tese de doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos (Orientador)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Alexandre Dos Santos
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Fabiana Lopes da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Martins Pasini, Willian
Desenvolvimento de Ferros Fundidos Multicomponentes
através da Abordagem de Ligas de Alta Entropia /
Willian Martins Pasini. -- 2022.
195 f.
Orientador: Vinicius Karlinski de Barcellos.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Ligas de Alta Entropia. 2. Ferros Fundido Branco
Alto Cromo. 3. Resistência ao desgaste. 4.
Solidificação. I. Karlinski de Barcellos, Vinicius,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Universidade Federal de Rio Grande do Sul, pelo ensino de qualidade proporcionado pelos professores do Departamento de Metalurgia e Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais fundamentais para minha formação. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos durante a realização deste trabalho

Agradeço ao Prof. Vinicius Karlinski de Barcellos pela orientação no período de realização desta pesquisa e pelo incentivo para a continuidade da vida acadêmica em nível de doutorado e docência.

A minha família, pai, mãe e irmãos, por estarem sempre do meu lado e compreenderem as minhas ausências quando foi preciso durante todos esses anos de UFRGS (graduação e mestrado), eu não teria chegado tão longe sem vocês.

Profundo agradecimento a minha esposa e companheira de vida Amanda, pelo carinho, cumplicidade e paciência no decorrer dos anos.

A equipe do Laboratório de Fundição, Dr. Sérgio Bartex, MSc. Régis Amaral, MSc. Leonardo Pereira, MSc Túlio Nascimento e ao Eng. Matheus Bellé, pela ajuda na realização das corridas, desenvolvimento do ferramental e moldes, ensaios e preparação das amostras e por seguirem comigo mesmo nos altos e baixos durante os anos de laboratório, sem o apoio de vocês este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Sérgio Barra e Prof. Nicolau Castro ambos da UFRN e suas respectivas equipes pelo auxílio nos primeiros ensaios de desgaste e caracterização microestrutural das ligas desenvolvidas na primeira parte experimental desta pesquisa. A equipe do LABMAT e ao Prof. Carlos Alexandre dos Santos da PUCRS, na realização dos ensaios de desgaste e caracterização microestrutural das ligas desenvolvidas na segunda parte experimental deste trabalho.

Ao Dr. Tomasz Dudziak, ao Dr. Wojciech Polkowski e demais integrantes da equipe da Sieć Badawcza Lukaszewicz - Krakowski Instytut Technologiczny, pela ajuda na realização da segunda etapa de desenvolvimento das composições de ligas, sem o apoio deste centro de pesquisa e de toda sua equipe a parte experimental de desenvolvimento de ligas não seria possível.

RESUMO

O conceito de ligas de alta entropia (LAEs) expandiu os limites da metalurgia e instigou a exploração de uma nova gama de composições químicas para desenvolvimento de novos materiais. Atualmente, lingotes de LAEs já são obtidos através de processos de fusão convencionais, por outro lado, é necessário descobrir novas aplicações para esses materiais e reduzir custos de suas rotas de fabricação. Os Ferros Fundidos Branco Alto Cromo (FFBAC) provaram ser um material eficaz para aplicações em ambientes agressivos, onde a resistência à abrasão, erosão, e corrosão são necessárias. Esta elevada resistência ao desgaste deve-se à fração volumétrica de carbonetos duros nos FFBAC. Desta forma inspirado nos conceitos de LAE, o objetivo desta investigação é a modificação de um FFBAC, através da adição de outros elementos, em elevado percentual atômico, para formação de carbonetos (V, Mo) e elemento ligante a matriz (Ni), para desenvolver uma nova classe de ferro fundido branco, chamada de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia (FFBAE) capaz de ser produzido sem o uso de atmosfera controlada, e que apresente elevada resistência ao desgaste. Avaliou-se o comportamento de solidificação, caracterização microestrutural e, características de desgaste destas novas ligas. Para compreender completamente os efeitos das adições de V, Mo, e Ni na sequência de solidificação, foram coletados Curvas de Resfriamento Contínuo/Assistidas por Computador (CRC/AC) para as ligas. A análise por difração de raios X e, técnicas de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterização química e cristalográfica das fases presentes. Para a avaliação da influência das adições de liga, e do tratamento térmico no comportamento de desgaste, realizaram-se testes de desgaste por deslizamento a seco nos FFBAE, configuração esfera-sob-plano, para determinar o volume desgastado, taxa de desgaste linear, taxa de desgaste específica (κ), e coeficiente de atrito como variáveis de resposta. Os resultados mostraram que entre as adições feitas (V, Ni e Mo) as adições de Mo apresentam influência mais significativa nas $T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutetico}$, e $T_{solidus}$. Quanto a microestrutura as adições dos elementos formadores de carbonetos levou um refino microestrutural e precipitação de novos carbonetos. Quanto ao desempenho em desgaste, as adições de conjuntas de V, Mo e Ni aumentaram a resistência ao desgaste das ligas, sendo a contribuição do V e Mo as mais significativas para a melhora no desempenho.

No conjunto hipoeutético a adição do elementos acarretou em um redução média de 55% na κ , já para o conjunto hipereutético ocorreu uma redução de 39% na κ . Esses resultados indicam que é possível a utilização de conceitos de LAE para obtenção de novos materiais com composições químicas inéditas produzidas através de rotas de produção de fácil industrialização. Nesse contexto as adições de elementos formadores carbonetos às ligas Fe-Cr-C juntamente com o refinamento de carbonetos, representam uma estratégia promissora para a melhora do desempenho de desgaste.

Palavras-chave: Ligas de Alta Entropia, Ferros Fundido Branco Alto Cromo, Solidificação, Resistência ao desgaste.

ABSTRACT

The concept of High Entropy Alloys (HEAs) expanded the limits of metallurgy and instigated the exploration of a new range of chemical compositions for the development of new materials. Currently, HEAs ingots are already obtained through conventional melting processes, on the other hand, it is necessary to discover new applications for these materials and reduce the costs of their manufacturing routes. High Chromium Cast Iron (HCCI) has proven to be an effective material for applications in harsh environments, where resistance to abrasion, erosion, and corrosion is required. This high wear resistance is due to the carbide volumetric fraction in HCCI. Inspired by the concepts of HEAs, the objective of this research is the modification of an HCCI, through the addition of other elements, in high atomic percentage, for the formation of carbides (V, Mo) and metallic matrix alloying (Ni), to develop a new class of white cast iron, called High Entropy White Cast Iron (HEWCI) capable of being produced without the use of a controlled atmosphere, and which has high wear resistance. The solidification behavior, microstructural characterization, and wear characteristics of these new alloys were evaluated. To fully understand the effects of V, Mo, and Ni additions on the solidification sequence, Continuous Cooling/Computer-Aided Curves (CC/CCA) were collected for the alloys. X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy techniques were used for chemical and crystallographic characterization of the present phases. To evaluate the influence of alloy additions and heat treatment on wear behavior, dry sliding wear tests were carried out on HEWCI, ball-on-flat configuration, to determine the volume worn, linear wear rate, specific wear rate (κ), and coefficient of friction as response variables. The results showed that among the additions made (V, Ni, and Mo) the additions of Mo have a more significant influence on $T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutectic}$, and $T_{solidus}$. As for the microstructure, the additions of the carbide-forming elements led to a microstructural refinement and precipitation of new carbides. As for wear performance, the additions of V, Mo and Ni increased the wear resistance of the alloys, with the contribution of V and Mo being the most significant for the performance improvement. In the hypoeutectic alloys, the addition of the elements resulted in an average reduction of 55% in κ , while for the hypereutectic there was a reduction of 39% in κ . These finding results indicate that it is possible to use HEAs

concepts to obtain new materials with unprecedented chemical compositions produced through production routes that are easy to industrialize. In this context, the additions of carbide-forming elements to Fe-Cr-C alloys together with microstructure refinement represent a promising strategy for improving wear performance.

Keywords: High Entropy Alloys, High Chromium Cast Irons, Solidification, Wear resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ilustração esquemática do crescimento do eutético metaestável (ledeburita)	31
Figura 2	Diagrama de superfície- <i>Liquidus</i> metaestável para o sistema Fe-Cr-C	33
Figura 3	Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_3C : a)Hipoeutético, b)Hipereutético	34
Figura 4	Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_7C_3	35
Figura 5	Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_2C : a)Eutético irregular b)Eutético regular complexo	35
Figura 6	Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_6C	36
Figura 7	Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto MC	36
Figura 8	Valores do coeficiente de desgaste K em função do modo de desgaste e mecanismo de desgaste sem meio lubrificante	38
Figura 9	Representação esquemática dos modos de desgaste (a) Desgaste abrasivo por micro corte da superfície dúctil; (b) Desgaste adesivo por cisalhamento e transferência; (c) Desgaste por fadiga por iniciação e propagação de trinca;	39
Figura 10	Formação de partículas de transferência a partir de uma aspereza, ruptura e agregação	39
Figura 11	Representação esquemática de diferentes interações entre partículas abrasivas deslizantes e a superfície de materiais	40
Figura 12	Volume desgastado vs FVC em diferentes condições de matriz metálica e ensaios laboratoriais	45
Figura 13	Representação esquemática de eventos que resultam em microtrincas de carbonetos	46
Figura 14	Número de publicações/ano sobre o assunto de Ligas de Alta Entropia (ou semelhantes), indexadas na base de dados <i>Scopus</i>	47
Figura 15	A variação no número total de composições equiatômicas com o número total de elementos principais. O recorte superior ilustra a diferença entre o projeto de ligas convencionais e ligas de alta entropia em um gráfico ternário	48

Figura 16 Representação esquemática para possíveis reações de mistura para três elementos de liga	50
Figura 17 Distribuição das LAE e Vidros metálicos por (a) ΔS_{mix} (b) $\Delta H_{mix} - \delta$	52
Figura 18 Abordagens de modificação entrópica para projeto de uma nova liga metálica	54
Figura 19 Diagrama geral que resume as faixas típicas de alongamento total à fratura e resistência à tração final para várias classes diferentes de aços. As propriedades mecânicas dos aços de alta entropia relatados excedem os resultados de muitas classes conhecidas	55
Figura 20 Microestruturas das ligas produzidas, com adição de elementos formadores de carbonetos na Liga Base (LB) Fe-2.5C-27Cr-0.8Si - a) LB, b) LB-1B-6V, c) LB-1B-2Nb, d) 1B-10W, e) LB-1B-2V-0,67Nb-3,3W	56
Figura 21 Microestruturas das ligas produzidas, com adição de elementos formadores de carbonetos na liga base Fe-20Cr-5C, Baixa Magnificação (BM) e Alta Magnificação (AM)	57
Figura 22 Microestruturas de solidificação dos lingotes de ligas de ferro fundido de Alta Entropia $Fe_xCoCrMnNiC_y$, - fase clara: matriz, fase escura: carbonetos ricos em cromo; (a)x=1 e y=0,2, (b) x=2, y=0,4, (c) x=3, y=0,8. ...	58
Figura 23 Microestruturas de solidificação dos lingotes de ferro fundido de Alta Entropia $Fe_xCuCoMnNiC_y$, x=1 e y=0.4 com grafita esfeirodal e matriz	59
Figura 24 Microestrutura dos ferros fundidos testados: (A) ferro fundido multicomponente, martensita + carbonetos MC e M_2C ; (B) ferro fundido nodular, nódulos de martensita + grafite e (C) ferro fundido alto cromo, perlita + carbonetos M_7C_3	62
Figura 25 Relação entre volume desgastado <i>vs</i> tempo - Amostras no estado bruto de fusão	65
Figura 26 Resultados do teste pino-sobre-disco para FFBAC modificados em função da concentração de carbono equivalente, e quantidade de elemento formador de carboneto adicionado. Por favor	65
Figura 27 Relação entre Redução de massa [g] <i>vs</i> número de ciclos - Para diferentes composições de FFRA - Amostras tratada termicamente	66

Figura 28 Resultado do teste de desgaste abrasivo da roda de borracha e dureza Vickers para diferentes composições de FFBMC	66
Figura 29 Desempenho de abrasão relativa de diferentes FFRA- Ensaio Areia/Roda de borracha (ASTM G65)	67
Figura 30 Taxa de desgaste abrasivo para diferentes FFRA - 196 N de carregamento - Ensaio abrasivo de 3-corpos.....	67
Figura 31 Redução de massa <i>vs</i> Carga aplicada durante o teste de desgaste abrasivo em FFBAC e FFBAC-(V,Nb,Ti), nas condições bruta de fusão e tratado termicamente	68
Figura 32 Taxas de desgaste dos FFBAE (2A, 3A, 4A) e Fe-20Cr-5C (1A) - Ensaio pino-sob-disco.....	69
Figura 33 Taxas de desgaste dos FFBAE (2A, 3A, 4A) e Fe-27Cr-2,5C0,8Si (1A) - Ensaio pino-sob-disco	70
Figura 34 Fluxograma da metodologia experimental.....	71
Figura 35 Diagrama de superfície- <i>liquidus</i> metaestável do diagrama Fe-Cr-C com as indicações das composições básicas utilizadas no experimentos para obtenção dos FFBAE	72
Figura 36 Composições Hipoeutéticas: Representação geométrica e ilustração geométrica dos efeitos a partir dos pontos experimentais do delineamento.	76
Figura 37 Composições hipereutéticas: Representação geométrica e sobreposição das matrizes de delineamento de experimento M2 e M3	77
Figura 38 1) Equipamento utilizados para ensaios - 2) Representação esquemática do ensaio - ASTM G133	81
Figura 39 Esquema do cálculo do volume de desgaste do corpo de prova plano de acordo com a norma ASTM G133-05. (a) Representação de uma faixa de desgaste idealizada. (b) Segmentação da trilha de desgaste: (A) seção central e (B) áreas laterais redondas. (c) Identificação dos perfis de seção transversal (d) Representação de um único perfil de desgaste planimétrico transversal (W_q).	82

Figura 40	Esquema do cálculo do volume de desgaste da amostra plana de acordo com a norma ASTM D7755-11. (a) Representação de trilha desgaste junto com a identificação do parâmetro principal. (b) Segmentação da trilha de desgaste: (A) seção central e (B) áreas arredondadas laterais. (c) Identificação dos perfis transversais médios. (d) Representação do desgaste planimétrico transversal (W_q).	83
Figura 41	Microestrutura do FFBAE no estado bruto de fusão: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (contraste de elétrons retroespalhados): 1: Carboneto MC - 2: Carboneto M_7C_3 - 3: Carboneto M_2C .	88
Figura 42	Difratograma do FFBAE para identificação das fases precipitadas	88
Figura 43	Caracterização microestrutural através das técnicas de mapeamento IQ-Map e EBSD-Map - (M_7C_3 - Vermelho; MC - Azul; M_2C - Amarelo; Austenita - Verde).	89
Figura 44	Micrografia para caracterização morfológica dos carbonetos M_7C_3 proeutéticos e eutéticos	90
Figura 45	Curva de Resfriamento Contínuo da solidificação do FFBAE - Base eutética	91
Figura 46	a) diagrama de superfície <i>liquidus</i> metaestável (% atômica), regiões de austenita e M_7C_3 b) Vista detalhada das isotermas próximas da região de interesse (composição química do FFBAE)	92
Figura 47	Mapeamento geral de composição química e de distribuição de elementos liga formadores de carbonetos	94
Figura 48	Regiões utilizadas para as análises de composição química via EDS, M_7C_3 - Marcações em vermelho; MC - Marcações em azul; M_2C Marcações em verde	95
Figura 49	Identificação de fases austenita, M_2C , M_7C_3 e M_6C por DRX	96
Figura 50	Efeito principal das adições de V, Mo e Ni nas reações de solidificação dos FFBAE-Base Hipoeutética	98
Figura 51	Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos do delineamento de experimento fatorial completo para avaliar o efeito das adições de ligas nos FFBAE.	99
Figura 52	CRC e curvas da 1ª e 2ª derivada das CRC: a) HPO 0-0-0, b) HPO 0-0-9; e microestrutura de c)HPO 0-0-0, d) HPO 0-0-9	100

Figura 53 CRC e curvas da 1ª e 2ª derivada das CRC: a)HPO 3-5-0, b)HPO 3-5-9, c)HPO 5-10-0 d)HPO 5-10-9; e as microestruturas de e)HPO 5-10-0, f) HPO 5-10-9	102
Figura 54 Imagem de elétrons retroespalhado da liga HPO 5-10-9, bruto de fusão (a) M ₂ C (rico em V), (b)M ₇ C ₃ (rico em Cr), (c)M ₂ C (rico em Mo) e (d) M ₆ C(rico em Mo, Fe).....	103
Figura 55 Micrografia da liga HPO 5-10-9 - Espectros de EDS de áreas marcadas (a-d)	104
Figura 56 Mapeamento de composição química por EDS da liga HPO 5-10-9 - solubilidade parcial dos elementos formadores de carbonetos nas diferentes fases presentes: Fe (vermelho), V (azul), Cr (verde), Mo (magenta).	105
Figura 57 Representação gráfica da superfície- <i>liquidus</i> para os FFBAE de base hipereutética: a) Modelo tridimensional da superfície de resposta; b) Projeção bidimensional das linhas de contorno	108
Figura 58 Representação gráfica da superfície-M ₇ C ₃ eutético para os FFBAE de base hipereutética: Projeção bidimensional das linhas de contorno	109
Figura 59 Representação gráfica da superfície- <i>solidus</i> para os FFBAE de base hipereutética: Projeção bidimensional das linhas de contorno.....	109
Figura 60 Microestruturas das ligas hiperueutéticas - a) HPR 0-0, b)HPR 4-2 e C)HPR 4-6	110
Figura 61 Mapeamento de composição química por EDS das ligas Hipereutéticas	111
Figura 62 Superfície de resposta para dureza HRc das ligas FFBAE-HPR.....	112
Figura 63 Mapas de microdureza e microestrutura para diferentes sistemas multi-componentes	114
Figura 64 Microestrutura da liga HPO 0-0-0: A) Bruto de Fusão; B) Após tratamento térmico de desestabilização por 5h a 950°C	115
Figura 65 Microestruturas dos FFBAE após tratamento térmico: A) HPO 5-10-9 - B) 5-5-5 - C)3-10-5	117
Figura 66 Exemplo de perfilometria tridimensional para o cálculo do volume desgastado	119
Figura 67 Região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha: a) Perfil topográfico da linha central e ajuste gaussiano, b) Cálculo da área do perfil.	120

Figura 68 Distribuição Residual para os modelos calculado: (a-c) Residual regular vs Ordem de distribuição para Volume desgastado, $W(l)$ e κ ; (d-f) Probabilidade vs Residual regular para Volume desgastado, $W(l)$ e κ	122
Figura 69 Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos para análise comparativa - Carga vs. Entropia	123
Figura 70 Representação gráfica do efeito principal da Carga e aumento da Entropia no volume desgastado	124
Figura 71 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Carga e aumento da Entropia na taxa de desgaste linear ($W(l)$)	125
Figura 72 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Carga e aumento da Entropia no taxa de desgaste específica (κ)	125
Figura 73 Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos para análise comparativa - Entropia vs. Tratamento Térmico, a) Ligas Hipereutética ; b) Ligas Hipoeutéticas	128
Figura 74 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico no Volume desgastado, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas	129
Figura 75 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico na taxa de desgaste linear, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas	130
Figura 76 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico na taxa de desgaste específica, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas	131
Figura 77 Evolução do volume desgastado frente ao aumento gradativo de carga	133
Figura 78 Evolução do volume desgastado das ligas FFBAE frente ao aumento gradativo de carga: a) Ligas hipoeutética; b) Ligas hipereutética	134
Figura 79 Evolução do volume desgastado das ligas HPO frente ao aumento gradativo de carga - Ligas agrupadas em função do teor de Ni	135
Figura 80 Representação gráfica para o efeito do aumento da variação no teor de Ni nos FFBAE HPO (BF)	137
Figura 81 Representação gráfica para o efeito do aumento da variação no teor de Ni nos FFBAE HPO (TT)	137

Figura 82 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (2N/8N-HPO)	139
Figura 83 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (BF/TT-HPR)	139
Figura 84 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (BF/TT-HPO)	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Faixa de composição química (% em massa) dos FFBL conforme ASTM A 532.....	28
Tabela 2	Efeito de alguns elementos de liga e carboneto eutético formado.....	30
Tabela 3	Carbonetos nos Ferros Fundidos Resistentes à abrasão.....	34
Tabela 4	Exemplos de terminologias de desgaste conforme ASTM G40	41
Tabela 5	Resumo dos tratamentos térmicos e microestruturas dos materiais testados.	62
Tabela 6	Resumo das observações de superfície após testes de desgaste abrasivo (pino-sob-disco), para cada regime de abrasão.	63
Tabela 7	Composições químicas dos FFRA - Ensaio de desgaste - Parte I.....	63
Tabela 8	Composições químicas dos FFRA - Ensaio de desgaste - Parte II.....	64
Tabela 9	Composição química de FFBAE resistentes ao desgaste	69
Tabela 10	Classes de FFBAE utilizadas para obtenção dos FFBAE.....	72
Tabela 11	Composição nominal de FFBAE de base eutética	73
Tabela 12	Composição nominal (% massa) das ligas: Base Hipoeutéticas (HPO)	75
Tabela 13	Composição nominal (% massa) das ligas HPO - Composições extras	75
Tabela 14	Composição nominal (% massa) das ligas: Base Hipereutéticas (HPR).....	77
Tabela 15	Amostras selecionadas para tratamento térmico e ensaios de desgaste.....	80
Tabela 16	Condições de carregamento e demais parâmetros utilizados para os testes de desgaste.....	81
Tabela 17	Composição química das ligas desenvolvidas para obtenção dos FFBAE ..	87
Tabela 18	Fração de fases constituintes da liga fundida.....	89
Tabela 19	Temperatura de precipitação do carboneto MC para diferentes teores de vanádio.....	91
Tabela 20	Possível sequência de solidificação para o FFBAE.....	93
Tabela 21	Faixa de composição química dos carbonetos analisados via EDS.....	95
Tabela 22	Medições de temperatura de transformação das Curvas de Resfriamento Contínuo - Delineamento de Experimento fatorial completo 2 ³	97
Tabela 23	Possível sequência de solidificação para o FFBAE - Base hipoeutética	103
Tabela 24	Composição química dos carbonetos presentes em HPO 5-10-9 (% massa) .	105

Tabela 25	Composição química da fase Austenita perto dos diferentes carbonetos em HPO 5-10-9 [% em massa]	106
Tabela 26	Percentual fases obtida pelo método Rietveld a por DRX: Ligas Hiperutéticas	107
Tabela 27	Composição Química (% massa), C_{bal} e Tipo de Carboneto Eutético	113
Tabela 28	Valores de resistência à tração e alongamento para algumas ligas de FFBAE	114
Tabela 29	Ensaio de desgaste por deslizamento (Carga <i>vs.</i> Entropia): FFBAE-HPO	118
Tabela 30	Ensaio de desgaste por deslizamento (Trat. Térm. <i>vs.</i> Entropia): FFBAE-HPR	118
Tabela 31	Ensaio de desgaste por deslizamento (Trat. Térm. <i>vs.</i> Entropia): FFBAE-HPO	119
Tabela 32	Ensaio complementares para análises comparativas - desgaste por deslizamento	120
Tabela 33	Análise comparativa - Carga <i>vs.</i> Entropia - Ligas Hipoeutéticas (FFBAE-CA)	121
Tabela 34	Dados estatísticos dos modelos de análise comparativa - Carga <i>vs.</i> Entropia - FFBAE-CA	122
Tabela 35	Dados estatísticos dos modelos filtrados para análise comparativa - Carga <i>vs.</i> Entropia - FFBAE-CA	123
Tabela 36	Dados estatísticos - análise comparativa - Entropia x Trat. Térmico	126
Tabela 37	Análise comparativa - Entropia <i>vs</i> Tratamento Térmico - Ligas Hiperutéticas	126
Tabela 38	Análise comparativa - Entropia <i>vs.</i> Tratamento Térmico - Ligas Hipoeutéticas	127
Tabela 39	Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado e taxa de desgaste em relação ao aumento da carga de carregamento.	132
Tabela 40	Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado em relação ao aumento da carga de carregamento para as ligas FFBAE e comparação com as respectivas bases.	133
Tabela 41	Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado em relação ao aumento da carga de carregamento para as ligas HPO - Ligas agrupadas em função do teor de Ni	135

Tabela 42	Análise comparativa - Ni vs. Carga - Ligas base Hipoeutéticas (BF)	136
Tabela 43	Análise comparativa - Ni vs. Carga - Ligas base Hipoeutéticas (TT)	136

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo Geral	25
2.2	Objetivos Específicos	25
3	REVISÃO DA LITERATURA	26
3.1	Ferros Fundidos	26
3.1.1	Ferros Fundidos resistentes à abrasão	26
3.1.2	Solidificação dos Ferros Fundidos resistentes à abrasão	30
3.1.2.1	Eutético Fe_3C/M_3C	31
3.1.2.2	Eutético M_7C_3	32
3.1.3	Tipos de carbonetos e microestruturas presentes no Ferros Fundidos Resistentes a Abrasão	33
3.2	Desgaste de Materiais	37
3.2.1	Classificação dos Tipos, Modos e Mecanismos de desgaste	37
3.2.1.1	Tipos de Desgaste	37
3.2.1.2	Desgaste Mecânico: Modos de desgaste, Mecanismos de desgaste	38
3.2.2	Atrito e Desgaste	42
3.2.2.1	Desgaste de materiais “compósitos duros” - Efeito da ductilidade	42
3.2.2.2	Desgaste de ligas metálicas multifásicas: efeito de filme de óxido	43
3.2.2.3	Análise do coeficiente de atrito e desgaste de metais	43
3.2.3	Influência da microestrutura na resistência ao desgaste	44
3.3	Ligas de Alta Entropia	46
3.3.1	Conceitos básicos das Ligas de Alta Entropia	47
3.3.1.1	Termodinâmica da estabilidade de fases	48
3.3.2	Definições de Ligas de Alta Entropia	50
3.3.3	Expansão dos campos de estudo de Ligas de Alta Entropia	52
3.3.3.1	Ligas Concentradas Complexas	52
3.3.3.2	Ligas convencionais de Entropia Aumentada	53

3.4	Desempenho em desgaste dos Ferros Fundidos Brancos Resistentes à Abrasão	59
3.4.1	Desgaste em aços e ferros fundidos em desgaste por deslizamento	61
3.4.2	Resultados de desgaste dos Ferros Fundidos Brancos resistentes à Abrasão .	63
3.5	Resistência ao desgaste de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia	68
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	71
4.1	Desenvolvimento de Ferros Fundidos Brancos de Alta Entropia ...	72
4.1.1	EXPERIMENTO A - Produção e Caracterização do FFBAE: Base eutética	73
4.1.2	Planejamento das novas composições de Ferros Fundidos Brancos de Alta Entropia	73
4.1.3	EXPERIMENTO B - Fusão, Análise Térmica e Caracterização Microestrutural dos Ferros Fundido Brancos de Alta Entropia	78
4.1.4	EXPERIMENTO C - Propriedades Mecânicas	79
4.1.5	EXPERIMENTO D - Tratamento Térmico	79
4.2	Avaliação da resistência ao desgaste	80
4.2.1	Determinação do volume desgastado: ASTM G133-05 e ASTM D7755-11 ..	82
4.2.2	Taxas de desgaste, coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito.....	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1	Desenvolvimento de Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia	87
5.1.1	EXPERIMENTO A - FFBAE Base eutética: Identificação de fases, solidificação e caracterização microestrutural.....	87
5.1.2	EXPERIMENTO B - Ferro Fundido Branco de Alta Entropia: Solidificação, identificação de fases, e caracterização microestrutural - Base Hipoeutética	96
5.1.2.1	Identificação das fases precipitadas	96
5.1.2.2	Solidificação e Análise Térmica	97
5.1.2.3	Caracterização microestrutural - Análise da composição química dos carbonetos	102
5.1.3	EXPERIMENTO B - Ferro Fundido Branco de Alta Entropia: Solidificação, identificação de fases, e caracterização microestrutural - Base Hipereutética.....	107
5.1.3.1	Solidificação, identificação de fases	107
5.1.3.2	Caracterização Microestrutural - Análise de carbonetos	110

5.1.4	EXPERIMENTO C - Propriedades Mecânicas	112
5.1.5	EXPERIMENTO D - Tratamento Térmico	115
5.2	Avaliação da resistência ao desgaste	117
5.2.1	EXPERIMENTO E - Resistência à Abrasão - ASTM G133 - FFBAE	117
	CONCLUSÃO	141
	REFERÊNCIAS.....	144
	Apêndice A - Difrátogramas de Raio-X dos FFBAE	152
	Apêndice B - Análise do DOE e Regressão Linear Multivariável: Hipoeutética	155
	Apêndice C - Curvas de Resfriamento Contínuo para Análise Térmica dos FFBAE	159
	Apêndice D - Superfície de resposta 3D para $T_{eutético}$ e $T_{solidus}$: FFBAE Hipereutético.....	162
	Apêndice E - Dimensões das trilhas de desgaste (ASTM-G133) ..	163
	Apêndice F - Perfilometria 3D - Trilhas de desgaste	165
	Apêndice G - Dados Experimentais - Modelo de regressão κ	178
	Apêndice H - Arranjo Experimental Micro-tração	180
	Apêndice I - Análise de EDS - Detalhamento de Composição Química	181

1 INTRODUÇÃO

Os Ferros Fundidos Branco Alto Cromo (FFBAC) e os Ferros Fundidos Branco Multicomponente (FFBMC) são materiais usados em aplicações industriais, em situações em que se faz necessária elevada resistência ao desgaste. A resistência superior ao desgaste abrasivo é o resultado principalmente da alta fração de carbonetos de elevada dureza. Nas etapas da fabricação desses materiais formam carbonetos duros como MC, M_2C , M_6C , M_7C_3 durante os fenômenos de solidificação (DOĞAN; HAWK; LAIRD, 1997; HASHIMOTO; KUBO; MATSUBARA, 2004a; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Durante muitos anos na história da metalurgia, as ligas metálicas foram desenvolvidas de uma mesma maneira - 'abordagem por elementos base'. Essa estratégia de desenvolvimento de liga utiliza um, e em alguns casos, dois ou três elementos principais e adições de elementos de ligas. Entretanto, no final do século XX, um novo conceito foi proposto. Esta nova abordagem para a elaboração de ligas metálicas envolve a mistura de vários elementos, cinco ou mais, em altas concentrações atômicas, as chamadas "Ligas de Alta Entropia - (LAE)" (CANTOR et al., 2004; GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019; MATSUBARA et al., 2001; YEHE et al., 2004).

Considerando o campo de estudo de modelagem e desenvolvimentos de novos materiais, o uso do conceito de Ligas de Alta Entropia vem sendo usado em diferentes grupos de materiais e através de diferentes abordagens. Dentro dessas novas abordagens existem reportes na literatura tratando de ligas convencionais com 'entropia aumentada' através de uma abordagem de enriquecimento de elementos de liga. Raabe *et al.* (2015) projetou aços de alta entropia baseados no sistema Fe-Mn-Al-Si-C estabilizando uma liga monofásica. Pushin *et al.* (2015), objetivando microestrutura polifásica desenvolveram um aço ferramenta com microestrutura martensítica com alta densidade de finos carbonetos dispersos, através da adição de muitos elementos formadores carboneto (Cr, Mo, W e V) ao sistema Fe-C (TSAI, 2016; RAABE *et al.* (2015), PUSHIN *et al.* (2015)).

De acordo com as exigências das solicitações mecânicas impostas, bem como taxas de desgaste e diferentes outros fatores, novos tipos de ligas resistentes à abrasão são desenvolvidos para substituição e promoção de um melhor desempenho. Y.P. Wang e coautores, em pesquisas anteriores, propuseram modificar a composição química do FFBAC, hipereutético e hipoeutético, com base nos conceitos básicos das LAE, adicionando

diferentes quantidades de elementos formadores de carbonetos ao FFBAC ‘base’ desenvolvendo uma nova classe de Ferro Fundido, o FFBAC-LAE com resistência ao desgaste superior ao FFBAC tradicional (WANG *et al.*, 2011, 2013).

Atualmente, lingotes de LEA de alta qualidade metalúrgica já foram obtidas com sucesso em escala industrial por processos de fusão convencionais. No entanto, na maioria dos casos, essas ligas são produzidas em fornos com atmosfera inerte durante a fusão para evitar contaminações ao metal líquido. Por essa razão, a fusão e processamento de LAEs em atmosfera aberta ao ar necessita de mais estudos para melhor entendimento das reações e da estrutura formada no material, de forma que, se torne possível a fabricação e utilização de novas ligas, modeladas através de conceitos de LAE, como novos materiais de engenharia e com menor custo de produção (LU *et al.*, 2017; NAGASE *al.*, 2019).

Desta forma inspirado nos conceitos de LAE, o objetivo desta investigação é a modificação de um FFBAC, através da adição de outros elementos, em elevado percentual atômico, para formação de carbonetos (V, Mo) e elemento ligante a matriz (Ni), para desenvolver uma nova classe de ferro fundido branco, chamada de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia (FFBAE) capaz de ser produzido sem o uso de atmosfera controlada, e que apresente elevada resistência ao desgaste.

A relevância, inovação e contribuição científica desta pesquisa está atrelada a abordagem conjunta de diferentes aspectos, desenvolvimentos de novas ligas metálicas, materiais resistente ao desgaste e processos de fabricação. Inspirado nos conceitos de LAE, tópico de grande relevância e desenvolvimento científico das duas últimas décadas, aplicado para desenvolvimento de novos materiais (ligas) resistentes ao desgaste, com microestrutura composta de carbonetos complexos e matriz metálica, através de rotas de fabricação/fusão em atmosfera aberta visualizando uma rápida incorporação do desenvolvimento científico proposto à indústria.

Esta pesquisa apresenta-se dividida em 6 Capítulos, o Capítulo 1, tem por finalidade introduzir, contextualizar, delimitar, justificar o objeto de estudo. O Capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos delimitados para abordagem do tema. O capítulo 3 e Capítulo 4 apresentam a Revisão de Literatura e Metodologia Experimental utilizadas no desenvolvimento da pesquisa respectivamente, o Capítulo 3 é a seção do texto de fundamental importância uma vez que fornece conceitos teóricos sobre os temas de Ferros Fundidos Brancos, Desgaste de Materiais e Ligas de Alta Entropia dando su-

porte teórico para a modelagem das novas ligas desenvolvidas na pesquisa. O capítulo 4 aborda os experimentos utilizados para a abordagem do problema, a descrição das fases de desenvolvimento da pesquisa e a metodologia de análise dos dados levantados.

Finalizando a pesquisa apresenta-se os capítulos de Resultados e Discussão e a Conclusão, quinto e sexto capítulo respectivamente, no capítulo 5 será apresentado os resultados experimentais alcançados e discussão dos mesmos e por último será apresentado a conclusão do estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de uma nova família/classe de Ferros Fundidos, chamada neste trabalho de **Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia (FFBAE)** com composições químicas inéditas e resistência ao desgaste superior aos Ferros Fundidos Branco Alto Cromo (FFBAC) comerciais, aplicando conceitos básicos de modelagem de ligas de alta entropia a metalurgia dos Ferros Fundidos Brancos, desenvolvendo uma liga classe de ligas capaz de serem produzidas pro processo de fusão sem o uso de atmosfera controlada, de mias simples industrialização.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma abordagem para a elaboração/modelagem de novas ligas metálicas, com composições químicas inéditas, através da aproximação de conceitos atuais de LAE a convencional metalurgia dos Ferros Fundidos.
- Identificar a influência dos diferentes elementos de ligas, formadores de carbonetos ou modificadores da matriz, na metalurgia dos Ferros Fundidos resistentes ao desgaste
- Investigar as transformações/fenômenos que ocorrem no processo de solidificação das ligas a serem fabricadas e identificar maneiras para interferir, se necessário, em transformações líquido-sólido durante as etapas de processo.
- Avaliar o comportamento frente ao desgaste abrasivo das ligas produzidas, e comparar os resultados obtidos com FFBAC ASTM A532 - Classe II D.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ferros Fundidos

O termo ferro fundido, assim como o termo aço, identifica uma grande família de ligas ferrosas. Os ferros fundidos são ligas que solidificam com uma reação/transformação eutética. O ferro fundido contém como elementos básicos em sua composição, o ferro e o carbono; porém, outros elementos de liga podem ser adicionados a composições base para atingir propriedades e comportamentos desejados (ELLIOT, R., 1988, DAVIS J.R., 1996).

Os ferros fundidos podem ser utilizados na condição de bruta de fusão ou após tratamento térmico, e possuem maior teor de carbono e silício que o aço. Por esta razão, os ferros fundidos exibem maior fração volumétrica de fases enriquecidas em carbono. A solidificação dos ferros fundidos (Fe-C-Si) pode ocorrer de duas formas distintas, uma reação eutética, termodinamicamente estável com a formação de grafita livre, originando os ferros fundidos grafíticos (cinzento ou nodular), ou pela ocorrência de uma transformação eutética metaestável, com a formação de cementita, originando os ferros fundidos brancos. (ELLIOT, R., 1988, DAVIS J.R., 1996)

A determinação do tipo de transformação eutética (estável ou metaestável) depende principalmente da composição do metal líquido, de taxa de resfriamento e tratamentos aplicados ao banho líquido. Os dois tipos de eutéticos, a austenita-grafita (estável) e a austenita-cementita (metaestável) apresentam grandes diferenças em suas propriedades mecânicas, em termos de resistência a tração, dureza, tenacidade e ductilidade (ELLIOT, R., 1988, DAVIS J.R., 1996).

3.1.1 Ferros Fundidos resistentes à abrasão

Os Ferros Fundidos Resistentes à Abrasão (FFRA) têm microestruturas e propriedades tão complexas quanto as ligas de engenharia mais elaboradas. Os FFRA referem-se a uma classe de ferros fundidos que contêm carbonetos duros e resistentes ao desgaste desenvolvidos através de rotas tradicionais de fundição. Esses materiais são caracterizados por sua Fração Volumétrica de Carbonetos (FVC). A maioria desses carbonetos é formada durante a solidificação durante uma reação pró-eutética e/ou eutética. Os FFRA são co-

nhecidos por sua elevada resistência aos diferentes tipos de desgaste abrasivos; no entanto, são esses mesmos carbonetos duros que levam esses Ferros Fundidos a falhas catastróficas após o impacto (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015).

Os FFRA podem ser classificados com base em sua composição química e sua microestrutura:

- **Ferros Fundidos Brancos Não Ligados (FFBNL):** São ferros fundidos brancos perlíticos/coquilhados com excelente resistência à abrasão e melhor resistência ao desgaste em comparação com os ferros fundidos cinzentos e os aços, e de baixo custo de produção. Embora os elementos de liga sejam essencialmente ferro e carbono, sua excelente resistência ao desgaste vem da microestrutura resultante da solidificação metaestável (ELORZ, P-S.et al., 2018).

A reação metaestável no sistema Fe-C ocorre devido ao resfriamento rápido, a medida que o ferro fundido resfria rapidamente, ele passa por uma reação de solidificação eutética, formando austenita e cementita (Fe_3C) em uma mistura eutética chamada de ledeburita. Os FFBNL hipoeutéticos e/ou hipereutéticos, têm ledeburita como um de seus constituintes, podendo haver austenita proeutética nos FFBNL hipoeutéticos e cementita proeutética no FFBNL hipereutéticos. (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015)

- **Ferro Fundido Branco Ligados (FFBL):** Os Ferros Fundidos Brancos Ligados (FFBL) são usados principalmente para aplicações resistentes à abrasão em máquinas trituradoras e britadoras em setores como o da mineração e manuseio geral de materiais abrasivos. O grande volume de carbonetos eutéticos em suas microestruturas fornece a alta dureza necessária para triturar outros materiais. A matriz metálica é responsável pelo suporte aos carbonetos duros presentes nesses ferros fundidos e pode ser condicionada pelo teor de elementos de liga e tratamento térmico para estabelecer o equilíbrio adequado entre a resistência à abrasão e a dureza necessária para suportar impactos (J.R. DAVIS, 2001).

Os FFBL, apresentam Cromo em sua composição química para impedir a formação da grafita durante a solidificação e para garantir a estabilidade dos carbonetos duros (M_3C). A maioria também contém Ni, Mo, Cu ou combinações desses elementos de liga para impedir a formação de perlita na microestrutura. Enquanto os FFBNL

desenvolvem dureza na faixa de 350 a 550 HB, a dureza dos FFBL varia de 450 a 800 HB. Além disso, várias classes dos FFBL contêm carbonetos eutéticos de Cromo (carbonetos de cromo M_7C_3) que são substancialmente mais duros que cementita (Fe_3C) nos FFBNL. Para muitas aplicações, a maior resistência à abrasão dos FFBL, de maior custo, aumenta significativamente a vida útil, fazendo com que eles ofereçam o desempenho mais econômico (J.R. DAVIS, 2001).

A especificação ASTM A 532 estabelece conforme a Tabela 1 o range de composição química e intervalo de dureza das principais classes de FFBL, ligados ao Cromo, usados para aplicações resistentes à abrasão. O uso do Cromo como principal elemento de liga formador de carboneto delimita comercialmente a classe dos FFBL ASTM A 532 como Ferro Fundido Branco Alto Cromo (FFBAC).

Tabela 1 Faixa de composição química (% em massa) dos FFBL conforme ASTM A 532

Classe	Tipo	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
I	A	2,8	máx	máx	3,3	1,4	máx	—
		3,6	2,0	0,8	5,0	4,0	1,0	—
I	B	2,4	máx	máx	3,3	1,4	máx	—
		3,0	2,0	0,8	5,0	4,0	1,0	—
I	C	2,5	máx	máx	máx	1,0	máx	—
		3,7	2,0	0,8	4,0	2,5	1,0	—
I	D	2,5	máx	máx	4,5	7,0	máx	—
		3,6	2,0	1,5	7,0	11	1,5	—
II	A	2,0	máx	máx	máx	11,0	máx	máx
		3,3	2,0	1,5	2,5	14,0	3,0	1,2
II	B	2,0	máx	máx	máx	14,0	máx	máx
		3,3	2,0	1,5	2,5	18,0	3,0	1,2
II	D	2,0	máx	1,0	máx	18,0	máx	máx
		3,3	2,0	2,2	2,5	23,0	3,0	1,2
III	A	2,0	máx	máx	máx	23,0	máx	máx
		3,3	2,0	1,5	2,5	30,0	3,0	1,2

Os FFBL para aplicações resistentes à abrasão dividem-se em três classes principais. (J.R. DAVIS, 2001)

- Classe I - Os ferros fundidos brancos ligados ao níquel-cromo (*Ni-Hard*), apresentam teores de elementos de liga de 3 a 5% de Ni e 1 a 4% de Cr, com exceção de faixa de composição dentro da Classe I que contém 7 a 11% de Cr, e pode apresentar até 7% Ni. Esses FFBL apresentam matriz martensítica e carboneto do tipo M_3C .

- Classe II - Os ferros fundidos brancos ligados ao cromo-molibdênio com teores de elementos de liga que podem variar de 11 a 23% de Cr e até 3% de Mo, e ligados a menores teores de Níquel e/ou Cobre. Esses FFBL podem ser fornecidos como matriz austenítica ou austenítica-martensítica ou tratada termicamente com uma microestrutura de matriz martensítica para máxima resistência à abrasão e tenacidade e carbonetos duros do tipo M_7C_3 .
- Classe III - Os ferros fundidos branco de alto cromo (FFBAC) são comumente referidos como FFBL de 25% Cr ou 28% Cr. Esses ferros são ligados ao molibdênio (geralmente 1,5% Mo), níquel e cobre. Eles são selecionados quando a resistência à corrosão também é desejada.

Muitas das peças fundidas em FFBL são fabricadas de acordo com as composições químicas previstas na normativa ASTM A-532; no entanto, um grande número de peças é produzido com alteração de composição química para aplicações específicas. Os chamados Ferros Fundidos Branco Multi-Ligados (FFBML) ou Ferros Fundidos Branco Multicomponentes (FFBMC). Esta nova classe de FFBL, contém vários elementos de liga formadores de carbonetos duros, como Cr, V, Mo, W e por esta razão apresentam, diferentes tipos de carbonetos em sua microestrutura, como os carbonetos MC, M_2C , M_7C_3 e M_6C . (HASHIMOTO; KUBO; MATSUBARA, 2004; J.R. DAVIS, 2001)

O efeitos dos elementos de liga adicionados ao FFBL é apresentado de forma resumida na Tabela 2 considerando muito do que foi estudado para o desenvolvimento de aços-rápidos.

Tabela 2 Efeito de alguns elementos de liga e carboneto eutético formado

Elemento	Efeito	Carboneto Eutético
Cromo	Controle das taxas de transformações por difusão na matriz metálicas, atrasando transformações perlíticas e bainíticas.	Formação do carboneto eutético M_7C_3 rico em Cr que contribui para a resistência à abrasão.
Molibdênio	Aumento na resistência ao revenido da matriz, controlando a taxa de transformação dos carbonetos no estado sólido. Promove fenômenos de precipitação secundária na matriz, diminui o valor da temperatura <i>Solidus</i>	Formação do carboneto eutético M_2C rico em Mo que contribui para a resistência à abrasão
Vanádio	Efeito refinador de grão, podendo contribuir para resistência a quente e formador de carbonetos primário e secundários,	Formação de carboneto $MC/M_4C_3/M_8C_7$ primários ou eutéticos agem como fases controladora do crescimento de grão durante o tratamento térmico. São carbonetos de elevada dureza que também contribuem para resistência ao desgaste

Fonte: Autor

3.1.2 Solidificação dos Ferros Fundidos resistentes à abrasão

A razão pela qual o Ferro Fundido solidifica através da transformação eutética metaestável no lugar da transformação eutética estável é devido principalmente à taxa de resfriamento durante a solidificação. Quando o metal líquido é resfriado rapidamente até uma temperatura abaixo da temperatura início de uma reação eutética de solidificação, o ferro fundido líquido fica super-resfriado. Nesse estado super-resfriado, o líquido é predisposto a transformação eutética metaestável ($\gamma + Fe_3C$) em vez da transformação eutética estável ($\gamma + C_{Gr}$). A formação do eutético com presença de grafita ocorre a uma temperatura mais elevada do que a reação eutética de cementita. Portanto, se faz necessário um super-resfriamento que ultrapasse a transformação eutética estável e atinja a eutética metaestável, na realidade, é uma competição entre a formação de grafita ou cementita (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015).

A grafita tem sua nucleação mais fácil do que o carboneto no metal líquido, mas uma vez nucleado, o crescimento do carboneto ocorre muito mais rapidamente do que a grafita. Esse comportamento pode resultar em peças fundidas ricas em carbonetos em

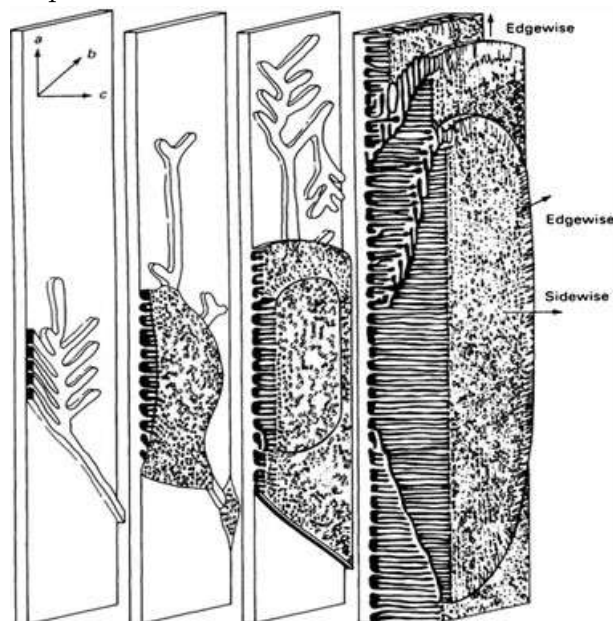
sua superfície e formação de grafita livre em seu núcleo. Controlar a reação de transformação (carboneto *versus* grafita), exclusivamente através da taxa de resfriamento na solidificação, é difícil, mas tecnologicamente possível. Outra maneira de analisar a questão da transformação (carboneto *versus* grafita), é focar na influência dos vários elementos de liga nas temperaturas de transformação (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015).

3.1.2.1 Eutético Fe₃C/M₃C

As reações eutéticas são o "coração e a alma" dos ferros fundidos brancos, a formação dos carbonetos eutéticos, seu tamanho e orientação afetam a tenacidade e a resistência ao desgaste do material. Nos ferros fundidos perlíticos e nos Ni-Hard, os carbonetos formados apresentam uma estequiometria de três átomos de metal em um átomo de carbono. Nas ligas de Fe-C puras, o carboneto pode ser indicado como Fe₃C. Como muitos desses ferros fundidos possuem alguma fração de Cr, Mn ou Mo, esses elementos de liga substituem parcialmente o átomo de ferro na estrutura cristalina do carboneto, sendo comum designar o carboneto como M₃C. (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015).

O desenvolvimento da reação eutética metaestável começa com o nucleação e crescimento de uma placa de cementita que posteriormente atua como sítio de nucleação para a dendrita de austenita, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 Ilustração esquemática do crescimento do eutético metaestável (ledeburita)



Fonte: J. J.R. DAVIS, 1996

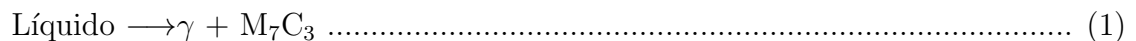
O crescimento da dendrita de austenita junto ao carboneto desestabiliza o carboneto, que cresce através da austenita. Como resultado, dois tipos de estrutura eutética se desenvolvem, tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal. (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015)

3.1.2.2 Eutético M_7C_3

Os Ferros Fundidos ASTM A352 Classe II, apresentam composições químicas que resultam em transformação eutética diferente da formação do carboneto M_3C . Eles se solidificam por meio de uma reação eutética que forma austenita e carbonetos ricos em Cromo ($\gamma + M_7C_3$) (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015).

Na maioria das vezes, os diagramas de fases apresentam-se como ferramentas importantes para o entendimento das possíveis reações ocorridas em sistemas multicomponentes. O ternário de Fe-Cr-C pode descrever o comportamento da solidificação eutética ($\gamma + M_7C_3$). A projeção de superfície-liquidus metaestável para o sistema Fe-Cr-C, mostrado na Figura 2, foi construído por Thorpe e Chicco (1985) e baseia-se em inúmeras medições experimentais de análise térmica, e parte, de trabalhos anteriores publicados investigando o sistema Fe-Cr-C. O diagrama elaborado por Thorpe e Chicco (1985) abrange comportamento de solidificação de 95% dos FFBACs comerciais (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015; THORPE; CHICCO, 1985).

No diagrama de Thorpe e Chicco (1985) a reação eutética, é representada pela linha U1-U2 na Figura 2 A reação de transformação é descrita como:



onde M_7C_3 é o carboneto eutético que se forma (M representa os ligantes metálicos, sendo mais comumente ferro e cromo). Embora a maioria dos FFBAC solidificam-se completamente na região eutética, uma reação peritética pode ocorrer se o metal líquido permanecer quando a temperatura atingir U2 ". Essa reação, descrita como:

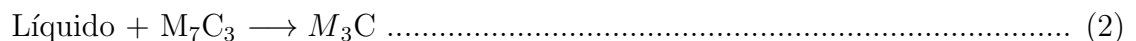
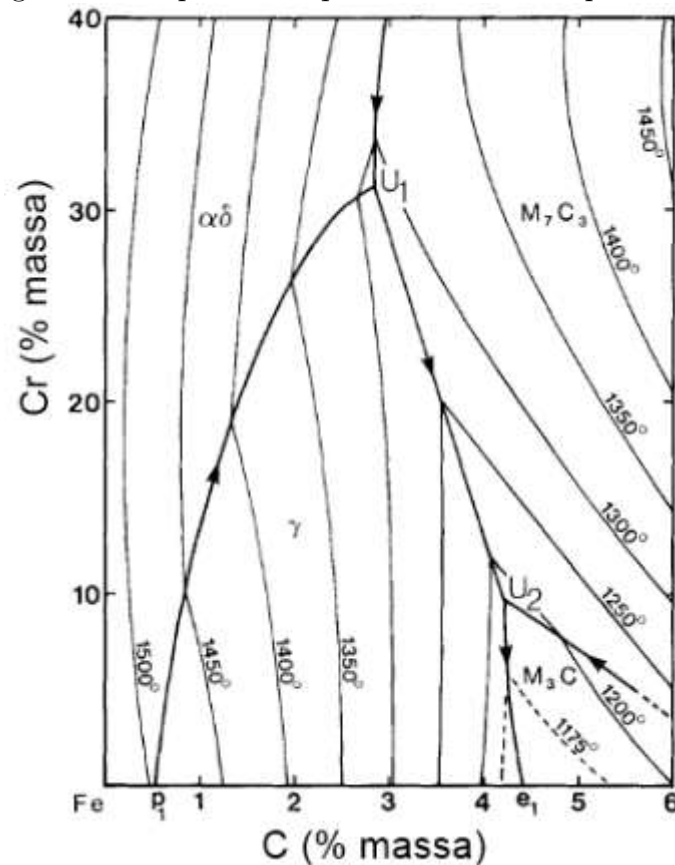


Figura 2 Diagrama de superfície-*Liquidus* metaestável para o sistema Fe-Cr-C



Fonte: Adaptado de THORPE; CHICCO, 1985

3.1.3 Tipos de carbonetos e microestruturas presentes no Ferros Fundidos Resistentes a Abrasão

Na etapa de elaboração de composições químicas para os Ferros Fundidos resistentes ao desgaste abrasivo, sejam FFBNL, ou FFBL regulados pela ASTM A532 ou FFBMC não normatizados, considera-se não somente a estrutura de solidificação, mas também o comportamento pelo tratamento térmico que o material possa ser submetido. Entende-se como estrutura de solidificação a morfologia e o tipo de carboneto que precipita durante a solidificação.

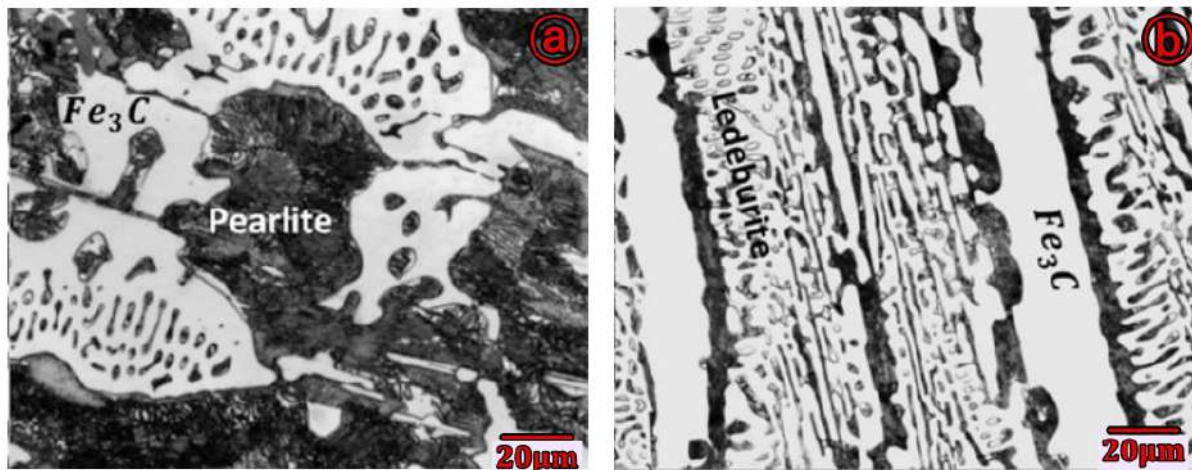
Os FFRA são analisados como uma combinação de dois constituintes: carbonetos e matriz. A resistência à abrasão dos FFRA gira em torno do tipo, fração de volume e morfologia dos carbonetos presentes na liga. A Tabela 3 fornece um resumo dos diferentes tipos de carbonetos e morfologias, já as Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 6 e Figura 7 apresentam as microestruturas que podem ser encontradas no FFRA (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2000).

Tabela 3 Carbonetos nos Ferros Fundidos Resistentes à abrasão

Carboneto	Elementos de liga majoritário	Morfologia	Dureza (HV)
Fe_3C	Fe é o elemento majoritário. Boa solubilidade de Mn.	Placas	800
M_3	Solubilidade de até 17%Cr Solubilidade limitada de Mo e V		1000
M_7C_3	Cr é o elemento majoritário Solubilidade limitada de de Mo (7%)	Bastão	1000
	Solubilidade de até 30% de V Solubilidade do Mn similar ao M_7C_3	Tipo - lâmina	1800
M_2C	Presente nos FFRA com elevados %Mo e/ou %W, pode conter valores de significativos de Cr, Fe e V	Placas	1500
		Tipo - lâmina Fibrosa	1800
MC	V, Nb e Ti são elementos majoritários nesse tipo de carboneto	Tipo - coral	2000
		Bloco	3000
		Bastão Tipo-pétala	

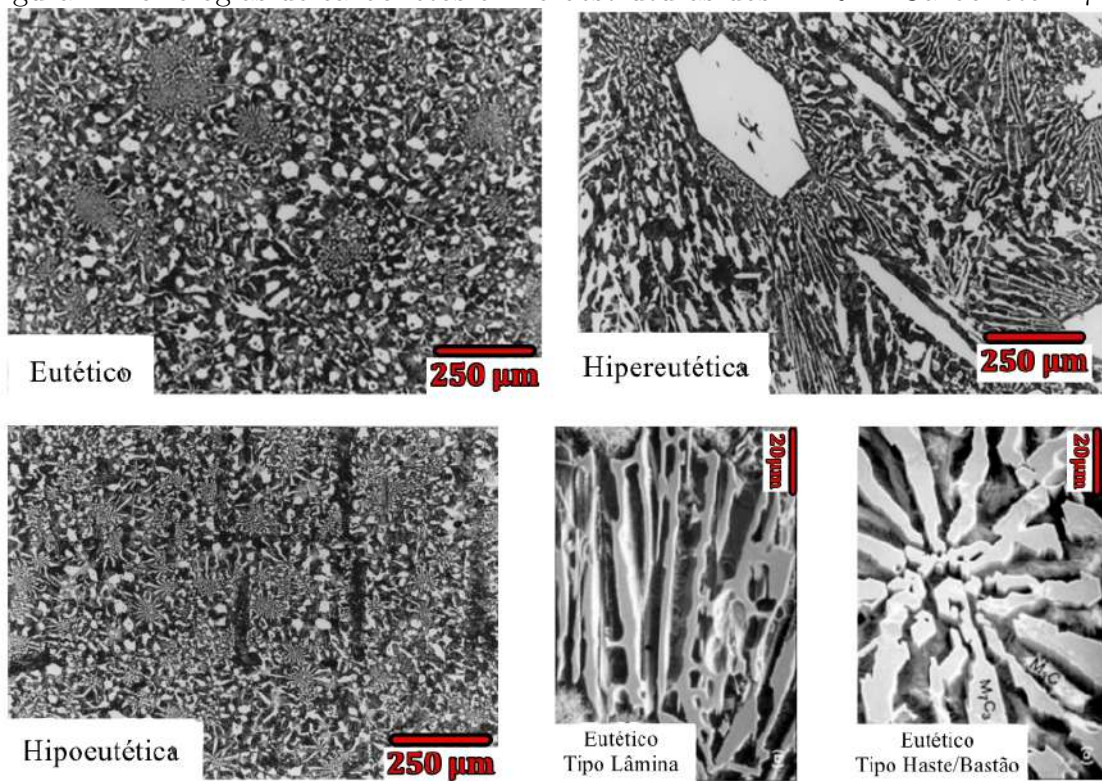
Fonte: Adaptado LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015

Figura 3 Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_3C : a)Hipoeutético, b)Hipereutético



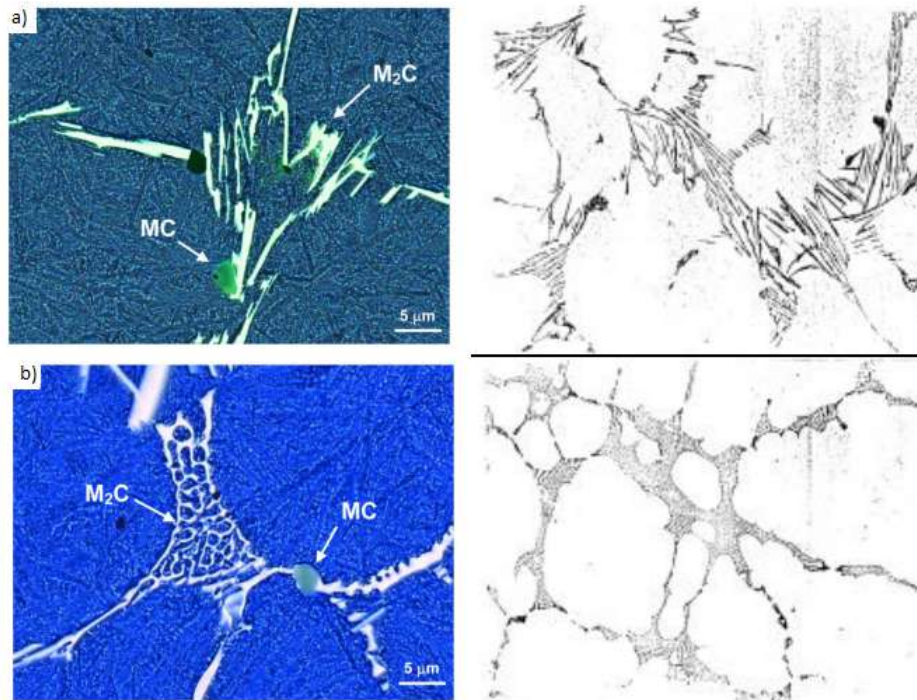
Fonte:Fonte: ELORZ,P-S.et al., 2018

Figura 4 Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_7C_3



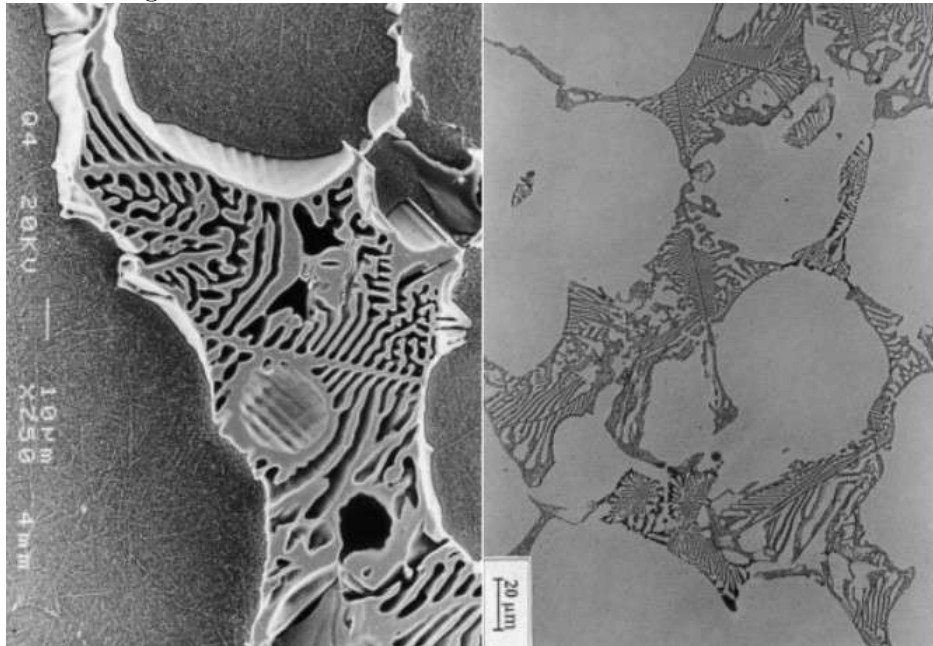
Fonte: Adaptado LAIRD; DOĞAN, 1996 e LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2015

Figura 5 Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_2C :
a) Eutético irregular b) Eutético regular complexo



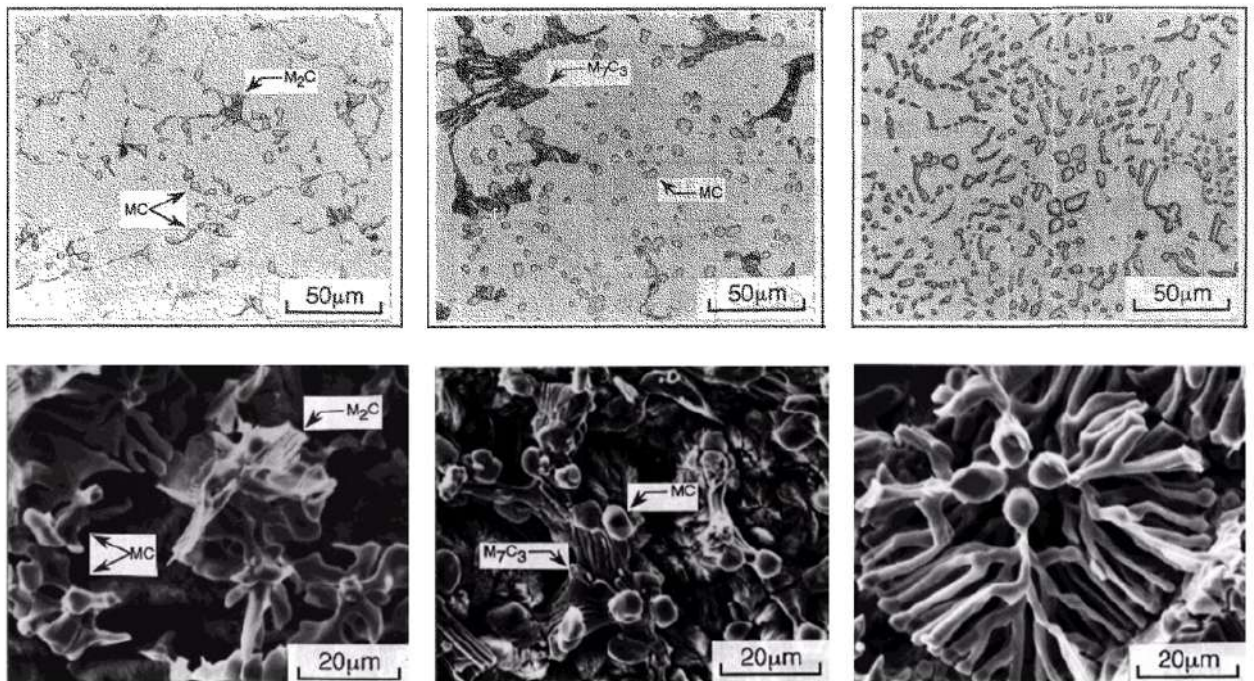
Fonte: Adaptado BOCCALINI, 1999 e CHAUS 2014

Figura 6 Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto M_6C



Fonte: Adaptado BOCCALINI, 2001

Figura 7 Morfologias de carbonetos e microestruturas dos FFRA - Carboneto MC



Fonte: WU et al., 1995

3.2 Desgaste de Materiais

O fenômeno do desgaste é encontrado em diferentes situações que englobam, desde situações cotidianas/domésticas à problemas em escalas industriais. O desgaste de materiais está entre os mecanismos de falha de componentes mecânicos de maior importância do ponto de vista econômico para diversas indústrias. De acordo com levantamento feito por Holmberg (2017), as perdas econômicas totais estimadas resultantes da substituição de peças desgastadas e equipamentos ociosos chegam a aproximadamente 68 bilhões de dólares anuais no setor de mineração. (MISRA, A. FINNIE,I., 1982, HOLMBERG K., *et al.* 2017, PINTAUDE, G., 2022)

O desgaste pode ser definido como a remoção de material de uma superfície sólida como resultado de interações mecânicas entre corpos distintos, a remoção de material pode também ocorrer por meios químicos. O efeito sinérgico entre a degradação ocasionada por corrosão e o desgaste mecânico pode ser de extrema importância em muitas aplicações. A complexidade de fenômenos associados ao contato entre superfícies certamente é um dos principais motivos para não existir total clareza e consenso na classificação e terminologia do desgaste. (MISRA, A. FINNIE,I., 1982, PINTAUDE, G., 2022)

O desgaste não é uma propriedade material; e sim, é uma resposta do sistema. Portanto, a taxa de desgaste pode variar, dependendo das condições de contato, tais como o material de contra-corpo, pressão de contato, velocidade de deslizamento, forma de contato, ambiente e o lubrificante. Por esta razão, o fenômeno de desgaste é complexo e precisa ser considerado um fenômeno multiparamétrico. (KATO, K., 2005)

3.2.1 Classificação dos Tipos, Modos e Mecanismos de desgaste

3.2.1.1 Tipos de Desgaste

Nomenclaturas "Desgaste por rolamento", "Desgaste por deslizamento", "Desgaste por Oscilação *fretting*" e "Desgaste por impacto" são frequentemente utilizados na literatura para descrever e categorizar o o fenômeno de desgaste em relação ao tipo de movimento e atrito/contato necessários para gerar desgastes; entretanto, não descrevem possíveis mecanismos de desgaste. Por outro lado termos como "Desgaste químico", "Desgaste térmico" e o "Desgaste mecânico" são os termos usados para descrever superficialmente o tipo de desgaste que ocorrem, sem descrever o modo, nem o mecanismo em

que o fenômeno de desgaste ocorre. (KATO, K., 2005)

O desgaste químico descreve um fenômeno governado principalmente pela formação de uma película de reação química na superfície de contato, onde o crescimento desta película é acelerado pelo atrito do par tribológico. O desgaste térmico¹ por sua vez descreve o desgaste controlado principalmente pelo fenômeno de fusão parcial da superfície devido ao aquecimento por fricção.(KATO, K., 2005)

O desgaste mecânico descreve o fenômenos governado principalmente por dois processos distintos, o processo de deformação plástica e o processo de fratura. A deformação plástica tem um papel substancial no desgaste materiais dúcteis e o processo de fratura tem um papel dominante no desgaste de materiais frágeis.(KATO, K., 2005)

Os processos de desgaste mecânico podem ser divididos em três tipos, representados na Figura 8, estes tipos são classificados dependendo da cinemática/movimento e por mecanismos dependendo das interações físicas e químicas entre os elementos do par tribológico que resultam no desprendimento de material das superfícies sólidas.

Figura 8 Valores do coeficiente de desgaste K em função do modo de desgaste e mecanismo de desgaste sem meio lubrificante

Modo de desgaste	Mecanismo de desgaste	Coefficiente de desgaste
		$k = \frac{W_v \cdot H}{F_N \cdot s}$
		10 ⁻⁷ 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴ 10 ⁻³ 10 ⁻² 10 ⁻¹ 10 ⁰
Desgaste por deslizamento		Moderado Severo
Desgaste abrasivo		3-corpos 2-corpos
Desgaste erosivo		

Fonte: Adaptado ZUM GAHR K.H. (1998)

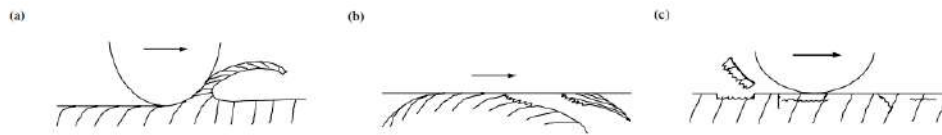
3.2.1.2 Desgaste Mecânico: Modos de desgaste, Mecanismos de desgaste

O fenômeno de desgaste do tipo mecânico pode ser avaliado de acordo com o seu respectivo modo de desgaste. Dentro os diferentes modos o desgaste "abrasivo", "adesivo" e "fadiga" são expressões mais usadas para a descrição do desgaste mecânico, e

¹O desgaste difusivo e o desgaste por choque térmico também estão categorizados como fenômenos de desgaste térmico".

seus processos de desgaste são esquematicamente ilustrados nas Figuras 9. A remoção de material em situações de desgaste adesivo, desgaste abrasivo ou desgaste por fadiga é regida pela deformação plástica e fratura na região de contato. Tal deformação e fratura são geradas por deformações e tensões induzidas mecanicamente. (KATO, K., ADACHI, K., 2000)

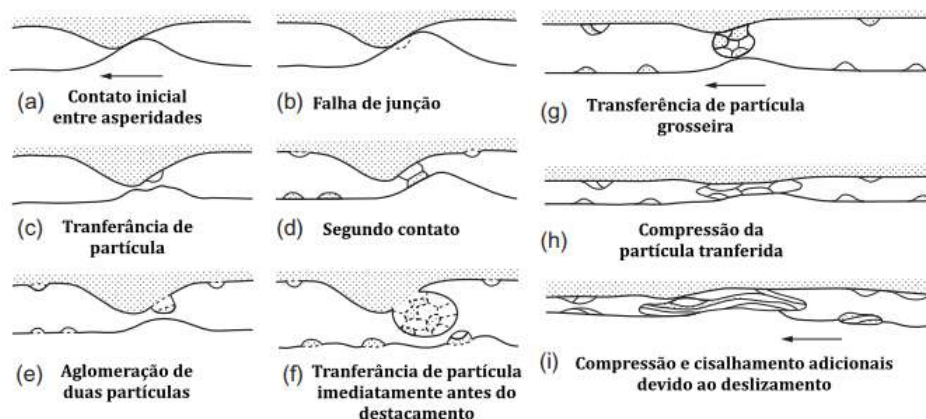
Figura 9 Representação esquemática dos modos de desgaste (a) Desgaste abrasivo por micro corte da superfície dúctil; (b) Desgaste adesivo por cisalhamento e transferência; (c) Desgaste por fadiga por iniciação e propagação de trinca;



Fonte: Adaptado de KATO, K., ADACHI, K., 2000

O desgaste adesivo (deslizamento), ocorre quando existe o movimento relativo entre duas superfícies em contato sob ação de um carregamento com componente normal. A probabilidade deste tipo de desgaste ocorrer é maior quando ambas superfícies são metálicas contato entre elas ocorre em condições sem lubrificação. No desgaste por deslizamento os mecanismos estão atrelados à fenômenos de deformação plástica e formação de óxidos. A representação esquemática do mecanismo de desgaste adesivo esta ilustrado na Figura 10.

Figura 10 Formação de partículas de transferência a partir de uma aspereza, ruptura e agregação



Fonte: Adaptado de HUTCHINGS, 2017

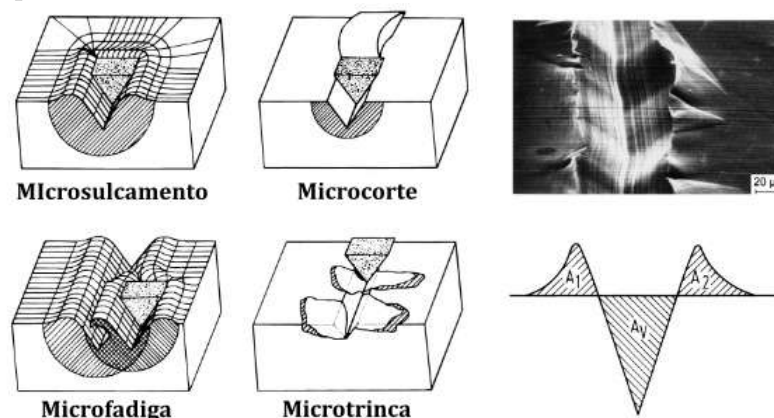
O desgaste abrasivo é devido à penetração de partículas duras de um corpo rígido contra a superfície mais macia de um sólido em contato deslizante. A natureza e a extensão do desgaste abrasivo que ocorre dependem de muitos fatores, como a microestrutura da

superfície de contato, o tipo de abrasivo, o movimento e a carga relativos e quaisquer efeitos químicos ou de temperatura que possam estar envolvidos. Esses fatores geralmente interagem para produzir um sistema tribológico complexo.

De acordo com K.-H. Zum Gahr (1998) os mecanismos de desgaste abrasivo são resultados da interações entre as partículas duras e a superfície dos materiais, estas interações podem ocorrer de quatro formas distintas, conforme representação representação gráfica na Figura 11:

1. **Microsulcamento:** Ocorre devido a uma única passagem de uma partícula abrasiva e não resulta em qualquer remoção de material da superfície de desgaste. Uma proa é formada à frente da partícula abrasiva e do material é continuamente deslocados lateralmente para formar cumes adjacentes ao sulco produzido.
2. **Microfadiga:** A perda de volume ocorre devido ao fenômeno de microsulcamento de muitas partículas abrasivas ou ação repetida de uma única partícula. Desta forma o material deslocado repetidamente e pode fraturar por fadiga de baixo ciclo.
3. **Microcorte:** Resulta em uma perda de volume por cavacos igual ao volume das ranhuras de desgaste
4. **Microtrinca:** Ocorre quando tensões altamente concentradas são impostas por partículas abrasivas, principalmente na superfície materiais frágeis.

Figura 11 Representação esquemática de diferentes interações entre partículas abrasivas deslizantes e a superfície de materiais



Fonte: ZUM GAHR K.H. (1998)

Devido à sua natureza plural, é conveniente subdividir os fenômenos de desgaste e erosão em subcategorias. Dentre as diversas normas publicadas abordando os fenômenos de desgaste, norma ASTM G40-21, trata especificamente da terminologia relativa a desgaste, A Tabela 4 mostra uma síntese de alguns dos termos que contém as palavras “*wear*” descritas na ASTM G40-21. (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996, PINTAUDE G., 2022)

Entre a maioria das definições apresentadas, identificam-se os seguintes pontos em comum. O tipo de movimento sempre está explicitamente presente nas definições do tipo de desgaste. Outra questão de extrema importância é a natureza do corpo, assumindo sempre tratar-se de uma superfície sólida. Estes aspectos demonstram que as definições da Tabela 4 não se referem a mecanismos de desgaste, visto que são elementos do sistema tribológico. (PINTAUDE, G., 2022)

Tabela 4 Exemplos de terminologias de desgaste conforme ASTM G40

Terminologia	Tradução	Descritivo
<i>Abrasive wear</i>	Desgaste abrasivo	Desgaste decorrente do movimento de um corpo/partícula de elevada dureza ao longo de uma superfície submetido a uma força de carregamento
<i>Adhesive wear</i>	Desgaste adesivo	Desgaste decorrente de interações/contato entre superfícies sólidas, levando à transferência de material entre as duas superfícies.
<i>Corrosive wear</i>	Desgaste corrosivo	Desgaste no qual uma reação química ou eletroquímica com o meio é significativa.
<i>Fatigue wear</i>	Desgaste por fadiga	Desgaste de uma superfície sólida causada por fratura decorrente da fadiga de um material.
<i>Fretting wear</i>	Desgaste por <i>fretting</i>	Desgaste decorrente do resultado do movimento oscilatório de baixa amplitude, usualmente tangencial, entre duas superfícies sólidas em contato.
<i>Impact wear</i>	Desgaste por impacto	Desgaste decorrente de colisões entre dois corpos sólidos onde alguma componente do movimento é perpendicular ao plano tangencial do contato.
<i>Sliding wear</i>	Desgaste por deslizamento	Desgaste decorrente do movimento relativo no plano tangencial de contato entre dois corpos sólidos

Fonte: Adaptado de PINTAUDE, G., 2022

3.2.2 Atrito e Desgaste

O desenvolvimento de novas tecnologias para filmes de revestimentos, ligas multifásicas e materiais compósitos vem sendo usado para controlar o desgaste e o atrito, melhorando em alguns aspectos características dos materiais e de suas superfícies para melhores propriedades de atrito e desgaste. Por outro lado, é reconhecido que os coeficientes de atrito e desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas dois tipos de respostas de um par tribológico. Eles estão razoavelmente relacionados uns com os outros quando as funções necessárias do tribossistema são bem consideradas. Eles podem ser tratados como propriedades materiais por conveniências técnicas, embora uma relação simples abrangente não deva ser esperada. (KATO, K. 2000)

3.2.2.1 Desgaste de materiais “compósitos duros” - Efeito da ductilidade

Quando um elemento de um par tribológico é constituído de um material dúctil ou dureza moderada, como Al, Cu, Ni, Fe ou uma liga com uma combinação deles, o material na região de contato sofre deformação plástica severa sob as tensões combinadas de compressão e cisalhamento. Esta grande deformação plástica geralmente introduz uma grande taxa de desgaste, uma vez que a superfície de desgaste tende a se tornar áspera e as camadas de superfície protetora são facilmente destruídas. A introdução de uma fase de reforço mais dura na matriz dúctil por uma determinada fração de volume pode reduzir a ductilidade do material da matriz na região de contato sem apresentar fragilidade, e como resultado o desgaste da matriz pode ser reduzido. (KATO, K. 2000)

Se um elemento tribológico é feito de um material frágil como Al_2O_3 , Si_3N_4 ou SiC , o material na região de contato tende a ter fratura frágil de escala microscópica sob grande pressão de contato concentrada em cada aspereza de contato. Geralmente fornece uma grande taxa de desgaste juntamente com uma superfície de desgaste áspera. A introdução de uma fase de reforço macia na matriz frágil por uma certa fração de volume pode dar uma certa quantidade de ductilidade ao material da matriz frágil na região de contato, e o desgaste da matriz pode ser reduzido como resultado. (KATO, K. 2000)

3.2.2.2 Desgaste de ligas metálicas multifásicas: efeito de filme de óxido

Existem muitas ligas metálicas que têm sido bem utilizadas para tribo-elementos. Essas ligas geralmente possuem mais de duas fases, sendo uma mais dura e a outra mais macia. Quando este elemento do par tribológico é feito de uma dessas ligas e sua superfície é atritada no ar por outra superfície sólida, a superfície atritada mostra as seguintes respostas de multifases como resultado das tensões cíclicas e do aquecimento por atrito:

1. Crescimento de filme de óxido na superfície e sua fratura;
2. Deformação plástica severa na camada superficial de sua microestrutura;
3. Transferência adesiva de materiais para a superfície do contra-corpo e sua re-transferência entre duas superfícies de contato;
4. Geração de partículas de desgaste;
5. Desprendimento, aglomeração, compactação e/ou estratificação de partículas de desgaste;
6. Conformidade da morfologia da superfície entre duas superfícies de contato após a rugosidade e/ou alisamento das superfícies de desgaste;

Essas respostas ocorrem ao mesmo tempo em diferentes fases na interface de contato com diferentes estágios dependendo das diferenças nas propriedades físicas e químicas de cada fase e de cada filme de óxido. (KATO, K. 2000)

3.2.2.3 Análise do coeficiente de atrito e desgaste de metais

Os estágios iniciais de desgaste de uma superfície consistem na deformação plástica das asperezas da superfície e posterior remoção dessas asperezas deformadas por um processo de fadiga. No entanto, a taxa de desgaste associada à remoção dessas asperezas é baixa e a condição da superfície neste momento tem a aparência de uma superfície polida; a superfície ainda é utilizável. Uma superfície deslizante torna-se áspera e inutilizável quando o desgaste dos metais ocorre pelo processo de delaminação que é causado pela nucleação e propagação de trincas subsuperficiais após a deformação da camada superficial. (SUH, N. P., SRIDHARAN, P., 1975)

Quando o processo de desgaste atinge uma condição de estado estacionário, a profundidade da zona plasticamente deformada atinge um valor constante para um determinado conjunto de condições de deslizamento. A deformação plástica equivalente no metal quando a condição de desgaste em estado estacionário é atingida difere de metal para metal sob um determinado conjunto de condições de carregamento. (SUH, N. P., SRIDHARAN, P., 1975)

Algumas das implicações da análise das afirmações acima expostas para o caso de deslizamento seco são:

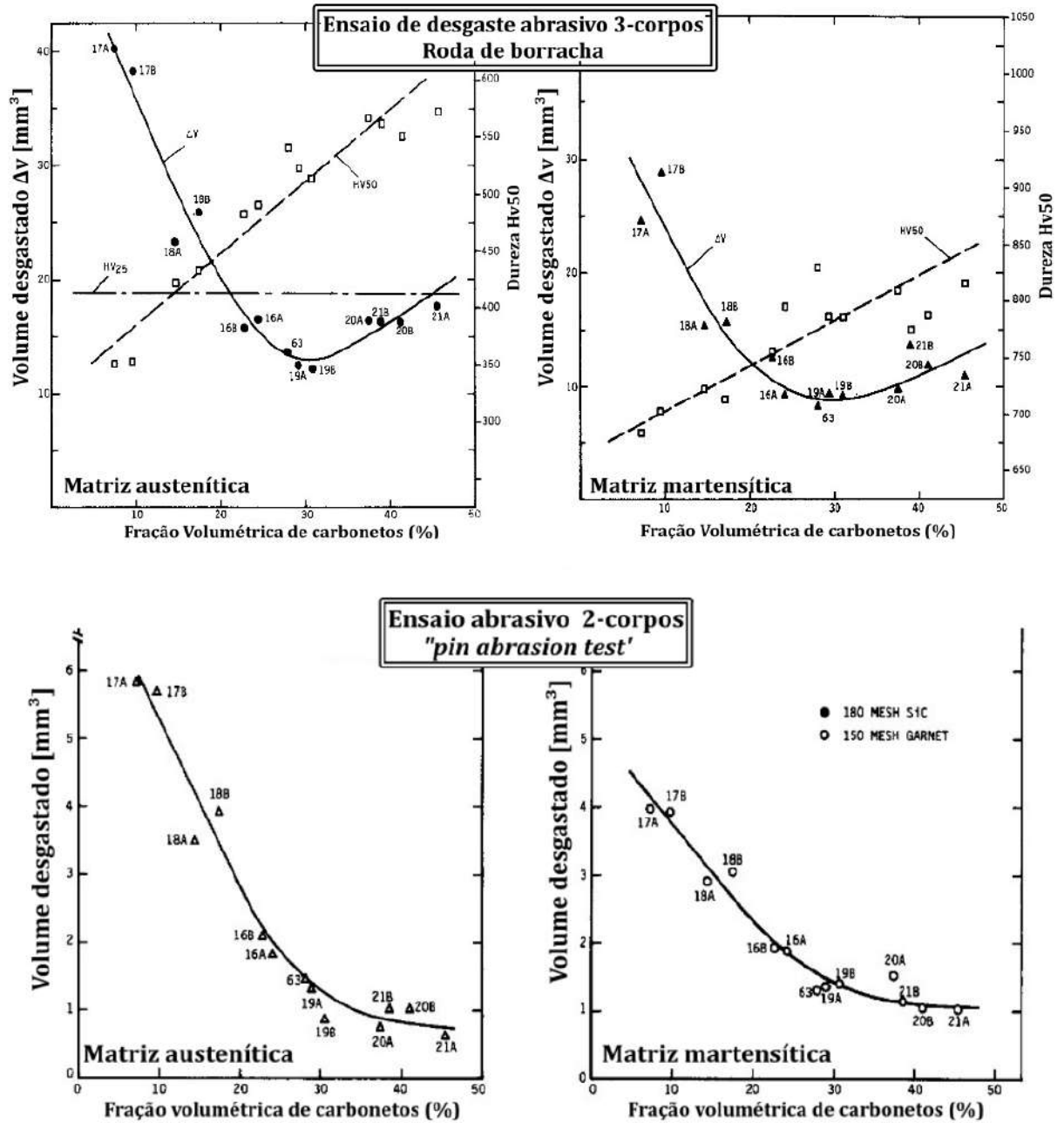
- O coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste estão relacionados entre si pelas propriedades do material e são proporcionais entre si em uma faixa normal de condições de deslizamento para uma primeira ordem de aproximação.
- Uma vez que as características de deformação, a nucleação da trinca e propagação sob a influência da tração superficial, e o coeficiente de atrito dos metais são conhecidos, o comportamento do desgaste pode ser previsto.

3.2.3 Influência da microestrutura na resistência ao desgaste

- **Efeito dos carbonetos eutéticos no desempenho frente ao desgaste:** Nos ferros fundidos brancos, os carbonetos eutéticos podem constituir uma fração considerável na microestrutura esta fração volumétrica de carbonetos (FVC) apresenta relação direta a excelente resistência à abrasão dessas ligas em comparação com outros materiais. Embora se espere que a resistência ao desgaste intuitivamente aumente com um volume crescente de carbonetos duros, o comportamento real é diferente, existe uma FVC "ideal" que apresenta os melhores desempenhos frente ao desgaste, representada no gráfico da Figura 11.(TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Outros fatores, como o tipo e dureza do carboneto, distribuição e orientação dos carbonetos na matriz e a resistência da matriz (substrato) afetam a resistência à abrasão dos FFRA. Entretanto este desempenho também depende muito do sistema de desgaste e como ele relaciona com os mecanismos de desgaste que ocorrem. (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996)

Figura 12 Volume desgastado *vs* FVC em diferentes condições de matriz metálica e ensaios laboratoriais



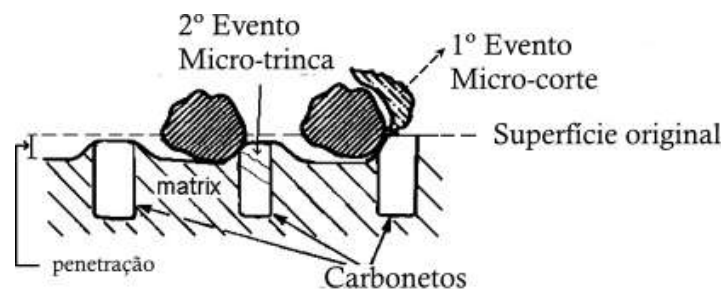
Fonte: Adaptado ZUM GAHR, K.H. 1980

- **Efeito da estrutura matriz no desempenho ao desgaste:** A partir da discussão sobre os efeitos das características do carboneto no comportamento abrasivo, é possível atribuir como função principal da matriz o suporte mecânico aos carbonetos. A influência da matriz está relacionada ao grau de proteção oferecido pelos carbonetos. No entanto, se a matriz não estiver protegida e for preferencialmente re-

movida pelo processo de abrasão, os carbonetos podem ficar sem suporte mecânico e suscetíveis a lascas e fraturas. Um fator importante neste caso é a dureza da matriz. Matrizes mais duras atrasam o mecanismo de microtrinca do carboneto duro (fase frágil), o que explica as menores taxas de desgaste encontradas para Ferros Fundidos Brancos com maior dureza da matriz (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996, PINTAUDE, G.*et al.*,2009).

A contribuição do carboneto, para aumentar a resistência à abrasão depende da relação entre Dureza da partícula abrasiva (D_A), Dureza da Matriz Metálica (D_{MM}) e da deformação plástica da matriz. Para situações onde D_A é maior que D_{MM} e ao mesmo tempo a ductilidade da matriz é limitada, o mecanismo de microcorte da matriz metálica é favorecido. A remoção preferencial da matriz metálica acarreta em uma possível sequência de eventos, dando origem a microtrincas de carbonetos, devido à falta de suporte mecânico pela matriz. A Figura 12 apresenta a sequência de eventos proposta para esta situação (PINTAUDE, G.*et al.*,2009).

Figura 13 Representação esquemática de eventos que resultam em microtrincas de carbonetos.



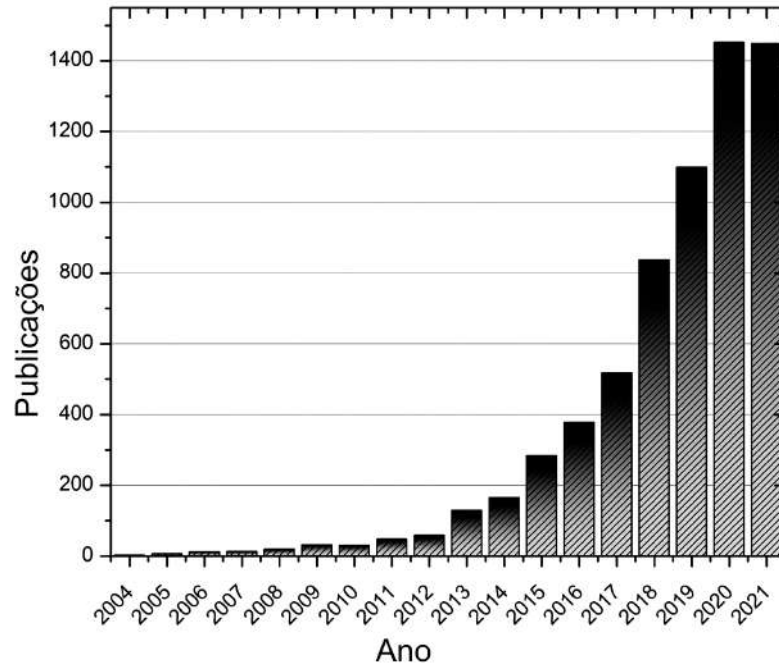
Fonte: Adaptado de PINTAUDE, G.*et al.*,2009

3.3 Ligas de Alta Entropia

Desde a Idade do Bronze, os humanos primitivos já alteravam as propriedades das ligas metálicas adicionando diferentes elementos de liga. As ligas metálicas foram historicamente desenvolvidas e alteradas de acordo com o paradigma do elemento base. Essa abordagem começa com um ou dois elementos principais e pequenas adições de outros elementos a nova liga. No final do século XX, dois trabalhos totalmente independentes de Brian Cantor, no Reino Unido, e de Jien-Wei Yeh, em Taiwan, promoveram mudança disruptiva na ciência dos materiais, mudando a maneira histórica de desenvolvimento de novas ligas metálicas. Um novo conceito de liga foi proposto e explorado, as "Ligas de

Alta Entropia - (LEA)”. O número de publicações de periódicos anuais na área de LAE é apresentado na Figura 14. A figura mostra um crescimento extraordinário na última década. (CANTOR et al., 2004; MURTY et al., 2019; YE et al., 2016; YEH et al., 2004)

Figura 14 Número de publicações/ano sobre o assunto de Ligas de Alta Entropia (ou semelhantes), indexadas na base de dados *Scopus*



Fonte: Adaptado de GARCIA FILHO, F. D. C. *et al*, 2022

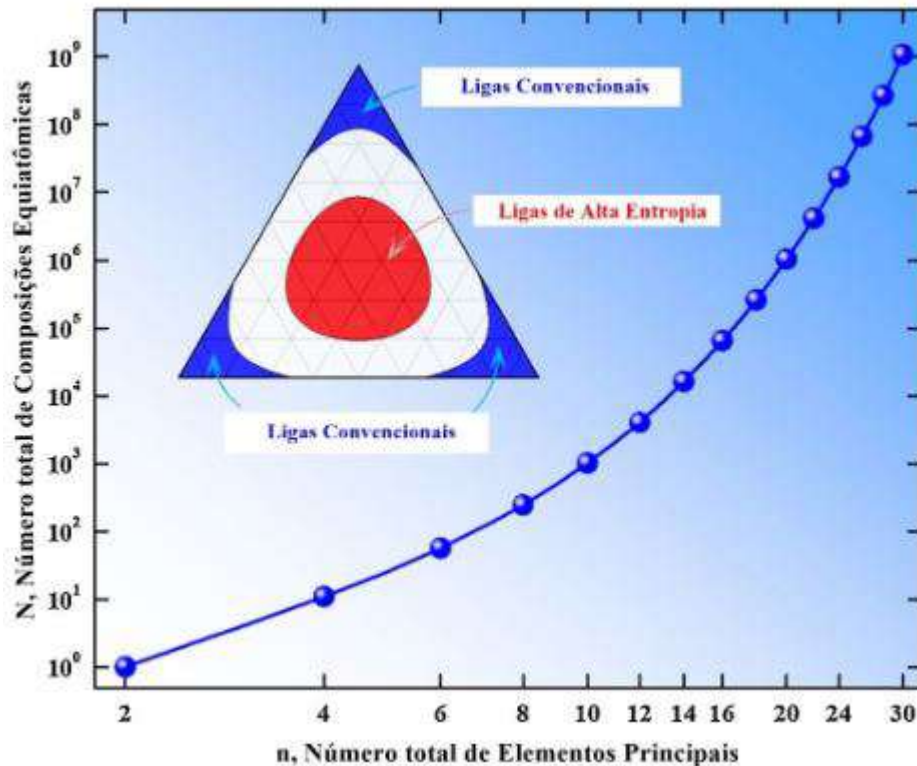
3.3.1 Conceitos básicos das Ligas de Alta Entropia

A estratégia básica de desenvolvimento de ligas metálicas através da adição de quantidades relativamente pequenas de elementos secundários a um elemento primário permaneceu inalterada ao longo de milênios. No entanto, um novo paradigma, diferente do ‘elemento-base’, para o projeto e elaboração de novas ligas foi proposto cerca de uma década, a nova abordagem envolve iniciou-se com a mistura de vários elementos em uma composição equimolar ou quase equimolar para formar ligas. Essas novas ligas multicomponentes foram denominadas ‘Ligas de Alta Entropia’ (LAE) por Yeh e colaboradores. (YE et al., 2015; YEH et al., 2004).

Usando a abordagem convencional na modelagem de ligas ao adicionar quantidades relativamente pequenas de elementos secundários, os pesquisadores anteriormente se concentraram nos cantos de um diagrama de fases para desenvolver novas ligas, esta abordagem ocupa apenas uma pequena porção do espaço de modelagem, conforme ilustrado

na Figura 15. No entanto, com o advento dos LAEs, o foco foi deslocado para a região central. Combinações muito mais numerosas estão disponíveis perto dos centros dos diagramas de fase, especialmente nos sistemas quaternário, quinário e de ordem superior. (GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019; YE et al., 2015)

Figura 15 A variação no número total de composições equiatômicas com o número total de elementos principais. O recorte superior ilustra a diferença entre o projeto de ligas convencionais e ligas de alta entropia em um gráfico ternário



Fonte: Adaptado de YE et al., 2015

Segundo Yeh e coautores, as LAE são sistemas de múltiplos elementos principais cuja entropia da mistura domina a termodinâmica da solidificação, o que favorece a formação de uma solução sólida desordenada e contra a formação de compostos intermetálicos. (YE et al., 2015; YEH, 2013)

3.3.1.1 Termodinâmica da estabilidade de fases

Uma liga hipotética criada pela combinação de dois elementos puros A e B pode apresentar dois resultados destinos, formar uma solução sólida (SS) ou uma ou mais fases intermetálicas (IM), dependendo das energias livres relativas das reações de formação destas fases, descritas abaixo:

$$A + B = AB_{(SS)}: \Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \dots\dots\dots (3)$$

$$A + B = {}^2AB_{(IM)}: \Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \dots\dots\dots (4)$$

Onde ΔG_{mix} , ΔH_{mix} e ΔS_{mix} representam a Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia da mistura, respectivamente; e ΔG_f , ΔH_f e ΔS_f são os valores correspondentes para Energia Livre de Gibbs, Entalpia e Entropia de formação de um composto intermetálico com estequiometria AB; e T é a temperatura absoluta. (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005)

No equilíbrio termodinâmico, as fases presentes na liga dependem se a ΔG_{mix} (Eq. 3) é mais ou menos negativa do que a ΔG_f de todos os possíveis compostos intermetálicos que compreendem os elementos A e B (ou seja, A_iB_j), se apresentam individualmente ou como misturas.³. (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005; GEORGE; RAABE; RITC HIE, 2019)

Além disso, se compostos intermetálicos não são favorecidos e apenas ocorre a formação de uma solução sólida, a solução sólida não precisa ser ideal porque os diferentes elementos atômicos podem se agrupar ou ordenar na rede, dependendo se ΔH_{mix} é positivo ou negativo, respectivamente. Outra possibilidade é que, em vez de formar uma única solução sólida, a mistura se decomponha em duas ou mais soluções sólidas com diferentes composições, estruturas cristalinas e/ou parâmetros de rede, conforme ilustra a Figura 16 (GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019; MURTY et al., 2019)

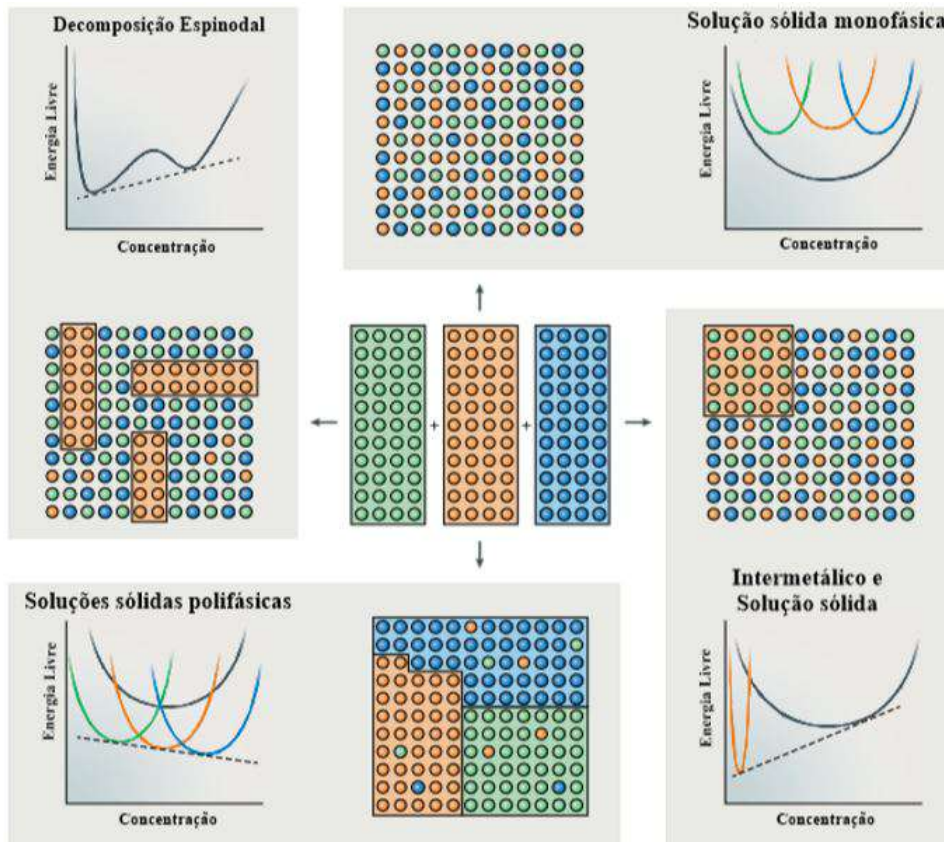
Yeh e co-autores propuseram que o aumento da entropia configuracional de ligas compreendida de vários elementos de liga (Eq. 3) contrariava a tendência para a formação de compostos (Eq.4). Ao adicionar cada vez mais elementos em concentrações quase equiatômicas, seria possível estabilizar soluções sólidas às custas dos intermetálicos. (YEH et al., 2004; YEH, 2013)

Yeh e co-autores simplificaram o problema assumindo que a solução sólida considerada é ideal, logo $\Delta H_{mix} = 0$ e que o composto intermetálico concorrente está perfeitamente ordenado, logo $\Delta S_f = 0$. A estabilidade relativa da solução sólida e do composto intermetálico depende agora se $T\Delta S_{mix}$ (Eq. 3) é mais negativo que ΔH_f (Eq. 4). Com base nessa simplificação, eles concluíram que, em ligas com alto número de elementos

²Se, em vez disso, se formarem dois compostos intermetálicos com diferentes estequiometrias (como AB_2 ou A_2B), expressões adicionais semelhantes à Eq.4 São necessários para cada composto

³Não se faz necessário que A+B se transforme totalmente em intermetálicos do tipo A_iB_j ; em vez disso, os intermetálicos podem precipitar dentro de uma solução sólida (rica em B ou A); nesse caso $\Delta G_{total} = \Delta G_{mix} + \Delta G_f(IM)$.

Figura 16 Representação esquemática para possíveis reações de mistura para três elementos de liga



Fonte: Adaptado GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019

principais (mais de 5 elementos), a contribuição entrópica do sistema ($T_m \Delta S_{mix}$) na temperatura de fusão T_m é comparável às entalpias da formação (ΔH_f) de compostos intermetálicos fortes. (GEORGE; RAABE; RITCHIE, 2019; YEH et al., 2004)

3.3.2 Definições de Ligas de Alta Entropia

No estudo de LAE, estes sistemas baseiam-se em duas premissas básicas:

1. As LAE são compostas por pelo menos cinco elementos metálicos principais, cada um com uma porcentagem atômica entre 5% e 35%.

Sob esta definição, um sistema LAE poderia ter diferentes tipos de composições, uma composição equimolar ou numerosas composições não equimolares.

2. LAE apresentam $\Delta S_{mix} \geq 1,5 R$ (onde R é a constante universal dos gases) no estado de solução aleatória

Ambas as definições têm a conveniência para julgar uma composição, se a mesma é ou não uma LAE. No entanto, cabe ressaltar que os dois campos de LAE definidos não se sobrepõem em algumas faixas de liga. Conceitualmente, essas ligas sem sobreposição das premissas básicas também são definidas como LAE. No sentido amplo, mesmo as ligas próximas a qualquer uma das duas definições pode ser considerada LAEs. (YEH, 2015, 2013)

A entropia configuracional (ΔS_{mix}) por mol para uma liga do elemento n no estado de solução aleatória (como estado de solução líquida ou estado de solução sólida regular) pode ser calculada com a equação de soma.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \dots\dots\dots(5)$$

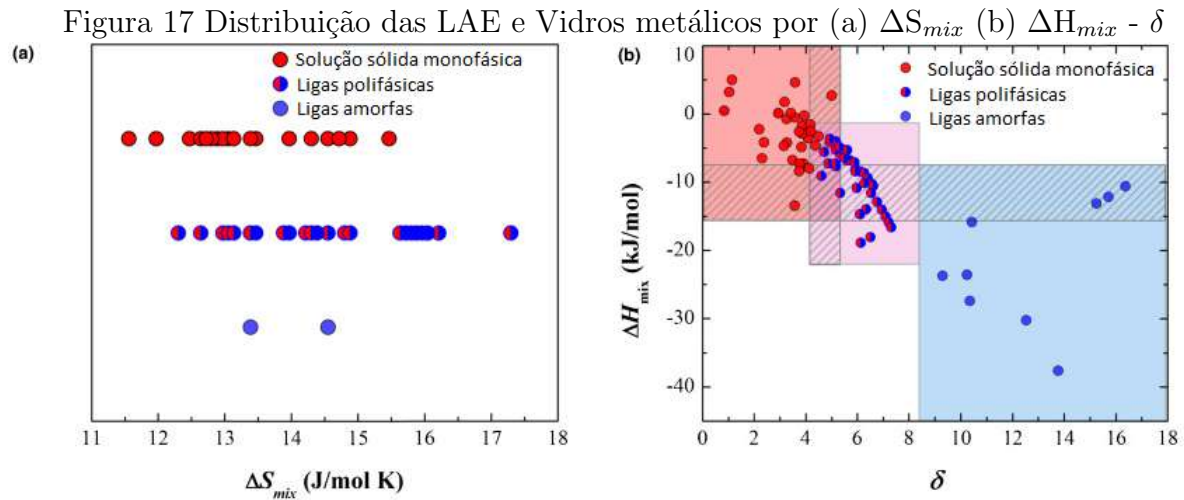
Um número considerável de outros sistemas multicomponentes multifásicos, ou com precipitação de compostos intermetálicos e até vidros metálicos, atendem a este critério como LAE, não estando de acordo com as condições de contorno. Portanto a Eq.5 não pode ser usado apenas como único parâmetro no projeto de LAEs. Como alternativa, Zhang et al. (2008) propuseram o uso de dois parâmetros adicionais para na modelagem de LAE, a diferença de tamanho atômico δ e a entalpia de mistura ΔH_{mix} .

$$\delta = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}\right)^2} \dots\dots\dots(6)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} x_i x_j \dots\dots\dots(7)$$

onde nas Eq. 5, Eq.6 e Eq.7 os valores x_i , x_j e r_i , r_j denotam a fração atômica e o raio atômico do i-ésimo e j-ésimo elemento, respectivamente. De acordo com o ilustrado na Figura 17, ligas com composições químicas que apresentam alta ΔS_{mix} são candidatas a LAE e tendem a formar soluções sólidas monofásicas no caso em que os sistemas apresentem altos valores de ΔH_{mix} e baixos valores δ . Diminuindo os valores de ΔH_{mix} e aumentando os valores de δ as ligas deixam de ser monofásicas e passam para um campo

bifásico e para um campo de estado amorfo (MIRACLE; SENKOV, 2017; YE et al., 2016).



3.3.3 Expansão dos campos de estudo de Ligas de Alta Entropia

Como discutido anteriormente, os trabalhos pioneiros do campo das LAE foram pensados/modelados pelo efeito da entropia de mistura (ΔS_{mix}) e pela busca de ligas de solução sólida monofásicas. As definições de LAE restringiram ainda mais os estudos, focando somente em ligas com 5 ou mais elementos principais, embora resultados interessantes estivessem sendo obtidos em ligas com 3 ou 4 elementos principais. (GORSSE; COUZINIÉ; MIRACLE, 2018)

Essa restrição de pensamento começou a evoluir para práticas de certo modo improdutivas, excluindo novos resultados e novos sistemas de ligas baseados apenas no número de elementos utilizados ou no número e tipos de fases formados. Essa exclusão é contraditória, especialmente em um campo de pesquisa fundado no conceito de expansividade ilimitada de composições e microestruturas de ligas. (GORSSE; COUZINIÉ; MIRACLE, 2018; GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017; LUAN et al., 2020)

3.3.3.1 Ligas Concentradas Complexas

O campo de pesquisa das LAE evoluiu rapidamente e não está mais restrito às microestruturas de solução sólida monofásicas. As fases observadas incluem soluções sólidas desordenadas, fases amorfas e compostos intermetálicos. (GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017; LUAN et al., 2020; MIRACLE; SENKOV, 2017)

A grande variedade de morfologias, é decorrente das diferentes transformações de fase que podem ocorrer, como transformações ordenadas sem difusão, decomposição espi-nodal, precipitação e transformação massiva. Portanto este nicho de pesquisa fundado no conceito de expansividade ilimitada de composições não pode ser adequadamente descrito por uma única definição ou microestrutura e, portanto, novos termos foram introduzidos para ajudar a remover essas barreiras. (GORSSE, MIRACLE, SENKOV, 2017)

As ligas de múltiplos elementos principais (LMEP), também chamadas de ligas con-centradas complexas (LCC), incluem especificamente essa complexidade microestrutural associada às ligas multifásicas nas regiões centrais dos diagramas de fases multidimensi-onais. Esses novos termos incluem todas as ligas que atendem às definições iniciais das LAE e também incluem muitas ligas excluídas pela primeira definição de LAE. (GORSSE, COUZINIÉ, MIRACLE, 2018; GORSSE, MIRACLE, SENKOV, 2017; LUAN et al., 2020)

Esses termos mais inclusivos mantêm o foco nas ligas concentradas que também são uma composição complexa e, portanto, não possuem um elemento dominante único. As definições finalmente estabelecem limites e, portanto, esses novos termos evitam inten-cionalmente definições específicas com base no número ou na faixa de concentração dos elementos usados ou no número ou tipos de fases formadas. Esses novos termos também não têm implicações em relação à magnitude ou importância da entropia configuracional. (GORSSE; COUZINIÉ; MIRACLE, 2018; GORSSE; MIRACLE; SENKOV, 2017)

3.3.3.2 Ligas convencionais de Entropia Aumentada

As ligas de alta entropia tornaram-se um campo de estudo muito promissor na área de materiais metálicos. Nos primeiros anos, o projeto de LAEs era mais de natureza exploratória e a seleção de composições foi um tanto arbitrária, e normalmente não havia um objetivo específico a ser alcançado em sua elaboração. Gradualmente, o desenvolvi-mento de LAEs entrou em um novo estágio diferente, as LAEs são projetados visando à atender objetivos específicos, o que demanda uma escolha cuidadosa de composição química, controle de fases e microestruturas. (TSAI, MH., 2016)

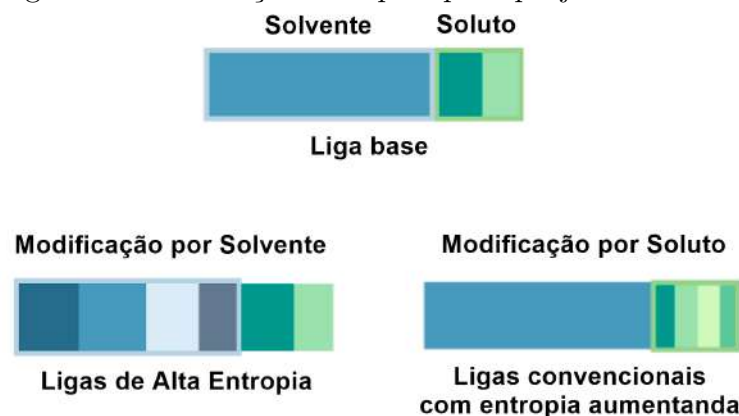
As estratégias de projeto para o novo estágio das LAEs podem ser agrupadas em três diferentes categorias:

1. Projeto baseado em aplicação;
2. Aumento na entropia de ligas convencionais;
3. Incorporação de segundas fases;

As três estratégias não são mutuamente exclusivas. Portanto, uma liga pode ser projetada usando mais de uma das estratégias acima ao mesmo tempo. Algumas das estratégias e sistemas acima propostos não são, por definição clássica, LAEs, (por exemplo, alguns aços e latões de alta entropia), como já mencionado dentro da seção 3.3.3 essas exclusões são contraditórias, especialmente em um campo de pesquisa fundado no conceito de expansividade ilimitada de composições. Entretanto os conceitos de alta entropia estão diretamente ligados ao seu desenvolvimento. (TSAI, 2016; GORSSE, COUZINIÉ, MIRACLE, 2018)

A modificação de composição química de uma mistura pode ser feita de duas maneiras, uma através da modificação no solvente e outra através da modificação nos solutos, em LAEs este conceito não é diferente. Como ilustrado na Figura 18 o ponto principal é substituir o solvente e/ou soluto existente por mais elementos. A modificação do solvente geralmente leva diretamente a um nova LAE. Por outro lado, a modificação do soluto leva a uma liga convencional com entropia aumentada. (TSAI, 2016)

Figura 18 Abordagens de modificação entrópica para projeto de uma nova liga metálica

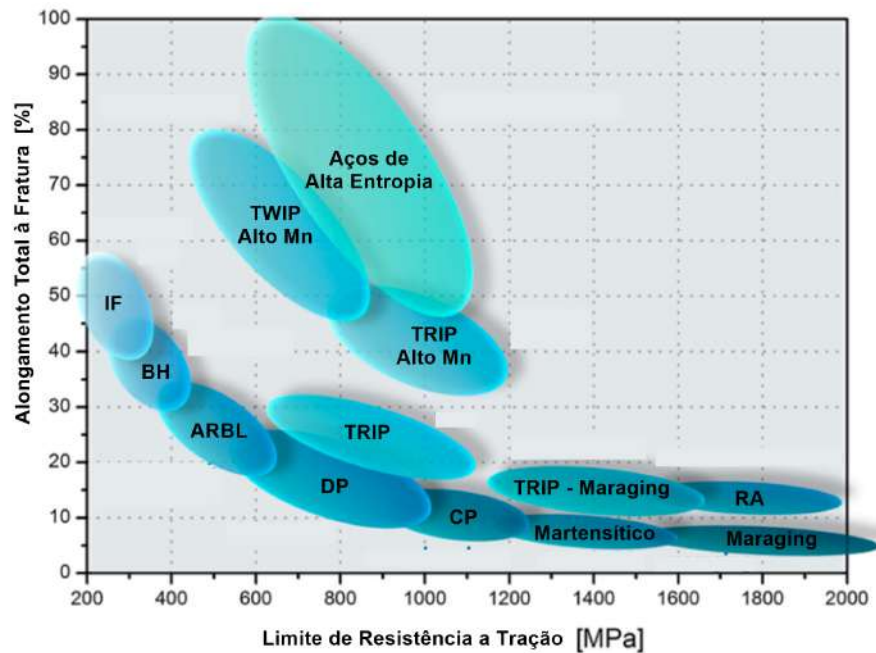


Fonte: Adaptado TSAI, 2016

A abordagem de modificação por soluto já utilizada para desenvolver diferentes ligas metálicas de base ferrosa com 'entropia aumentada' baseada na metalurgia de aços

e ferro fundidos. Raabe *et al.* (2015) projetou aços de alta entropia baseados no sistema Fe-Mn-Al-Si-C. Eles introduziram mais solutos no sistema Fe-Mn-C e usaram o aumento da entropia configuracional para estabilizar uma fase CFC homogênea monofásica. Os resultados são bastante promissores comparados aos aços convencionais, esses aços de alta entropia possuem uma combinação notável de propriedades, mostrada na Figura 19. (TSAI, 2016; RAABE *et al.*, 2015)

Figura 19 Diagrama geral que resume as faixas típicas de alongamento total à fratura e resistência à tração final para várias classes diferentes de aços. As propriedades mecânicas dos aços de alta entropia relatados excedem os resultados de muitas classes conhecidas



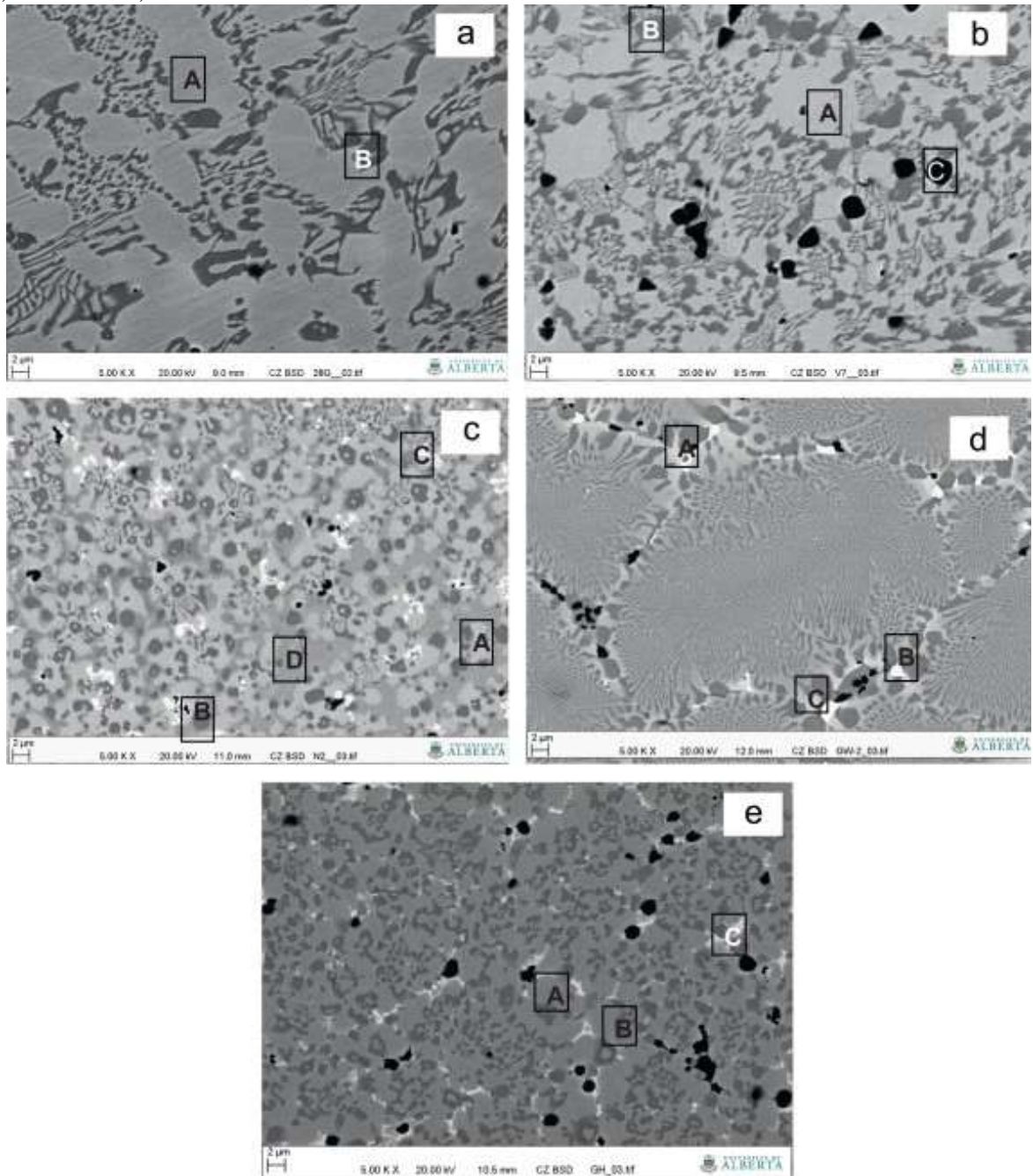
Fonte: Adaptado RAABE *et al.*, 2015

Pushin e *et al.* (2015), objetivando outro tipo de microestrutura comparada a de Raabe *et al.* (2015) utilizaram uma abordagem diferente para o projeto de seu aço de alta entropia (entropia aumentada). Sua liga foi elaborada através da adição muitos elementos formadores carboneto (Cr, Mo, W e V) ao sistema Fe-C ao mesmo tempo. Resultando em uma estrutura martensítica com alta densidade de finos carbonetos dispersos.

Abordagem semelhante foi feita por Wang *et al.* (2011, 2013) aos ferros fundidos brancos com alto teores de cromo, Fe-20Cr-5C e Fe-2.5C-27Cr-0.8Si, onde vários elementos formadores de carbonetos, como Ti, V, Mo e W foram adicionados simultaneamente. Como resultados o novo ferro fundido produzido não apresentou formação de carbonetos grosseiros primários e, em vez disso, promoveu a formação de vários novos tipos de carbonetos (M_7C_3 , MC e M_2C e M_6C), conforme ilustrados nas Figura 20 e Figura 21. Em

segundo lugar, refinou significativamente a microestrutura da liga devido à competição entre os elementos formadores de carboneto. Por esses motivos, o ferro fundido produzido apresentou melhora significativa na melhorando a resistências ao desgaste. (WANG, *et al.*, 2011, 2013)

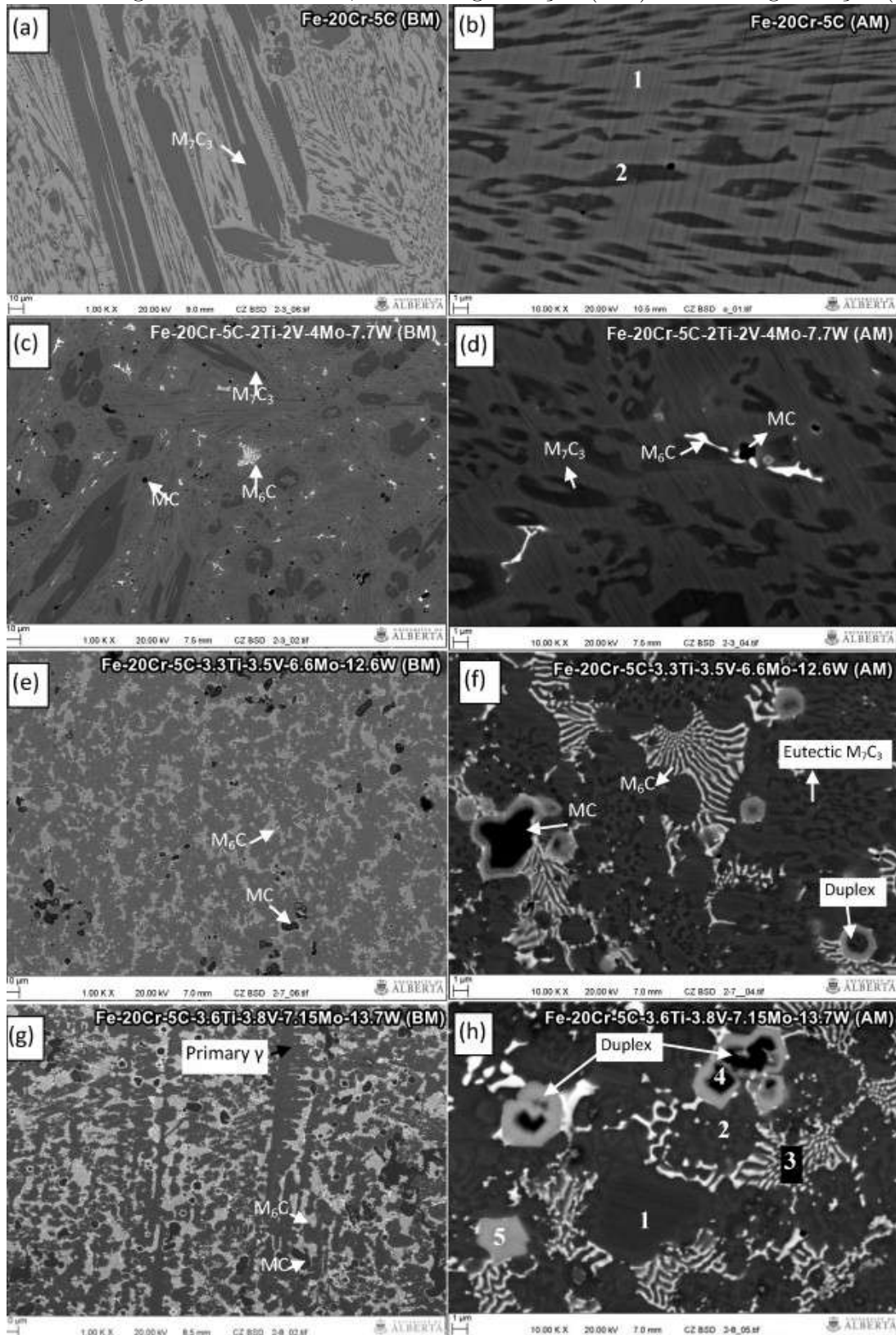
Figura 20 Microestruturas das ligas produzidas, com adição de elementos formadores de carbonetos na Liga Base (LB) Fe-2.5C-27Cr-0.8Si - a) LB, b) LB-1B-6V, c) LB-1B-2Nb, d) 1B-10W, e) LB-1B-2V-0,67Nb-3,3W



Fonte: Adaptado WANG 2013

Abordagem semelhante, baseada na metalurgia do ferro fundido, foi pensada por

Figura 21 Microestruturas das ligas produzidas, com adição de elementos formadores de carbonetos na liga base Fe-20Cr-5C, Baixa Magnificação (BM) e Alta Magnificação (AM)



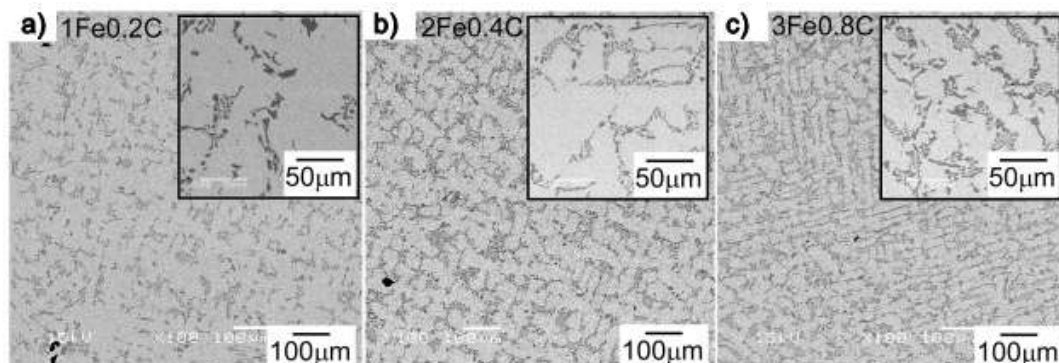
Fonte: Adaptado WANG 2011

Nagase *et al.*(2019), levando em conta os seguintes aspectos:

- Os lingotes podem ser fabricados por técnicas de fundição comerciais já consolidadas sem a necessidade de técnicas especiais.
- O desenvolvimento de LAEs para fusão em atmosfera não inerte, facilita o uso de LAE como novos materiais de engenharia. Além disso, torna sua produção mais econômica.
- O desenvolvimento de LAEs, baseadas na metalurgia do ferro fundido, necessita de grandes concentrações de carbono ao banho, o que implica em redução da temperatura do banho metálico pouco propenso oxidação e possível uso da expansão da grafita para compensar defeitos de preenchimento durante solidificação.

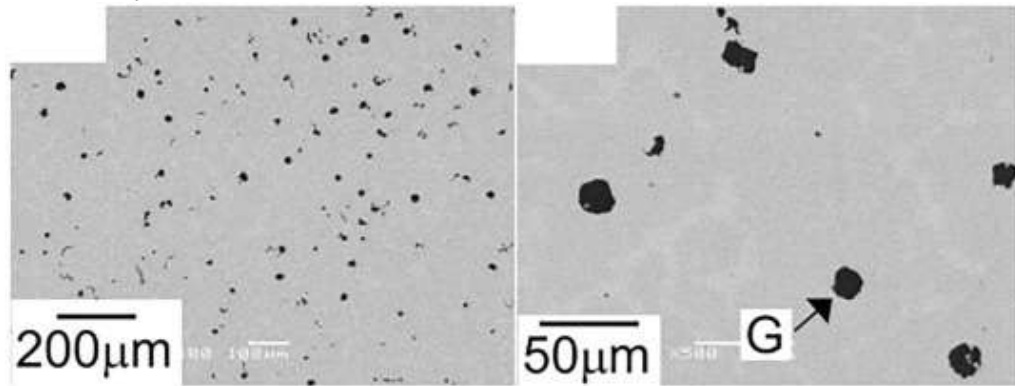
Desta forma, Nagase *et al.* produziram lingotes de ferro fundido de alta entropia para os sistemas $Fe_xCoCrMnNiC_y$ e $Fe_xCoCuMnNiC_y$ com composições de $FeCoCrMnNiC_{0,2}$, $Fe_2CoCrMnNiC_{0,4}$, $Fe_3CoCrMnNiC_{0,8}$. e $FeCuCoMnNiC_{0,4}$. Os lingotes foram fundidos usando processos convencionais de fusão, como forno de aquecimento indutivo de alta frequência, com cadinhos de sílica e atmosfera aberta ao ar. As microestruturas resultantes dos experimentos de Nagase T *et al.* estão representadas abaixo, conforme Figura 22 e Figura 23. (NAGASE T. *et al.*, 2019)

Figura 22 Microestruturas de solidificação dos lingotes de ligas de ferro fundido de Alta Entropia $Fe_xCoCrMnNiC_y$, - fase clara: matriz, fase escura: carbonetos ricos em cromo; (a)x=1 e y=0,2, (b) x=2, y=0,4, (c) x=3, y=0,8.



Fonte: Adaptado NAGASE T. *et al.*, 2019

Figura 23 Microestruturas de solidificação dos lingotes de ferro fundido de Alta Entropia $\text{Fe}_x\text{CuCoMnNiC}_y$, $x=1$ e $y=0.4$ com grafita esfeirodal e matriz



Fonte: Adaptado NAGASE T. *et al.*, 2019

3.4 Desempenho em desgaste dos Ferros Fundidos Brancos Resistentes à Abrasão

Os ferros fundidos brancos resistentes à abrasão têm sido amplamente utilizados em muitas indústrias para aplicações em condições de desgaste abrasivo. Estes materiais são tipicamente classificados em cinco grupos: perlíticos; Ni-Hard (com carbonetos eutéticos M_3C); Ni-Hard 4 (com carbonetos eutéticos M_7C_3); Alto-Cr (incluindo Alto Cr-Mo); e 'multicomponentes'. Sendo os ferros fundidos Ni-Hard 4 e os Alto Cr-Mo os mais utilizados industrialmente. As diferentes composições químicas e microestruturas resultantes dessas classes de ferros fundidos afetam seu relativo desempenho em termos de abrasão. (MAZIAR, J-S., *et. al*, 2022)

A adição de outros metais de transição mais fortes, tais como titânio, nióbio, vanádio, tungstênio e molibdênio, são também alternativas para a obtenção uma melhor resistência ao desgaste do ferro fundido Alto-Cr. Porque os metais de transição acima podem solidificar como carbonetos extremamente duros, quando adicionados dão origem aos chamados ferros fundidos branco multicomponente (FFBMC). O melhor desempenho frente ao desgaste destes materiais é obtidos por causa da maior variedade de carbonetos duros presentes na microestrutura em comparação com Alto Cr-Mo. (PURBA, R. K., *et al.*, 2022)

A literatura apresenta uma variedade de afirmações sobre os efeitos de elementos de liga particulares, razão de composição química e características microestruturais. Além disso, a literatura também apresenta afirmações contraditórias. Por exemplo, o mecanismo de fratura do carboneto pode ser evitado pelas características de 'dissipação de energia' da matriz metálica austenítica, enquanto outros afirmam que a fratura do carboneto é

melhor prevenida pelo 'suporte mecânico' fornecido por uma forte combinação de matriz austenítica e martensítica. Contudo, é concebível que ambos os fenômenos possam ser relevantes em diferentes circunstâncias. (MAZIAR, J-S., *et. al*, 2022)

De maneira similar, alguns artigos descrevem os benefícios da alta relação Cr/C para maximizar tanto a temperabilidade da matriz quanto a dureza do carboneto; enquanto outros artigos recomendam baixa relação Cr/C para maximizar o conteúdo de C tanto na fase austenítica quanto na fase martensítica da matriz. Plausivelmente, o melhor desempenho é susceptível de se obter a partir de um nível ótimo entre dois extremos. (MAZIAR, J-S., *et. al*, 2022)

De maneira similar, conforme diferentes investigações realizadas por M. Hasimoto e co-autores (2006, 2007a, 2007b, 2014) e mais tarde por S. Inthidech e Y. Matsubara (2019) o papel do %C existente na liga pode ser classificado em duas partes, formação de carbonetos eutéticos durante a solidificação e dissolução do restante na matriz. Este último afeta a diretamente as propriedades mecânicas e resistência ao desgaste da matriz. (HASIMOTO, M., *et al.* 2006, 2007a, 2007b 2014; INTHIDECH, S., MATSUBARA Y., 2019)

Portanto, M. Hasimoto e co-autores (2006, 2007a, 2007b, 2014) apresentam em seus trabalhos um parâmetro de balanço de carbono (C_{bal}), como um índice de suturação de carbono dissolvido na matriz no estado de equilíbrio, expresso por:

$$\%C_{bal} = \%C - \%C_{esteq} \dots \dots \dots (8)$$

onde o %C é o teor de C global e o $\%C_{esteq}$ é a quantidade estequiométrica de C que combina com todos os elementos formadores de carboneto durante a precipitação.

Quando o carboneto eutético M_7C_3 não cristaliza durante solidificação, o valor de $\%C_{esteq}$ pode ser calculado teoricamente usando:

$$\%C_{esteq} = 0,060\%Cr + 0,033\%W + 0,063\%Mo + 0,235\%V \dots \dots \dots (9)$$

No caso de carbonetos eutéticos M_7C_3 existirem o $\%C_{esteq}$ deve ser calculado por:

$$\%C_{esteq} = 0,099\%Cr + 0,033\%W + 0,063\%Mo + 0,235\%V \dots \dots \dots (10)$$

Desta forma a quantidade de C dissolvido na matriz metálica varia devido as variações nos teores de elementos formadores de carboneto, entretanto no estado de equilíbrio pode ser estimado pelo valor de C_{bal} . Conforme reportado na literatura existe uma relação entre os valores de C_{bal} e os valores de microdureza e transformações de fase. (HASMOTO, M., *et al.* 2006, 2007, 2014; INTHIDECH, S., MATSUBARA Y., 2019)

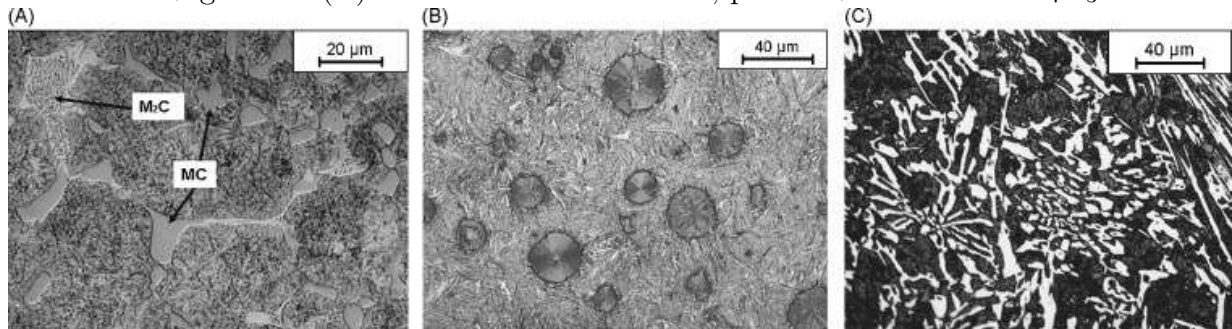
Em microestruturas tão complexas como as dos FFRA pode-se haver incertezas sobre quais características microestruturais podem dominar, ou como elas podem se combinar, para determinar o desempenho geral frente ao desgaste. Entretanto, a adição de elementos de liga em quantidades apropriadas (elementos formadores de carbonetos) oferecem um meio eficaz para melhorar seu desempenho frente ao desgaste através do refinamento da microestrutura e da formação de novos carbonetos finos. (MAZIAR, J-S., *et. al*, 2022, CHUNG, R.J., 2013 *et. al.*)

3.4.1 Desgaste em aços e ferros fundidos em desgaste por deslizamento

Esta subseção visa contribuir para uma melhor compreensão do comportamento de desgaste em condições de deslizamento a seco leve e severa, com base em testes com diferentes aços e ferros fundidos. Pintaude *et al.* (2009) submeteram diferentes amostras de aço 52100, aço 1070, ferro fundido nodular, ferro fundido branco alto cromo e ferro fundido branco multicomponente a ensaios de desgaste pino-sob-disco, utilizando discos revestidos de papel abrasivo, seguindo as diretrizes apresentadas na norma ASTM G132-96. (PINTAUDE, G. *et al.*, 2009).

A Figura 24 apresenta as diferentes microestruturas dos ferros fundidos analisados por Pintaude *et al.* (2009) e a Tabela 5 mostra o resumo dos tratamentos térmicos correspondentes a cada material testado e a respectiva microestrutura esperada.

Figura 24 Microestrutura dos ferros fundidos testados: (A) ferro fundido multicomponente, martensita + carbonetos MC e M_2C ; (B) ferro fundido nodular, nódulos de martensita + grafite e (C) ferro fundido alto cromo, perlita + carbonetos M_7C_3 .



Fonte: Pintaude *et al.* (2009)

Tabela 5 Resumo dos tratamentos térmicos e microestruturas dos materiais testados.

Material	Tratamento térmico	Microestrutura	Dureza [Hv]
Aço 52100	Austenit. por 1h a 900°C Temperado em óleo Revenido por 24h a 500°C	Martensita revenida + carbonetos M_3C	415±3
Aço 1070	Austenit. por 1h a 860°C Temperado em água Revenido por 50 min a 250°C	Martensita revenida	626±8
Ferro Fundido Nodular	Austenit. por 1h a 860°C Temperado em óleo *Duplo revenido a 370°C Trat. sub-zero 2h no $N_2(liq.)$	Martensita revenida + grafita nodular	507 ±3
Ferro Fundido Alto Cromo	Recozimento por 8h a 700°C	Perlita + carbonetos M_7C_3	470±20
Ferro Fundido Multicomponente	Austenit. por 40 min a 1000°C Temperado ao ar [A] Duplo revenido a 550°C [B] Duplo revenido a 600°C	Martensita revenida + carbonetos (MC e M_2C) + carbonetos secundários precipitados	[A] 553±5 [B] 706±9

Duplo revenido: *90 min + 60 min / [A] 180 min + 180 min / [B] 240 min + 180 min

Fonte: Adaptado de (PINTAUDE, G.*et al.*, 2009)

Pintaude *et al.* (2009) distinguiu os mecanismos de desgaste pelos danos causados nas superfícies ensaiadas, pelas formas dos detritos gerados e pela degradação das partículas abrasivas. Um resumo destas observações é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 Resumo das observações de superfície após testes de desgaste abrasivo (pino-sob-disco), para cada regime de abrasão.

Modo de abrasão	Degradação do abrasivo	Foma do detrito	Mecanismo de desgaste
Severo	Abrasivos não trincam	Lascas de micro-corte	(A) Corte da matriz ou carboneto (B)Trincamento de carbonetos
Moderado	Fragmentação do abrasivo	<i>Flakes</i> deformados	(A) Formação de uma camada fina, deformada até a ruptura; (B) Indentação de partículas abrasivas nas superfícies, deixando pequenos orifícios

Fonte: PINTAUDE, G., *et al.*, 2009)

3.4.2 Resultados de desgaste dos Ferros Fundidos Brancos resistentes à Abrasão

Esta subseção concentra-se em apresentar resultados levantados da literatura para diferentes composições de FFRA em diferentes tipos de ensaios de desgaste laboratoriais. As Tabelas 7 e 8 apresentam as algumas composições de FFRA coletados da literatura.

Tabela 7 Composições químicas dos FFRA - Ensaios de desgaste - Parte I

C	Cr	Mo	W	Nb	V	Co	B	Fe	Ref.	Figura
2,98	9,95	5,14	4,87	-	0,01	-	-	Bal	Matsubara (2001)	25
3,04	0,04	5,21	4,84	-	10,21	-	Bal			
3,57	17,54	0,01	0,02	-	3,14	-	Bal			
4	25	-	-	-	-	-	-	Bal	Chung (2013)	26
3	25	-	-	-	-	-	-	Bal		
3,75	25	6	-	-	-	-	-	Bal		
3,5	25	10,5	-	-	-	-	-	Bal		
3,0	25	13	-	-	-	-	-	Bal		
2,5	25	16	-	-	-	-	-	Bal		
3,75	25	-	-	-	1,5	-	-	Bal		
3,5	25	-	-	-	2	-	-	Bal		
3,0	25	-	-	-	4,5	-	-	Bal		
2,5	25	-	-	-	8	-	-	Bal		
3,75	25	-	-	2	-	-	-	Bal		
3,5	25	-	-	4	-	-	-	Bal		
3,0	25	-	-	7,5	-	-	-	Bal		
2,5	25	-	-	12	-	-	-	Bal		
3,75	25	-	-	-	-	-	2	Bal		
3,5	25	-	-	-	-	-	4	Bal		
3,0	25	-	-	-	-	-	10	Bal		
2,5	25	-	-	-	-	-	13	Bal		

Fonte: Autor

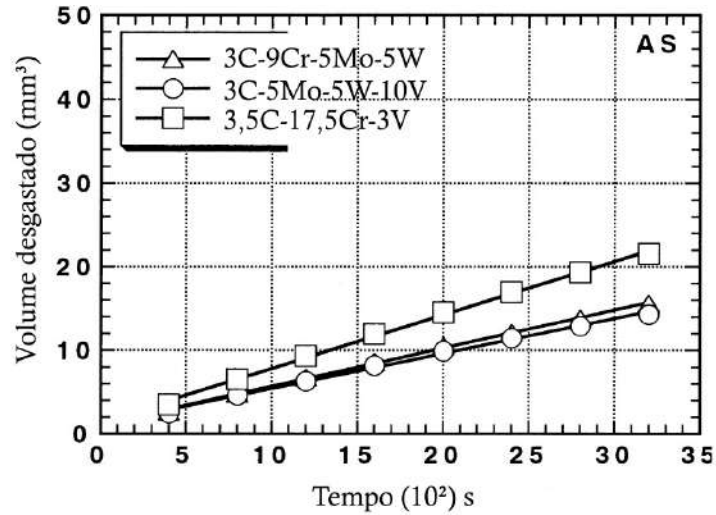
Tabela 8 Composições químicas dos FFRA - Ensaio de desgaste - Parte II

C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	V	Co	Ti	Fe	Ref	Fig.
3,09	0,77	-	26,5	-	-	-	-	-	-	Bal		
2,92	12,9	-	-	-	-	-	11,9	-	-	Bal		
2,99	0,60	7,96	17,7	-	-	-	12,2	-	-	Bal	Kusumoto	
2,08	0,68	-	4,80	5,31	4,80	-	5,36	-	-	Bal	(2017)	27
2,11	0,62	-	4,84	5,35	4,94	-	5,51	5,51	-	Bal		
1,92	0,61	-	5,31	5,72	5,17	3,41	-	-	-	Bal		
1,90	0,63	-	5,23	5,35	4,86	3,14	-	5,58	-	Bal		
1,87	-	-	4,82	4,44	5,72	5,19	-	-	-	Bal		
1,89	-	3,07	4,65	4,28	5,46	5,06	-	-	-	Bal	Kusumoto	
1,76	-	5,08	4,55	4,16	5,25	5,04	-	-	-	Bal	(2019)	28
1,90	-	-	5,23	5,35	4,86	3,14	-	5,38	-	Bal		
1,82	-	3,43	5,32	4,27	5,51	4,60	-	4,62	-	Bal		
1,73	-	5,03	5,03	5,15	5,24	4,51	-	4,57	-	Bal		
3,82	0,48	5,68	6	0,01	-	-	-	-	-	Bal		
3,03	0,59	5,84	6,84	0,03	-	-	-	-	-	Bal		
3,02	0,57	5,44	8,64	0,02	-	-	-	-	-	Bal	Maziar	
2,96	0,53	3,93	9,97	0,16	-	-	-	-	-	Bal	(2022)	29
2,98	0,74	0,26	15,89	1,69	-	-	-	-	-	Bal		
2,96	0,69	0,17	17,60	1,52	-	-	-	-	-	Bal		
3,70	1,07	0,94	22,02	0,97	-	-	-	-	-	Bal		
2,81	0,80	1,12	23,60	0,04	-	-	-	-	-	Bal		
2,86	-	-	15,75	0,15	-	-	-	-	-	Bal		
2,83	-	-	16,03	1,04	-	-	-	-	-	Bal		
2,71	-	-	16,05	3,07	-	-	-	-	-	Bal	Purba	
2,84	-	-	25,65	0,05	-	-	-	-	-	Bal	(2022)	30
2,79	-	-	25,81	0,96	-	-	-	-	-	Bal		
2,87	-	-	25,68	2,86	-	-	-	-	-	Bal		
2,91	-	-	17,01	2,84	2,61	-	2,85	2,71	-	Bal		
2,93	-	-	26,56	2,64	2,78	-	2,93	2,62	-	Bal		
2,94	-	1,10	16,89	0,98	-	-	-	-	-	Bal	Bedolla-J.	
2,89	-	0,99	16,96	1,06	-	1,95	2,02	-	1,84	Bal	(2015)	31

Fonte: Autor

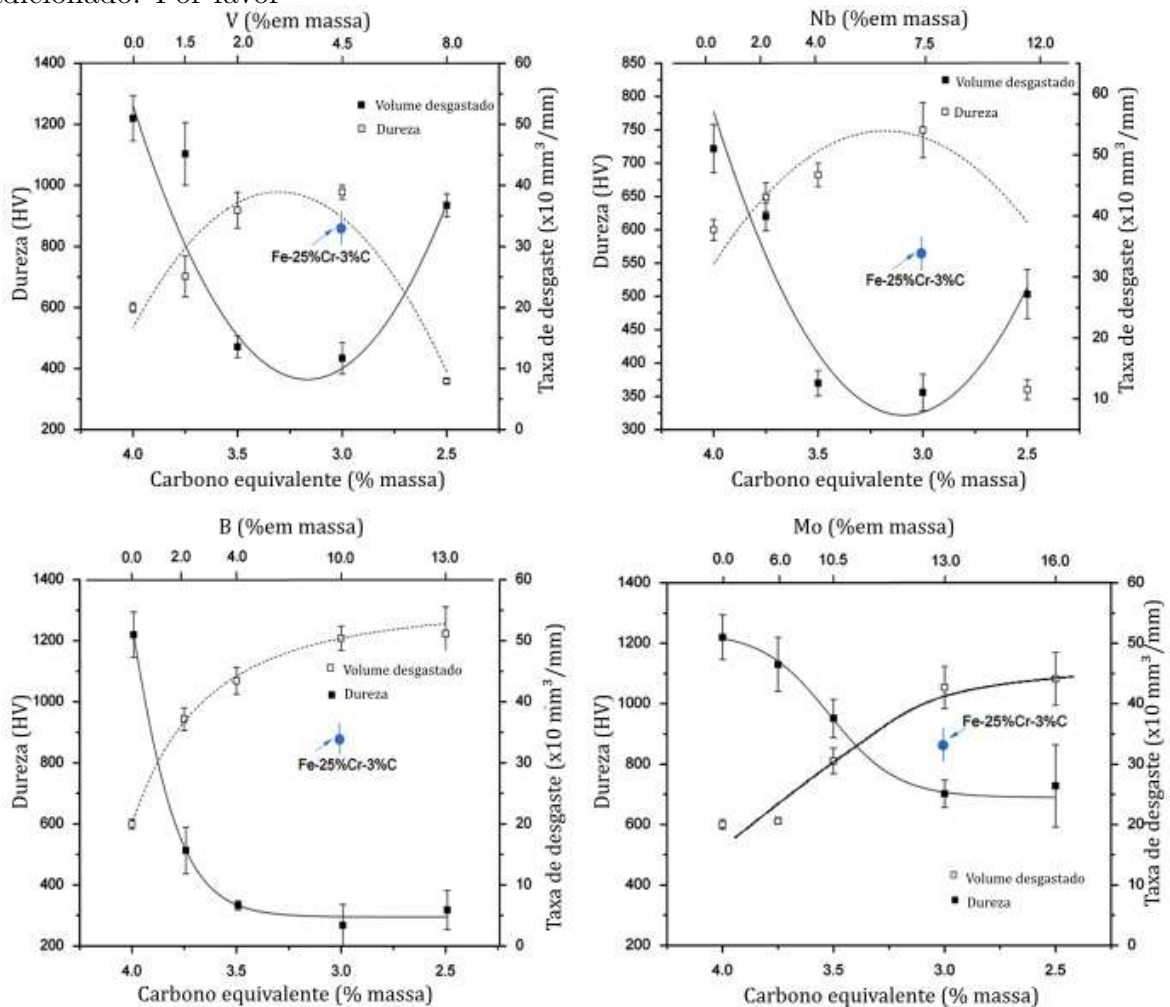
As Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31, apresentam os resultados de diferentes ensaios laboratoriais de resistência ao desgaste de diferentes composições de ferro fundidos resistentes a abrasão, evidenciando para diversas composições e combinações os efeitos das adições de diferentes ligantes ao sistema Fe-C e Fe-Cr-C na resistência ao desgaste.

Figura 25 Relação entre volume desgastado *vs* tempo - Amostras no estado bruto de fusão



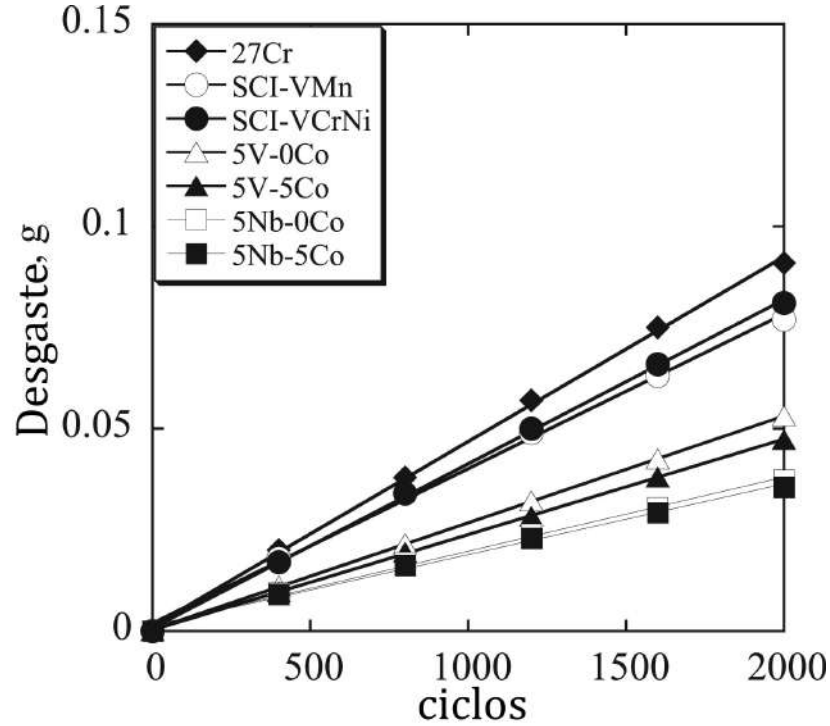
Fonte: MATSUBARA Y. *et al.*, 2001

Figura 26 Resultados do teste pino-sobre-disco para FFBAC modificados em função da concentração de carbono equivalente, e quantidade de elemento formador de carboneto adicionado. Por favor



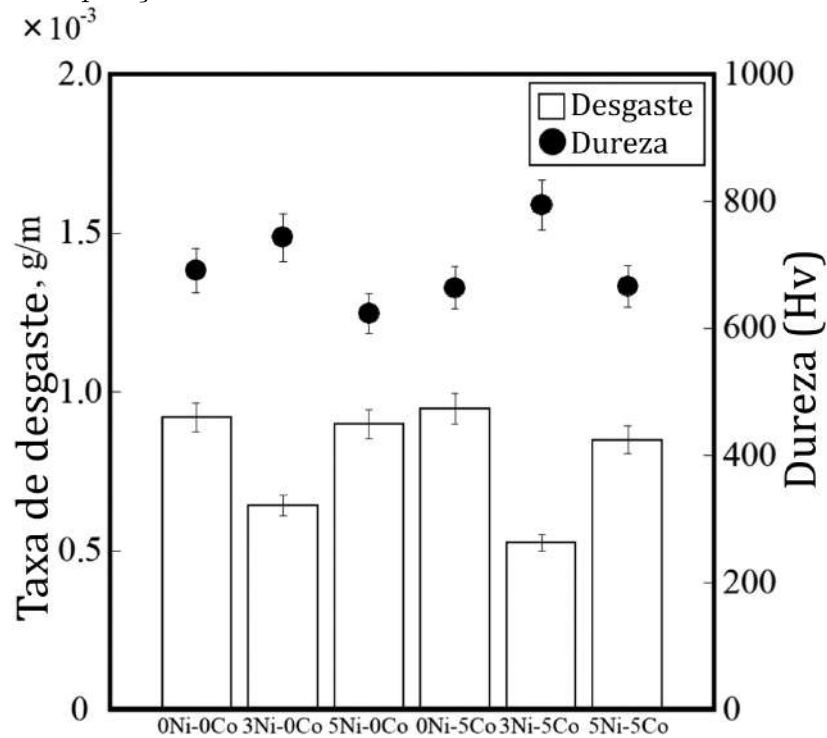
Fonte: CHUNG R.J. *et al.*, 2013

Figura 27 Relação entre Redução de massa [g] vs número de ciclos - Para diferentes composições de FFRA - Amostras tratada termicamente



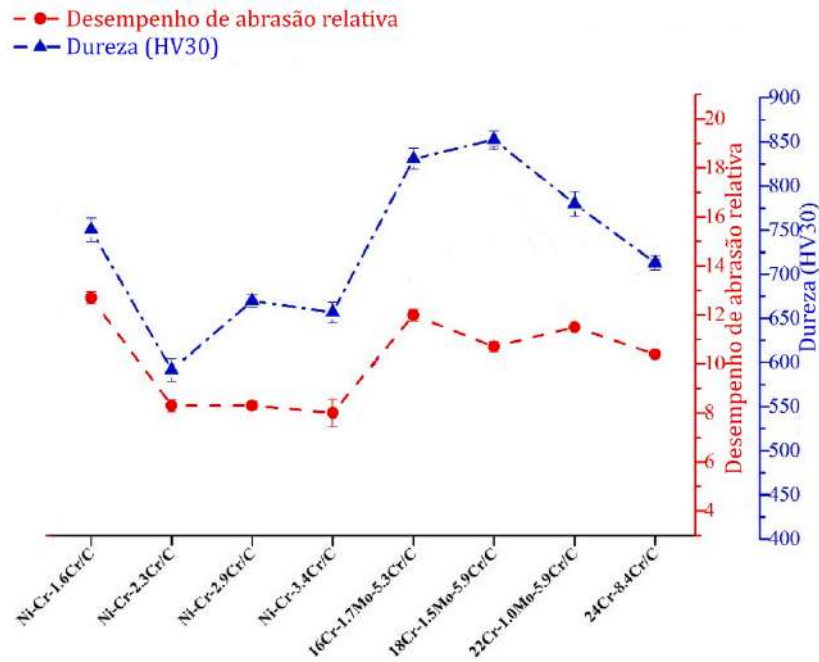
Fonte: KUSUMOTO K., *et al.* 2017

Figura 28 Resultado do teste de desgaste abrasivo da roda de borracha e dureza Vickers para diferentes composições de FFBMC



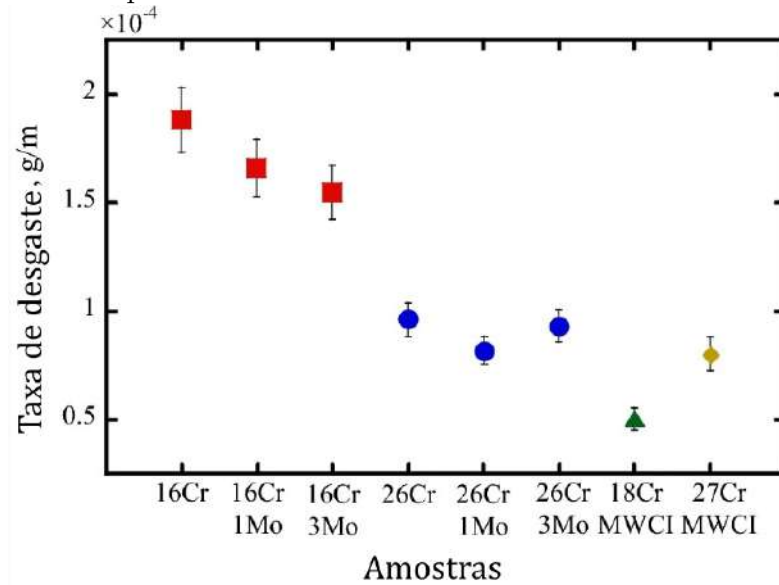
Fonte: KUSUMOTO K., *et al.* 2019

Figura 29 Desempenho de abrasão relativa de diferentes FFRA- Ensaio Areia/Roda de borracha (ASTM G65)



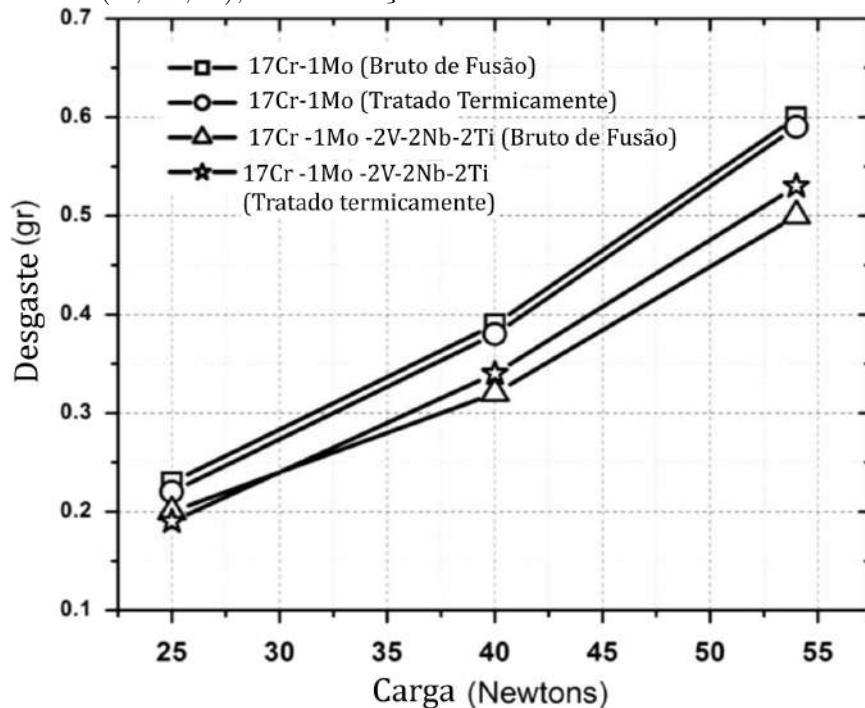
Fonte: MAZIAR J.S. (2022)

Figura 30 Taxa de desgaste abrasivo para diferentes FFRA - 196 N de carregamento - Ensaio abrasivo de 3-corpos



Fonte: PURBA R.H., 2022

Figura 31 Redução de massa *vs* Carga aplicada durante o teste de desgaste abrasivo em FFBAC e FFBAC-(V,Nb,Ti), nas condições bruta de fusão e tratado termicamente



Fonte: BEDOLLA-JACUINDE, A., 2015

3.5 Resistência ao desgaste de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia

Conforme já exposto na seção 3.3.3.2, Wang *et al.* (2011, 2013) aplicaram algumas das premissas básicas das Ligas de Alta Entropia de Yeh aos ferros fundidos brancos com alto teores de cromo, Fe-20Cr-5C e Fe-2.5C-27Cr-0.8Si, onde vários elementos formadores de carbonetos, como Ti, V, Mo e W foram adicionados simultaneamente. Esta abordagem promoveu a formação de vários novostipos de carbonetos e refinou significativamente a microestrutura das ligas. Por esses motivos, os novos ferros fundidos produzidos apresentaram melhores desempenho frente ao desgaste. (WANG, *et al.*, 2011, 2013)

Em ambos trabalhos de Wang *et al.* (2011, 2013) os testes/ensaios de desgaste por deslizamento foram realizados em um tribômetro pino sobre disco, a velocidade de deslizamento de 0,5 cm/s sob uma carga normal de 10 N para 10.000 rotações e o pino era uma esfera de nitreto de silício com seu diâmetro igual a 6 mm. (WANG, *et al.*, 2011, 2013)

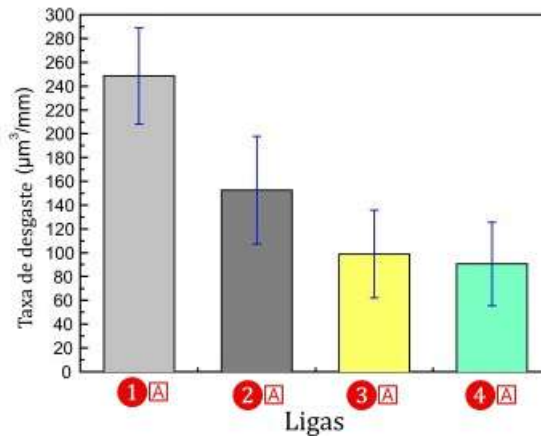
A Tabela 9 apresenta as composição química dos Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia produzidos por Wang *et al.* (2011, 2013). As Figuras 32 e 33 apresentam os resultados dos ensaios de desgaste realizados.

Tabela 9 Composição química de FFBAE resistentes ao desgaste

	Cr	C	Si	Ti	V	Mo	W	Nb	B	Fe	Figura
1A	20	5	-	-	-	-	-	-	-	Bal	
2A	20	5	-	1,99	2,12	4	7,64	-	-	Bal	32
3A	20	5	-	3,29	3,49	659	12,6	-	-	Bal	
4A	20	5	-	3,57	3,8	7,15	13,7	-	-	Bal	
1B	27	2,5	0,8	-	-	-	-	-	-	Bal	
2B	27	2,5	0,8	-	6	-	-	-	1	Bal	
3B	27	2,5	0,8	-	-	-	-	2	1	Bal	33
4B	27	2,5	0,8	-	-	-	10	-	1	Bal	
5B	27	2,5	0,8	-	2	-	3,3	0,67	1	Bal	

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2011, 2013)

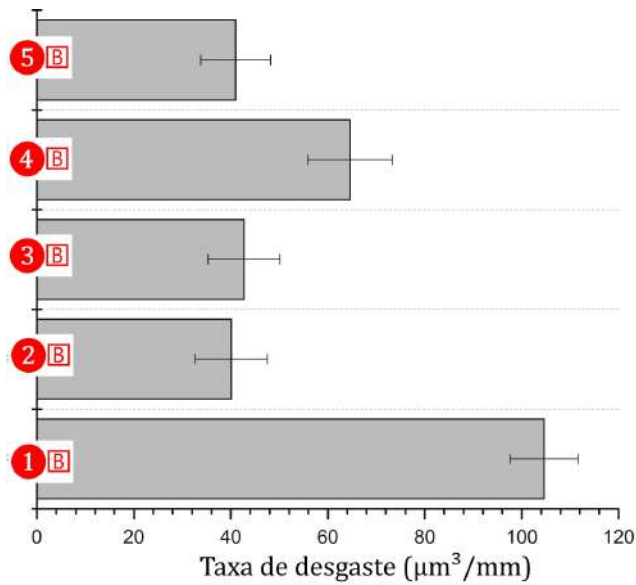
Figura 32 Taxas de desgaste dos FFBAE (2A, 3A, 4A) e Fe-20Cr-5C (1A) - Ensaio pino-sob-disco



Fonte: WANG, 2011

Como representado na Figura 32, os Ferros Fundidos de Alta Entropia com adição de Ti, V, Mo e W exibiram uma resistência ao desgaste consideravelmente maior. No caso presente, quanto maior a quantidade de elementos adicionados, menor é a taxa de desgaste. A taxa de desgaste da liga 2A corresponde a 60% da taxa de desgaste da liga de base (1A), e a taxa de desgaste da liga 4A corresponde a 40% da taxa de desgaste da liga de base (1A), o que equivale a um aumento da resistência ao desgaste em 2,5 vezes. (WANG, *et al.*, 2011)

Figura 33 Taxas de desgaste dos FFBAE (2A, 3A, 4A) e Fe-27Cr-2,5C0,8Si (1A) - Ensaio pino-sob-disco



Fonte: WANG, 2013

Como representado na Figura 33, todas as ligas modificadas demonstraram taxas de desgaste menores que a sua liga base (1B). As ligas 2B, 3B e 5B mostram resistências ao desgaste semelhantes, que são cerca de 2,5 vezes superiores a resistência ao desgaste da liga 1B. (WANG, *et al.*, 2013)

WANG, *et al.*, (2011, 2013) investigou também as áreas de superfície desgastadas após os ensaios através de microscopia eletrônica de varredura. As áreas desgastadas são relativamente planas com ranhuras/trilhas rasas, que foram causadas por sulcos com deformação plástica. (WANG, *et al.*, 2011, 2013)

A estratégia para obtenção de Ferros Fundidos de Alta Entropia utilizado por Nagase *et al.* (2019) foi diferente da utilizada por Wang, a abordagem de Nagase partiu da adição/incorporação de carbono a uma liga de alta entropia de Cantor (FeCoCrMnNi). Entre as composições proposta por Nagase a liga $\text{Fe}_3\text{CoCrMnNiC}_{0,8}$ apresenta similaridade com composições derivadas de um FFBAE, sistema Fe-Cr-C, apresentando a formação de matriz metálica CFC e carboneto M_7C_3 rico em cromo. Contudo Nagase *et al.* não investigou o desempenho frente ao desgaste das ligas produzidas. (NAGASE *et al.*, 2019).

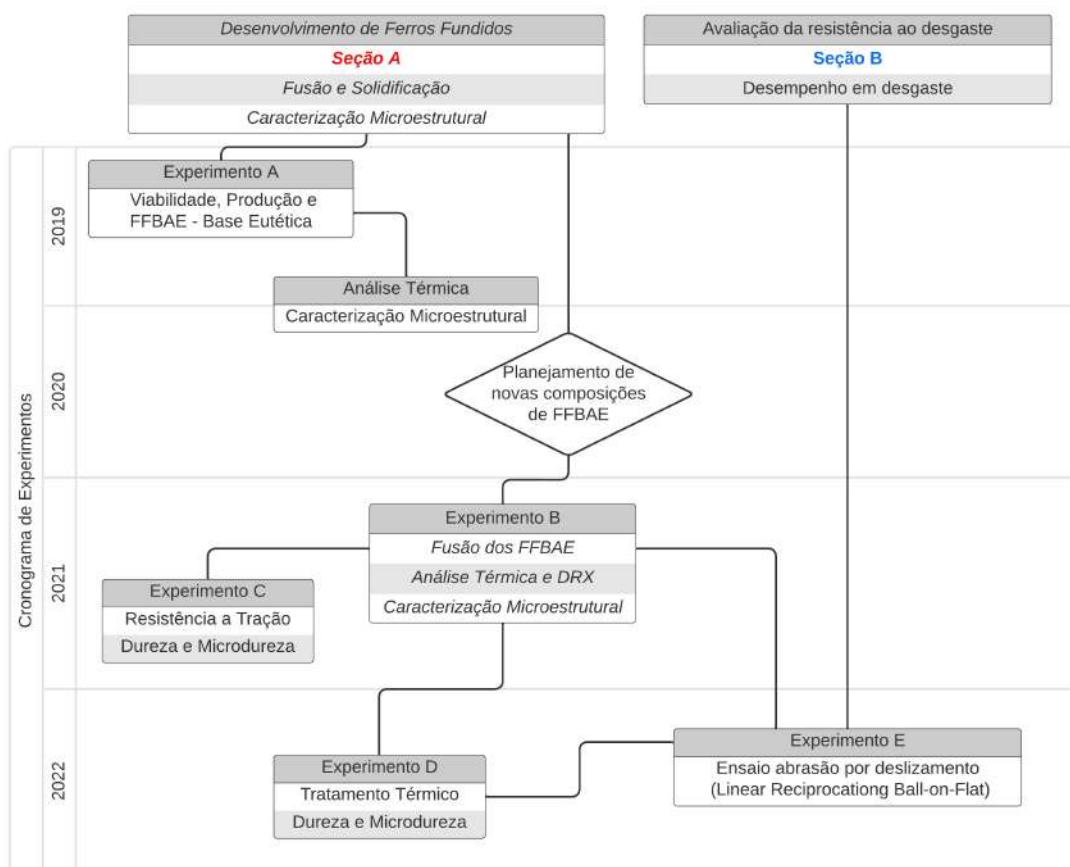
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados e as metodologias aplicadas neste trabalho. Os experimentos foram separados em duas seções:

1. Desenvolvimento de Ferros Fundidos Brancos de Alta Entropia
2. Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento.

A primeira seção consiste na elaboração, fusão e caracterização dos Ferros Fundidos Brancos, com composições químicas inéditas, respeitando as condições de contorno das Ligas de Alta Entropia. A segunda seção de experimentos consiste em estudar o comportamento das ligas desenvolvidas frente ao desgaste deslizamento. A metodologia experimental a ser adotada para o desenvolvimento de cada uma das seções está apresentada no fluxograma da Figura 34:

Figura 34 Fluxograma da metodologia experimental



Fonte: Autor

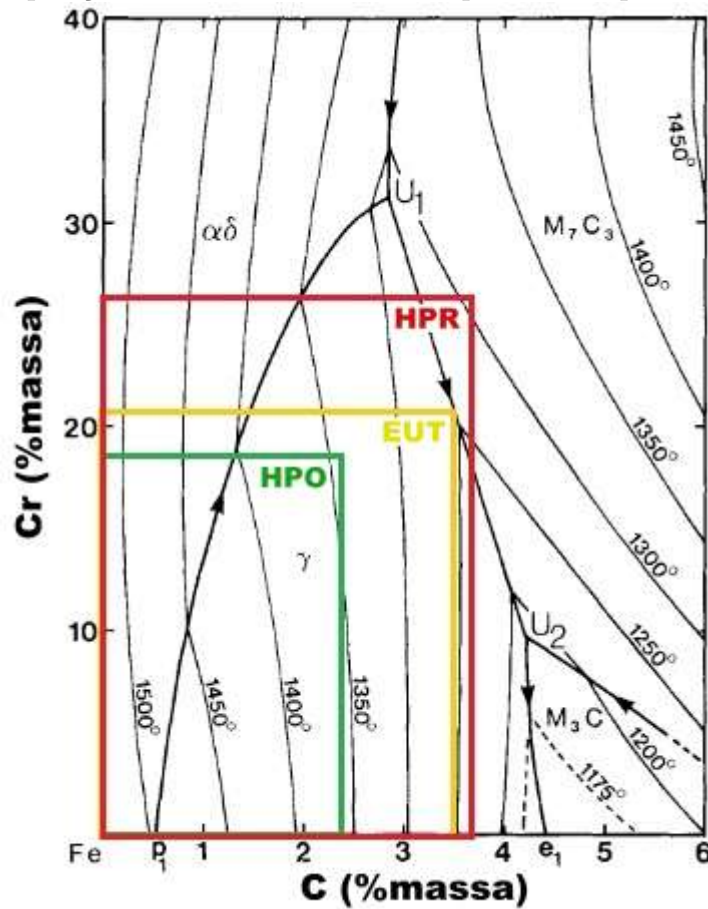
4.1 Desenvolvimento de Ferros Fundidos Brancos de Alta Entropia

Para obtenção de composições químicas inéditas que atendam as condições de contorno utilizadas para elaboração do FFBAE, foram utilizados como ligas base três classes distintas de FFBAE, baseadas no sistema Fe-Cr-C, e descritas e codificadas na Tabela 10 e representadas no diagrama de superfície-*liquidus* metaestável do sistema Fe-Cr-C de Thorpe e Chicco (1985) na Figura 35.

Tabela 10 Classes de FFBAE utilizadas para obtenção dos FFBAE

	Fe	Cr	C	Experimento	Realização	Quantidade.	Código.
Eutética	75,5	21	3,5	A	2019, LAFUN	1	EUT
Hipoeutética	78,6	19	2,4	B	2021, L-KIT	12	HPO_---
Hipereutética	69,3	27	3,7	B	2021, L-KIT	8	HPR_---

Figura 35 Diagrama de superfície-*liquidus* metaestável do diagrama Fe-Cr-C com as indicações das composições básicas utilizadas no experimentos para obtenção dos FFBAE



Fonte: Autor

4.1.1 EXPERIMENTO A - Produção e Caracterização do FFBAE: Base eutética

Para estudo de viabilidade de produção do FFBAE foram adicionados os seguintes elementos: Mo, Mn, V, Nb e Co, composição nominal do FFBAE de base eutética é descrito na Tabela 11. O FFBAE desenvolvido neste experimento teve suas etapas de fusão, refino, vazamento e solidificação em atmosfera aberta ao ar, fundidos em um forno de indução convencional, no Laboratório de Fundição da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS - Brasil.

Tabela 11 Composição nominal de FFBAE de base eutética

	C	Cr	Mn	Si	V	Mo	Co	Nb	Fe	Smix
EUT	3,5	21	5	0,8	5	10	2	1	Bal	-1,56 R

Fonte: Autor

Após fusão completa da carga metálica base de FFBAE hipoeutético adicionou-se Fe-Cr e C, para obtenção da composição eutética e depois adicionou-se Fe-Mn, Fe-V, Fe-Nb e Co ao metal líquido para a composição final, após a dissolução dos ligantes o metal líquido foi superaquecido para remoção da escória, e vazados em moldes de areia.

A identificação das fases precipitadas durante a solidificação foi realizada através da análise de Difração de Raios X (DRX). As microestruturas das liga foram examinadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises MEV foi realizada utilizando diferentes técnicas, como Imagens de Elétrons Secundários (SEI), mapeamento composição química por EDS, mapeamento de Difração de Elétrons Retro-espalhados (EBSD) e Imagens Elétrons Retro-espalhados (BSE) e análises de composição química individual dos carbonetos e matriz metálica.

Para estudar a sequência de solidificação do FFBAE, levantou-se as curvas de resfriamento resultado da solidificação de aproximadamente 350g de FFBAE líquido vazado a temperaturas superiores a 1350°C em um copo de análise térmica, produzido em areia *shell molding* instrumentado com termopar Tipo-K. Desta maneira a massa de metal líquido teve seus resfriamentos monitorados para revelar as temperaturas das reações ocorridas durante a solidificação.

4.1.2 Planejamento das novas composições de Ferros Fundidos Brancos de Alta Entropia

Uma vez que mostrou-se possível a produção dos FFBAE, para o melhor entendimento dos fenômenos ocorridos durante a solidificação e influência dos elementos de

liga adicionados, as novas composições, a serem produzidas no EXPERIMENTO B, não foram pensadas para sua produção em etapa única, como descrita no procedimento do EXPERIMENTO A. Para alcançar a composição química final dos FFBAE, dois grupos foram considerados para obtenção dos FFBAE, o primeiro à base de FFBAE - Hipoeutético (HPO) e o segundo à base FFBAE - Hipereutético (HPR) para avaliar adições de Vanádio, Molibdênio e Níquel.

- **Ferro Fundido Branco de Alta Entropia - Base hipoeutética (HPO)**

Para atingir a composição final do Ferro Fundido Branco de Alta Entropia, utilizou-se uma matriz de delineamento de experimentos (DOE) de experimento fatorial completo de dois níveis e três fatores como condições de contorno para modelagem das composições do novo ferro fundido branco hipoeutético Fe-Cr-Mo-V-Ni-C de alta entropia. Para este tipo de delineamento se faz necessário a escolha dos fatores de interesse.

Os teores de V, Mo e Ni foram escolhidos como fatores de estudo e cada fator foi executado em dois níveis distintos: baixa liga (-1) e alta liga (+1). Os valores de nominais máximos do %massa de cada elemento de liga adicionado foram escolhidos de maneira que a premissa básica 5% atômico dos conceitos de LAE fossem atendidos, limitando desta forma os valores de 5%V (%massa) e 10%Mo (%massa). A %massa de adição de Ni foi um pouco maior que os 5% atômico mínimos para que fosse alcançada as condições finais de LAE ($\Delta S_{mix} \geq -1,5 R$) com maior margem de segurança. O delineamento foi realizado para avaliar a influência da adição dos elementos de liga no comportamento de solidificação do FFBAE de base hipoeutética. As variáveis de respostas analisadas foram as seguintes: Temperatura Liquidus ($T_{liquidus}$), Temperatura reação eutética $\gamma+M_7C_3$ ($T_{M7C3-eutética}$), Temperatura Solidus ($T_{solidus}$) e o intervalo de solidificação (ΔT_{sol}).

A composição nominal das ligas para a matriz de delineamento de experimento (Matriz 1) estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12 Composição nominal (% massa) das ligas: Base Hipoeutéticas (HPO)

Ligas V-Mo-Ni	*N _V	*N _{Mo}	*N _{Ni}	C	Cr	Mn	Si	V	Mo	Ni	Fe	ΔS_{mix}
HPO 0-0-0	-1	-1	-1	2,3	19	1,5	1	0	0	0	Bal	-0,94 R
HPO 5-0-0	+1	-1	-1	2,3	19	1,5	1	5	0	0	Bal	-1,12 R
HPO 0-10-0	-1	+1	-1	2,3	19	1,5	1	0	10	0	Bal	-1,14 R
HPO 5-10-0	+1	+1	-1	2,3	19	1,5	1	5	10	0	Bal	-1,32 R
HPO 0-0-9	-1	-1	+1	2,3	19	1,5	1	0	0	9	Bal	-1,19 R
HPO 5-0-9	+1	-1	+1	2,3	19	1,5	1	5	0	9	Bal	-1,35 R
HPO 0-10-9	-1	+1	+1	2,3	19	1,5	1	0	10	9	Bal	-1,39 R
HPO 5-10-9	+1	+1	+1	2,3	19	1,5	1	5	10	9	Bal	-1,55 R

*N_{V/Mo/Ni}: níveis distintos de baixa liga (-1) e alta liga (+1).

Fonte: Autor

O delineamento experimental baseado em experimentos fatoriais completos foi escolhido para facilitar a determinação do efeito principal de cada uma das adições como também verificar a possibilidade de interação entre as adições.

Com o objetivo de fornecer mais informações sobre as regiões mais carregadas em elementos de liga foi acrescentado novas composições ao delineamento original, totalizando uma modelagem com 12 composições, as composições extras estão descritas na Tabela 13 e a representação geométrica do delineamento de experimento com o conjunto total de composições é representado na Figura 36.

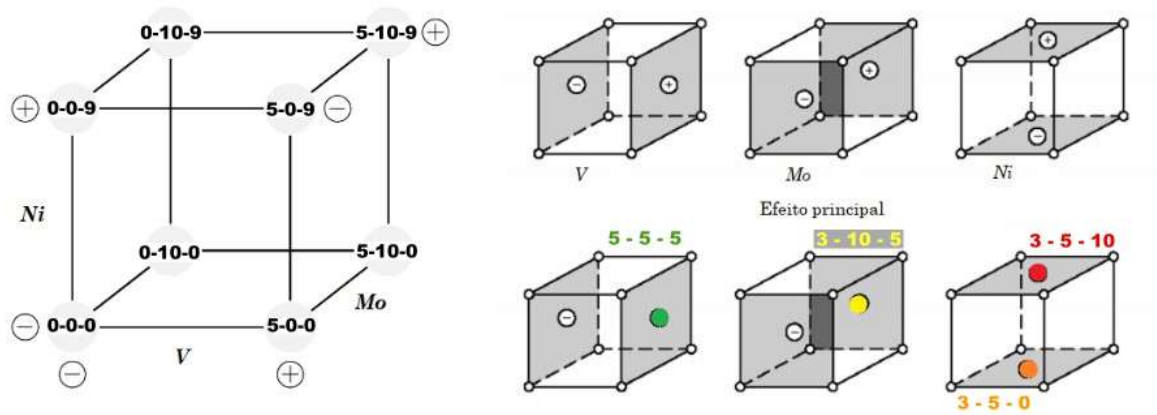
Tabela 13 Composição nominal (% massa) das ligas HPO - Composições extras

Ligas V-Mo-Ni	*N _V	*N _{Mo}	*N _{Ni}	C	Cr	Mn	Si	V	Mo	Ni	Fe	ΔS_{mix}
HPO 5-5-5	1	0	0	2,3	19	1,5	1	5	5	5	Bal	-1,39 R
HPO 3-10-5	0	1	0	2,3	19	1,5	1	3	10	5	Bal	-1,42 R
HPO 3-5-0	0	0	-1	2,3	19	1,5	1	3	5	0	Bal	-1,18 R
HPO 3-5-9	0	0	1	2,3	19	1,5	1	3	5	9	Bal	-1,42 R

*N_{V/Mo/Ni}: níveis distintos de baixa liga (-1), parcialmente ligado (0), e alta liga (+1).

Fonte: Autor

Figura 36 Composições Hipoeutéticas: Representação geométrica e ilustração geométrica dos efeitos a partir dos pontos experimentais do delineamento.



Fonte: Autor

As composições extras HPO 5-5-5, HPO 3-10-5, HPO 3-5-0 e HPO 3-5-10, não somente trazem maiores informações para a Matriz 1, como são os pontos centrais das matrizes de 2² presentes no planejamento de experimento fatorial 2³, possibilitando uma análise de 4 matrizes de delineamento 2² com ponto central.

• Ferro Fundido Branco de Alta Entropia - Base hipereutética (HPR)

Para atingir a composição final do Ferro Fundido Branco de Alta Entropia, a partir da base Hipereutética do sistema Fe-Cr-C, utilizou-se uma abordagem combinada de duas matrizes de delineamento de experimentos (DOE) de experimento fatorial completo de dois níveis e dois fatores, como condições de contorno para modelagem das composições do novo ferro fundido branco hipoeutético Fe-Cr-Mo-V-Ni-C de alta entropia. Para este tipo de delineamento se faz necessário a escolha dos fatores de interesse.

Para o sistema hipereutético, os teores de V, Mo foram escolhidos como fatores de estudo e cada fator foi executado em dois níveis distintos: baixa liga (-1) e alta liga (+1). O delineamento foi realizado para avaliar a influência da adição dos elementos formadores de carbonetos no comportamento de solidificação do FFBAE de base hipereutética. As variáveis de respostas analisadas foram os seguintes: Temperatura *Liquidus* ($T_{liquidus}$), Temperatura reação eutética $\gamma+M_7C_3$ ($T_{M_7C_3-eutética}$), Temperatura *Solidus* ($T_{solidus}$) e o intervalo de solidificação.

A composição nominal das ligas para a matriz de delineamento de experimento estão resumidas na Tabela 14. O delineamento experimental baseado em experimentos

fatoriais completos foi escolhido para facilitar a determinação do efeito principal de cada uma das adições como também verificar a possibilidade de interação entre as adições.

Tabela 14 Composição nominal (% massa) das ligas: Base Hipereutéticas (HPR)

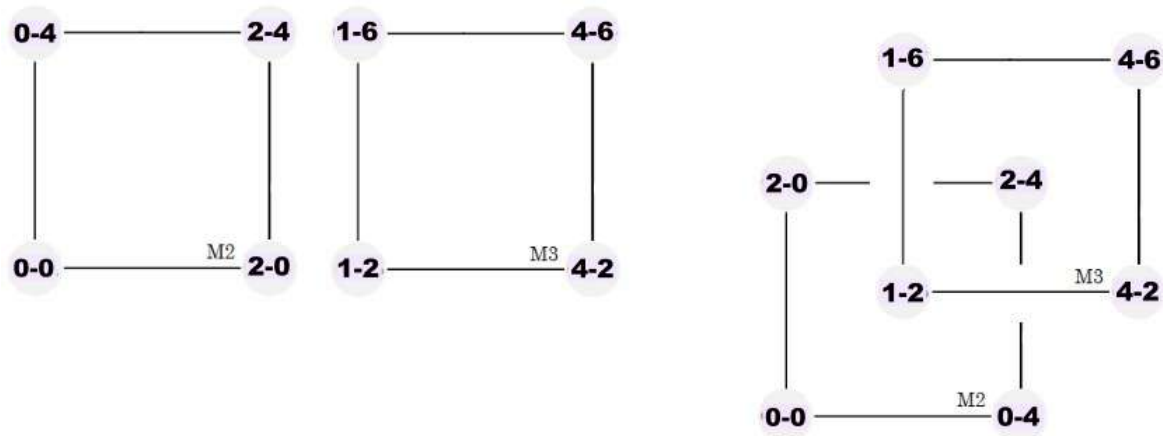
Ligas V-Mo	Matriz	*N _V	*N _{Mo}	C	Cr	Mn	Si	V	Mo	Ni	Fe	ΔS _{mix}
HPR 0 - 0	2	-1	-1	3,7	27	2	2	0	0	6	Bal	-1,30 R
HPR 2 - 0	2	+1	-1	3,7	27	2	2	2	0	6	Bal	-1,38 R
HPR 0 - 4	2	-1	+1	3,7	27	2	2	0	4	6	Bal	-1,39 R
HPR 2 - 4	2	+1	+1	3,7	27	2	2	2	4	6	Bal	-1,47 R
HPR 1 - 2	3	-1	-1	3,7	27	2	2	1	2	6	Bal	-1,40 R
HPR 4 - 2	3	+1	-1	3,7	27	2	2	4	2	6	Bal	-1,49 R
HPR 1 - 6	3	-1	+1	3,7	27	2	2	1	6	6	Bal	-1,48 R
HPR 4 - 6	3	+1	1	3,7	27	2	2	4	6	6	Bal	-1,56 R

*N_{V/Mo}: níveis distintos de baixa liga (-1), e alta liga (+1).

Fonte:Autor

As composições hipereutéticas foram escolhidas de maneira que, quando as duas matrizes de delineamento de experimentos (M2 e M3) visualizadas de maneira conjunta/sobreposta a liga HPR 1-2 é ponto central da matriz de delineamento M2, como a liga HPR 2 - 4 é ponto central da matriz de delineamento M3. O conjunto total de dados também representa metade das ligas necessárias para uma matriz de delineamento 4². A representação geométrica do delineamento de experimento das ligas hipereutéticas e sua sobreposição é representada na Figura 37.

Figura 37 Composições hipereutéticas: Representação geométrica e sobreposição das matrizes de delineamento de experimento M2 e M3



Fonte: Autor

4.1.3 EXPERIMENTO B - Fusão, Análise Térmica e Caracterização Microestrutural dos Ferros Fundido Brancos de Alta Entropia

A produção das novas composições foram realizadas em duas etapas em fornos de indução convencionais, com atmosfera aberta ao ar e diferentes capacidades de carga, descritas abaixo:

1. Produção das ligas HPO 0-0-0 e HPR 0-0: As respectivas ligas foram fundidas em um forno de indução com capacidade de 50 kg. As ligas foram vazadas em lingoteiras, após solidificação os lingotes foram cortados em blocos de menor massa para uso posterior em um forno de menor capacidade para fazer as devidas correções de composição química das ligas.
2. As demais ligas dos conjuntos HPO e HPR, foram fundidas em um forno de indução com capacidade de 4 kg. As ligas foram preparadas com adições de C, Ni, V e Mo à liga base, usando Ni puro, C puro, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-V e Fe-Mo como matérias-primas.

Após a dissolução das ferro-ligas adicionadas, o banho líquido foi subsequentemente aquecido até 1400 °C e para a remoção de qualquer escória sobrenadante. As liga foi vazada a 1400 °C em copos de areia de análise térmica instrumentado com termopar Tipo-K, para obtenção das sequência de fases formadas durante a solidificação pela análise da curva de resfriamento, o restante do metal líquido foi vazado em um bloco de cobre para rápida solidificação e em moldes em areia.

A identificação das fases precipitadas durante a solidificação foi realizada através da análise de Difração de Raios X (DRX). As microestruturas das liga foram examinadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises MEV foi realizada utilizando diferentes técnicas, como Imagens de Elétrons Secundários (SEI), mapeamento composição química por espectroscopia de raios X por dispersão de energia, e Imagens Elétrons Retro-espalhados (BSE) e análises de composição química individual dos carbonetos e matriz metálica.

4.1.4 EXPERIMENTO C - Propriedades Mecânicas

Para uma rápida análise de propriedades mecânicas das ligas produzidas foram realizados os seguintes ensaios:

- Dureza Rockwell C das ligas do conjunto HPO e HPR
- Microdureza Vickers da austenita primária nas ligas do conjunto Hipoeutético (HPO), solidificadas em molde de areia
- Ensaio de resistência a tração das ligas HPO 0-0-0, HPO 5-10-9, HPO 5-5-5, HPO 3-10-5, HPO 3-5-9, HPR 0-0, HPR 1-6, HPR 4-2 e HPR 4-6.

A resposta mecânica das ligas HPO 0-0-0, HPO 5-10-9, HPO 5-5-5, HPO 3-10-5, HPO 3-5-9, HPR 0-0, HPR 1-6, HPR 4-2 e HPR 4-6 foram examinadas em ensaios de tração à temperatura ambiente em ensaio não padronizados. Durante o ensaio uma taxa de deformação constante de $6,4 \times 10^{-3} / s^{-1}$ foi aplicada usando uma máquina Zwick Roell AllroundLine Z10 equipada com uma célula de carga de 10 kN e um corpo de prova dedicado⁴. O extensômetro laser tipo speckle de alta precisão (classe 0,5) laserXtens HP1-15 combinado com câmeras ópticas foi aplicado para medições de deformação sem contato. O limite de resistência à tração (UTS) e alongamento de tração foram extraídos automaticamente das curvas registradas por software dedicado (ZwickRoell testXpert II).

4.1.5 EXPERIMENTO D - Tratamento Térmico

Dentre as 20 composições produzidas, as ligas HPO 0-0-0, HPO 5-10-9, HPO 5-5-5, HPO 3-10-5, HPO 3-5-9, HPR 0-0, HPR 1-6, HPR 4-2 e HPR 4-6 foram selecionadas para dar continuidade aos ensaios de desgaste. Estas composições foram escolhidas devido suas composições apresentarem de maior ΔS_{mix} de cada grupo. Nas etapas de desgaste avaliou-se também a influência do tratamento térmico de desestabilização da austenita, normalmente realizado em FFBAC.

Vale lembrar que ferros fundidos brancos com alto cromo, comerciais, são ligas contendo entre 11-30%Cr e 1,8-3,6%C, podendo ser comum encontrar alguns elementos de liga como molibdênio, manganês, cobre e níquel. A microestrutura típica no estado

⁴A configuração experimental aplicada é apresentada no Apêndice H

bruto de fusão dessas ligas consiste em carbonetos primários e/ou eutéticos (M_7C_3) em uma matriz austenítica metaestável.

De acordo com Laird, G. (1993, 1996) tanto os carbonetos quanto a matriz contribuem para a resistência ao desgaste. Os carbonetos eutéticos uma vez solidificados, apresentam morfologia relativamente imune a uma modificação subsequente por tratamento térmico. Entretanto a estrutura austenítica metaestável, é tratável termicamente para a obtenção de pequenos carbonetos secundários precipitados em uma matriz que é uma mistura de martensita e austenita retida.

Segundo Tabrett (1996), o tratamento térmico comumente aplicado para o reforço máximo é denominado desestabilização, que consiste em aquecer a liga em temperaturas entre 800-1100 °C, manter nessa faixa de temperatura por algumas horas, seguido de uma têmpera ao ar em temperatura ambiente. Durante o encharcamento, o carbono e o cromo da matriz reagem para formar pequenas partículas de carboneto distribuídas. A nova matriz desprovida de cromo e particularmente de carbono se transforma prontamente em martensita durante o resfriamento subsequente.

Metade das amostras escolhidas para os ensaios de desgaste abrasivo foram tratadas termicamente em vácuo, para a desestabilização a uma temperatura de 950°C por 5 horas em forno tubular.

4.2 Avaliação da resistência ao desgaste

A avaliação de resistência frente ao desgaste do conjunto de ligas selecionadas entre as desenvolvidas de FFBAE (Tabela 15) foi realizada através de ensaios padronizados pela normativa ASTM G133-05.

Tabela 15 Amostras selecionadas para tratamento térmico e ensaios de desgaste

Ligas	C	Cr	Mn	Si	V	Mo	Ni	Fe	Smix
HPO 0-0-0	2,3	19	1,5	1	0	0	0	Bal	-0,94 R
HPO 5-5-5	2,3	19	1,5	1	5	5	5	Bal	-1,39 R
HPO 3-10-5	2,3	19	1,5	1	3	10	5	Bal	-1,42 R
HPO 3-5-9	2,3	19	1,5	1	3	5	9	Bal	-1,42 R
HPO 5-10-9	2,3	19	1,5	1	5	10	9	Bal	-1,55 R
HPR 0-0	3,7	27	2	2	0	0	6	Bal	-1,30 R
HPR 4-2	3,7	27	2	2	4	2	6	Bal	-1,49 R
HPR 1-6	3,7	27	2	2	1	6	6	Bal	-1,48 R
HPR 4-6	3,7	27	2	2	4	6	6	Bal	-1,56 R

Fonte: Autor

O método descrito pelas normativas ASTM G133 permite determinar o desgaste por deslizamento de materiais cerâmicos, metálicos e/ou outros materiais resistentes ao desgaste usando configuração geométrica de ensaio, "esfera-sobre-plano", onde ocorre o movimento linear e recíproco da esfera (contra-corpo) sob o corpo do material de análise sob condições pré-determinadas de carregamento.

A direção do movimento relativo entre as superfícies deslizantes se inverte de maneira periódica, de modo que o deslizamento ocorre para frente e para trás e em linha reta. As principais respostas de interesse são os volumes de desgaste da esfera de contato e do materiais de amostra plana; no entanto, podem ser medidos também o coeficiente de atrito cinético (μ_C). Destaca-se que o método de teste abrange procedimentos de teste não lubrificados e lubrificados.

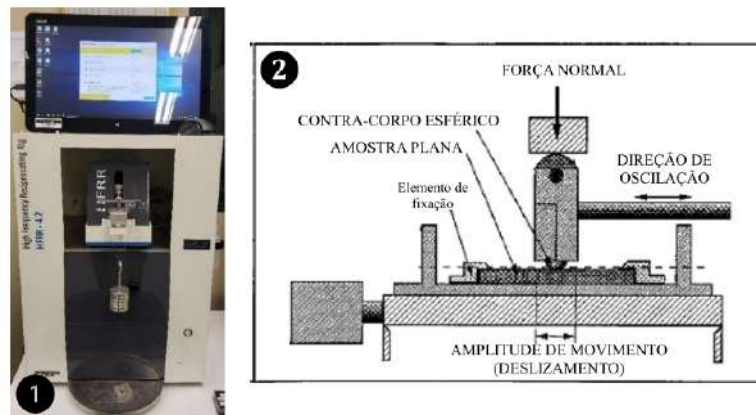
A Figura 38 apresenta de forma esquemática a configuração geométrica do ensaio. A Tabela 16 apresenta as condições de carregamento utilizadas e demais parâmetros utilizados nos testes. Os ensaios de desgaste por deslizamento a seco foram realizados no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Escola Politécnica da PUCRS, Porto Alegre, no equipamento de ensaios *High-Frequency Reciprocating Rig (Ducom, 4.2)*.

Tabela 16 Condições de carregamento e demais parâmetros utilizados para os testes de desgaste

Carga	Contra-Corpo	Deslocamento	Frequência	Amplitude	Rugosidade Superficial
2 N	Al ₂ O ₃	72 m	50 Hz	1 mm	0,3 μ m - 0,4 μ m
8 N					

Fonte: Autor

Figura 38 1) Equipamento utilizados para ensaios - 2) Representação esquemática do ensaio - ASTM G133



Fonte: Adaptado ASTM G133

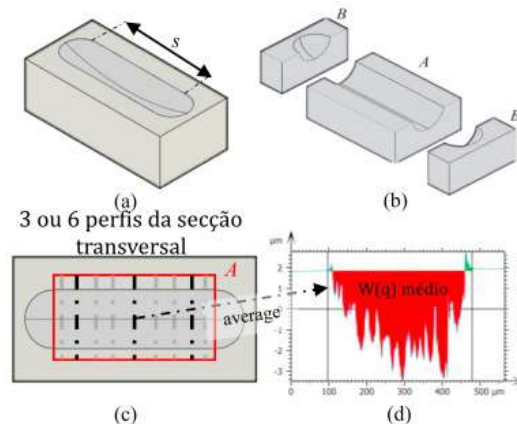
4.2.1 Determinação do volume desgastado: ASTM G133-05 e ASTM D7755-11

De acordo com a normativa ASTM G133-05, o volume da trilha de desgaste do corpo de prova plano é calculado multiplicando a área de desgaste da seção transversal média (W_{q-avg}) pelo curso de deslizamento (s), conforme equação abaixo:

$$W_{v-flat} = W_{q-avg} * s \dots\dots\dots(11)$$

O número de perfis para calcular a área de desgaste da seção transversal média depende da homogeneidade da trilha de desgaste. Caso a diferença entre os primeiros três perfis igualmente espaçados seja inferior a 25% (pista homogênea), isso é considerado suficiente. Se desvios maiores são obtidos devido à não homogeneidade da trilha de desgaste, seis perfis de seção transversal (W_q) são extraídos para calcular a área média desgastada (W_{q-avg}), conforme representado na Figura 39.

Figura 39 Esquema do cálculo do volume de desgaste do corpo de prova plano de acordo com a norma ASTM G133-05. (a) Representação de uma faixa de desgaste idealizada. (b) Segmentação da trilha de desgaste: (A) seção central e (B) áreas laterais arredondadas. (c) Identificação dos perfis de seção transversal (d) Representação de um único perfil de desgaste planimétrico transversal (W_q).

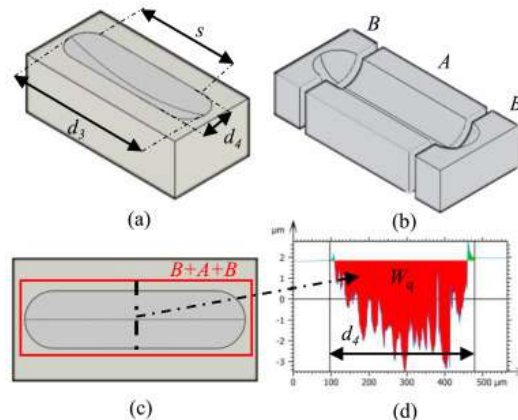


Fonte: Adaptado de AYERDI, J.J. (2021)

Este método omite as zonas arredondadas desgastadas (B na Fig. 39(b)) nas duas extremidades dos cursos que correspondem à inversão do sentido de deslizamento. Consequentemente, é adequado para testes de comprimento de curso relativamente grande, onde o comprimento de curso de 10 mm é prescrito pela norma. Entretanto, a grande maioria das publicações adota modificações da norma ASTM G133-05.

Em contraste com o padrão ASTM G133-05, a normativa ASTM D7755-11 foi desenvolvida para considerar a contribuição de ambas as arestas arredondadas para a zona de reversão da direção de deslizamento da trilha de desgaste (conforme Figura. 40). Essa contribuição corrige o cálculo do volume de desgaste para cursos curtos. Assim, o padrão é destinado a equipamentos de oscilação linear de alta frequência com comprimentos de curso abaixo de 2,5 mm. Conforme mostrado na Figura 40(b), a trilha de desgaste para a amostra plana pode ser dividida em três segmentos, a parte central (A) e ambas as arestas arredondadas (B). As variáveis necessárias para calcular o volume de desgaste estão esquematicamente resumidas na Figura 40 (a) e (d).

Figura 40 Esquema do cálculo do volume de desgaste da amostra plana de acordo com a norma ASTM D7755-11. (a) Representação de trilha desgaste junto com a identificação do parâmetro principal. (b) Segmentação da trilha de desgaste: (A) seção central e (B) áreas redondas laterais. (c) Identificação dos perfis transversais médios. (d) Representação do desgaste planimétrico transversal (W_q).



Fonte: Adaptado de AYERDI, J.J. (2021)

O volume desgastado da pista de desgaste no corpo de prova plano, considerando tanto a seção central (A) quanto as arestas arredondadas (B), é calculado conforme equação

$$W_{v-flat} = \underbrace{\left[\frac{\pi * d_4^2 (d_3 - s)^2}{64} \right]}_{2B} * \frac{1}{R} + \underbrace{W_q * s}_A \dots \dots \dots (12)$$

Onde d_3 é o comprimento total da trilha de desgaste na direção de deslizamento, d_4 é a largura da trilha de desgaste e R corresponde ao raio resultante da forma da seção transversal da trilha de desgaste após o teste.

$$\bar{R} = \frac{d_4^3}{12W_q} \dots\dots\dots(13)$$

Ao contrário do padrão ASTM G133-05, o desgaste planimétrico (W_q) é calculado usando apenas uma área de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha de desgaste. No entanto, medidas adicionais são necessárias aqui (ou seja, todo o comprimento da pista (d_3) e sua largura (d_4)) para considerar as seções arredondadas da borda.

As Eq. (12) e Eq. (13) são equações aproximadas para cursos menores que 2mm. A aplicação deste método tem validade limitada quando R_e (raio da esfera) é menor que R (raio aproximado da trilha de desgaste no plano após deslizamento). Além disso, assume-se que a profundidade de desgaste da pista é muito menor que R .

Para o cálculo do volume desgastado, conforme metodologia da ASTM D7755, será determinado a área planimétrica da região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha, conforme representação da Figura 40(d). Para determinar o perfil de desgaste no centro da trilha realizou-se a caracterização das trilhas de desgastes através de perfilometria óptica tridimensional. Para cada uma das trilhas foi gerado superfície tridimensional da pista de desgaste, o que possibilita a aquisição do perfil na parte central. Com os dados referentes ao perfil central será determinado um modelo numérico que apresenta bom ajuste ao perfil e possibilite realizar o cálculo da área do perfil através de métodos computacionais.

4.2.2 Taxas de desgaste, coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito

Uma das principais características do desgaste linear por deslizamento alternado é que os volumes de desgaste para diferentes amplitudes de movimento são mantidos praticamente constantes desde que as distâncias totais de deslizamento de seus movimentos alternativos sejam idênticas. Em outras palavras, sabe-se que os coeficientes de desgaste para estas condições de deslizamento se tornam aproximadamente constantes. (CHEN, G.X., ZHOU, Z.R., 2001)

A carga aplicada e a amplitude de deslocamento são geralmente vistos como os dois fatores mais importantes que influenciam a forma e a extensão do desgaste. Em altas amplitudes de deslocamento e baixas cargas normais, o comportamento do contato resulta

em deslocamento lateral em todo o contato e é referido como regime de deslizamento. Dentro deste regime, o desgaste pode ser previsto pela equação de desgaste de Archard (Eq. (14)), onde P é a carga normal, S é a distância total de deslizamento percorrido, H é a dureza do material mais macio no par de contato e K é um coeficiente de desgaste adimensional.

$$\frac{V}{S} = K * \frac{P}{HB} \dots\dots\dots(14)$$

Embora não recomendado pela normativa da ASTM G133-05, com os resultados experimentais de volume desgastado pode-se determinar a taxa de desgaste, através da razão entre o volume de material removido pelo parâmetro de interesse.

Desta forma, pode-se definir diferentes taxas de desgaste, destacam-se a taxa linear de desgaste (Eq (15)) determinada pela razão entre o volume removido (V) e a distância total percorrida (S).

$$W_l = \frac{V}{S} \dots\dots\dots(15)$$

Assumindo que equação de desgaste de Archard é válida, algebricamente é possível reorganizar os termos da Eq. 14 para estabelecer uma relação entre os resultados numéricos dos ensaios e em um lado da equação e características do material de análise ($\frac{K}{H}$). Esse tratamento matemático possibilita a definição da taxa de desgaste específica. A taxa de desgaste específica (κ) (Eq. (16)) é um valor quantitativo que representa a quantidade de perda de material obtida das amostras desgastadas sob as diferentes condições de carregamento aplicadas nos testes.

$$\kappa = \frac{W_l}{P} \dots\dots\dots(16)$$

Como o método descrito pela normativa ASTM G133 envolve deslizamento recíproco onde ocorrem mudanças na velocidade de deslizamento e direção de movimento durante o teste, as condições de velocidade constante não são mantidas. A maneira pela qual a

velocidade varia com o tempo é determinada pelo projeto do mecanismo que aciona a esfera ou amostra plana para frente e para trás. As forças de atrito são medidas durante o teste e podem ser usadas para avaliar mudanças nas condições de contato ou no coeficiente de atrito cinético em função do tempo.

Uma célula de carga de compressão de tensão ou dispositivo similar com sensor de força pode ser usado para medir as forças de atrito geradas durante o deslizamento. Como a direção da força de fricção muda rapidamente durante o teste, os sensores tradicionais do tipo podem ser muito lentos para acompanhar essas mudanças em altas frequências de reciprocidade. Desta maneira um condicionador de sinal retifica os valores da força de atrito coletadas no teste através do valor da raiz quadrada média dos valores coletados.

Uma descrição do comportamento de atrito pode ser monitorados de maneira contínua durante o ensaio. O coeficiente de atrito cinética (μ_c ou COF) pode ser calculado pela razão entre a força nominal F, medida durante o ensaio de deslizamento, pela carga aplicada durante o ensaio, conforme equação:

$$\mu_c = \frac{F}{P} \dots\dots\dots(17)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento de Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia

A composição das ligas desenvolvidas nos Experimentos A e B, para cada classe de liga base descrita na Tabela 10, são mostradas na Tabela 17, juntamente da respectiva entropia da mistura das ligas calculadas no estado líquido.

Tabela 17 Composição química das ligas desenvolvidas para obtenção dos FFBAE

Liga	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si	Nb	Co	Fe	ΔS_{mix}
EUT	3,5	21,4	11,2	7,3	-	6,3	1,8	0,6	2,0	Bal	-1,68 R
HPO 0-0-0	2,47	18,90	0,02	0,11	0,12	1,62	1,37	-	-	Bal	-0,96 R
HPO 5-0-0	2,39	18,93	0,05	5,10	0,25	1,33	1,22	-	-	Bal	-1,12 R
HPO 0-10-0	2,40	18,70	8,59	0,24	0,08	1,62	1,37	-	-	Bal	-1,16 R
HPO 5-10-0	2,40	19,01	9,51	6,85	0,18	1,61	1,38	-	-	Bal	-1,38 R
HPO 0-0-9	2,27	18,11	0,13	0,11	9,02	1,32	1,20	-	-	Bal	-1,18 R
HPO 5-0-9	2,37	19,14	0,04	3,93	10,25	2,36	1,28	-	-	Bal	-1,38R
HPO 0-10-9	2,10	18,92	10,50	0,28	9,92	1,73	1,19	-	-	Bal	-1,43 R
HPO 5-10-9	2,39	18,47	11,60	5,96	9,62	2,67	1,41	-	-	Bal	-1,65 R
HPO 5-5-5	2,42	18,59	6,12	7,14	4,87	1,41	1,32	-	-	Bal	-1,46R
HPO 3-10-5	2,33	18,62	12,78	3,56	4,76	1,71	1,41	-	-	Bal	-1,50 R
HPO 3-5-0	2,28	18,75	5,88	2,64	0,15	2,01	1,35	-	-	Bal	-1,22 R
HPO 3-5-9	2,31	18,49	6,32	4,05	10,38	1,51	1,27	-	-	Bal	-1,50 R
HPR 0-0	3,71	25,92	0,02	0,14	6,23	1,9	1,8	-	-	Bal	-1,30 R
HPR 2-0	3,68	27,06	0,03	1,45	6,06	1,85	2,07	-	-	Bal	-1,37 R
HPR 0-4	3,67	26,98	3,65	0,2	6,08	2,08	2,09	-	-	Bal	-1,41 R
HPR 2-4	3,87	27,94	2,92	1,5	6,23	2,11	2,12	-	-	Bal	-1,46 R
HPR 1-2	3,68	27,06	1,8	0,67	6,28	2,04	2,06	-	-	Bal	-1,40 R
HPR 4-2	3,76	27,07	2,08	4,77	6,2	1,91	2,03	-	-	Bal	-1,51 R
HPR 1-6	3,99	28,42	5,44	1,79	6,1	2,12	2,14	-	-	Bal	-1,52 R
HPR 4-6	3,83	27,12	5,94	3,79	5,7	1,95	2,8	-	-	Bal	-1,56 R

Fonte: Autor

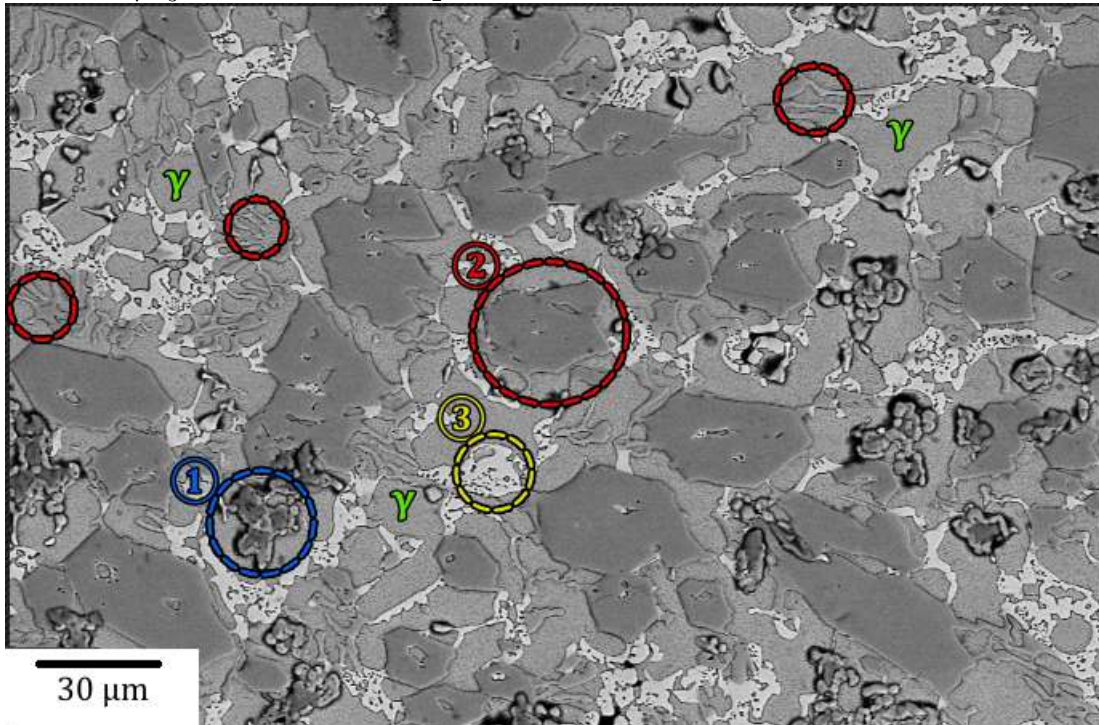
5.1.1 EXPERIMENTO A - FFBAE Base eutética: Identificação de fases, solidificação e caracterização microestrutural

- **FFBAE Base eutética: Identificação de fases**

As observações da microestrutura da liga EUT obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença de quatro áreas distintas (fases), como mostra a Figura 41. A Figura 42 mostra os resultados da identificação de fases por difração de raios X

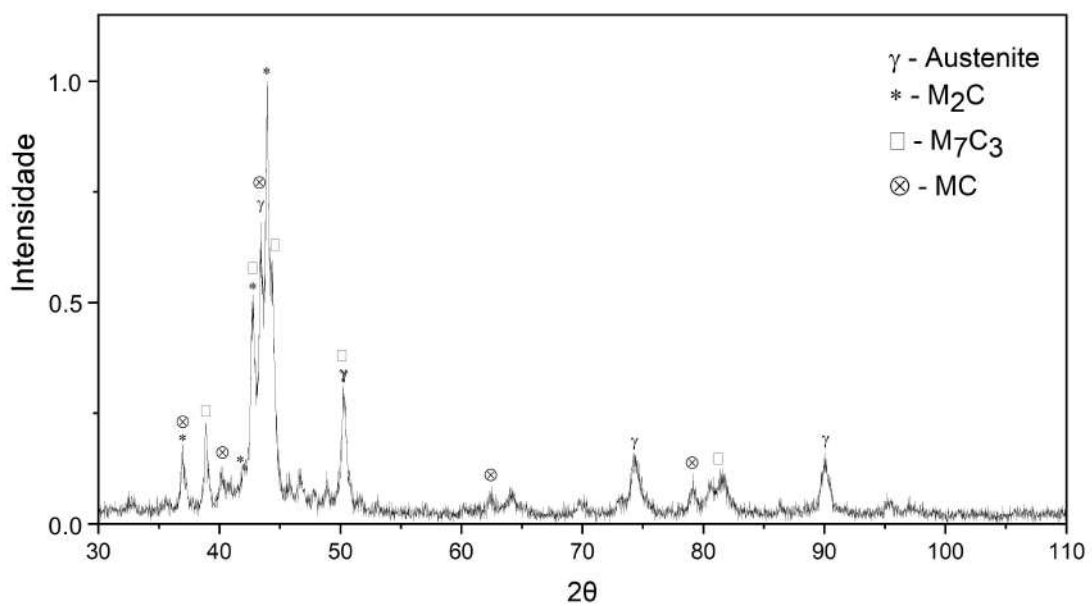
(DRX) da amostra no estado bruto de fusão. Os resultados mostram picos de austenita e carbonetos MC, M_2C e M_7C_3 .

Figura 41 Microestrutura do FFBAE no estado bruto de fusão: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (contraste de elétrons retroespalhados): 1: Carboneto MC - 2: Carboneto M_7C_3 - 3: Carboneto M_2C .



Fonte: Autor

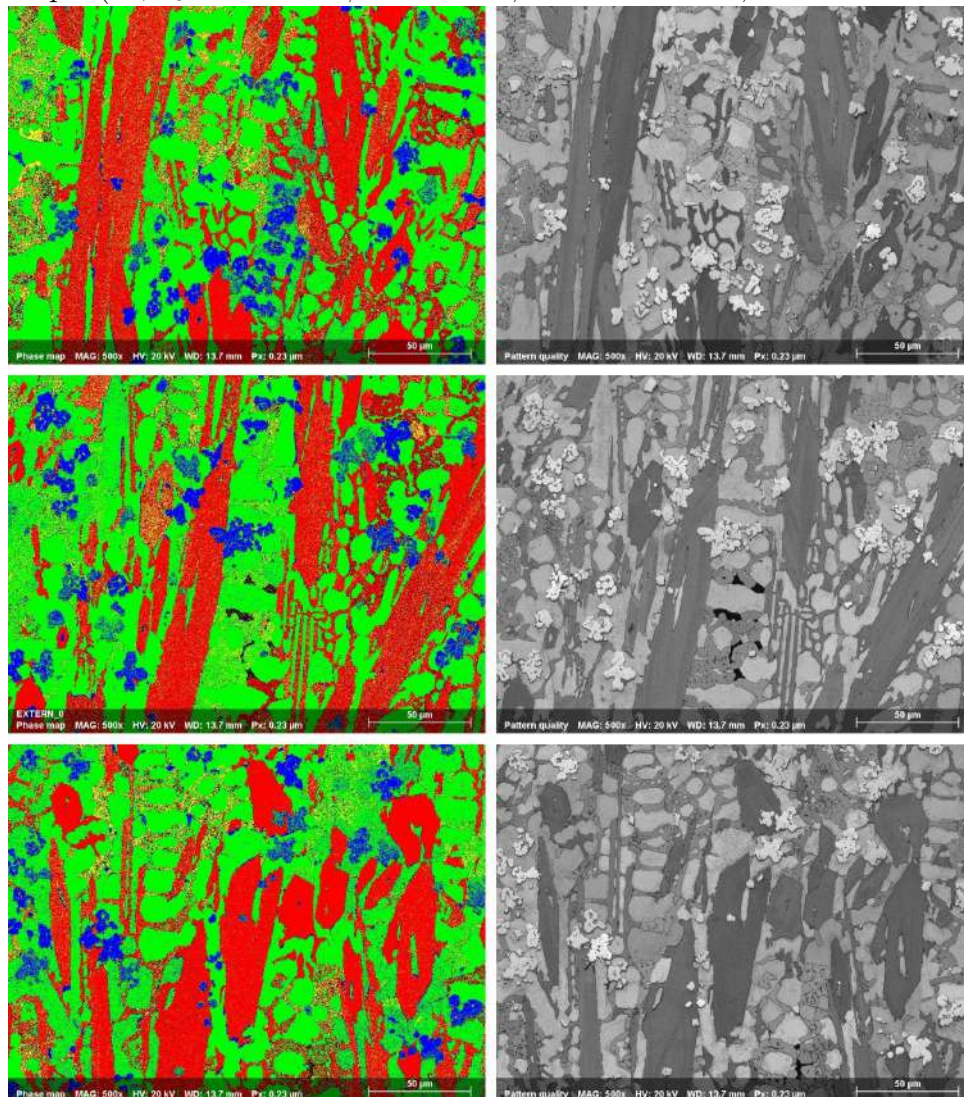
Figura 42 Difratoograma do FFBAE para identificação das fases precipitadas



Fonte: Autor

A indexação/identificação de carbonetos é bastante difícil devido à ampla gama de estequiometria e, em alguns casos, o banco de dados de cristalografia pode não ser suficiente para resolver todos os picos. Por este motivo, técnicas de EBSD-Map e IQ-Maps foram aplicadas para identificar e quantificar as diferentes frações de fase na microestrutura da amostra fundida, como mostra a Figura 43, as frações de fase do material fundido foram analisadas em três diferentes regiões e resumidas conforme Tabela 18.

Figura 43 Caracterização microestrutural através das técnicas de mapeamento IQ-Map e EBSD-Map - (M_7C_3 - Vermelho; MC - Azul; M_2C - Amarelo; Austenita - Verde).



Fonte: Autor

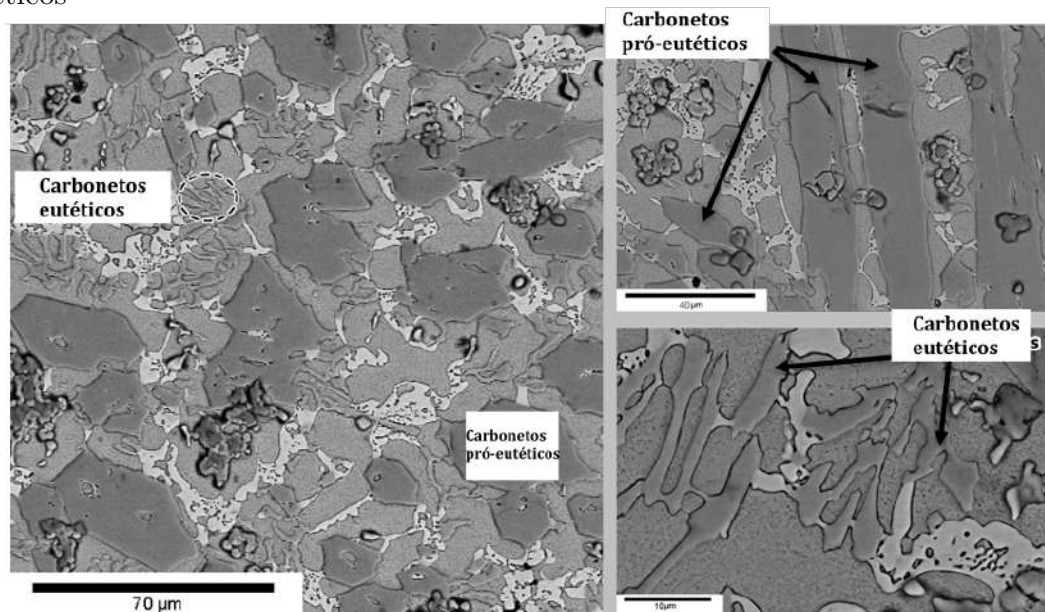
Tabela 18 Fração de fases constituintes da liga fundida

Fração de fase	Austenita	MC	M7C3	M2C	Não resolvido
Média	$47,37 \pm 1,53$	$8,71 \pm 0,59$	$31,6 \pm 1,5$	$7,9 \pm 0,94$	$5,02 \pm 0,52$

Fonte: Autor

De acordo com as fases indexadas por DRX, e caracterização microestrutural, os carbonetos M_7C_3 (vermelhos) mostram duas morfologias distintas. Morfologias característica de uma formação pró-eutética de carbonetos M_7C_3 primário em forma de bastão, seguido de uma transformação eutética que resulta na formação de M_7C_3 com morfologia fina, como pode ser visto na Figura 44. As morfologias de carboneto apresentadas no FFBAE estão de acordo com os resultados de Doğan, Ö.N *et al.* (1997) e e S. Liu *et al.* (2016).

Figura 44 Micrografia para caracterização morfológica dos carbonetos M_7C_3 pró-eutéticos e eutéticos



Fonte: Autor

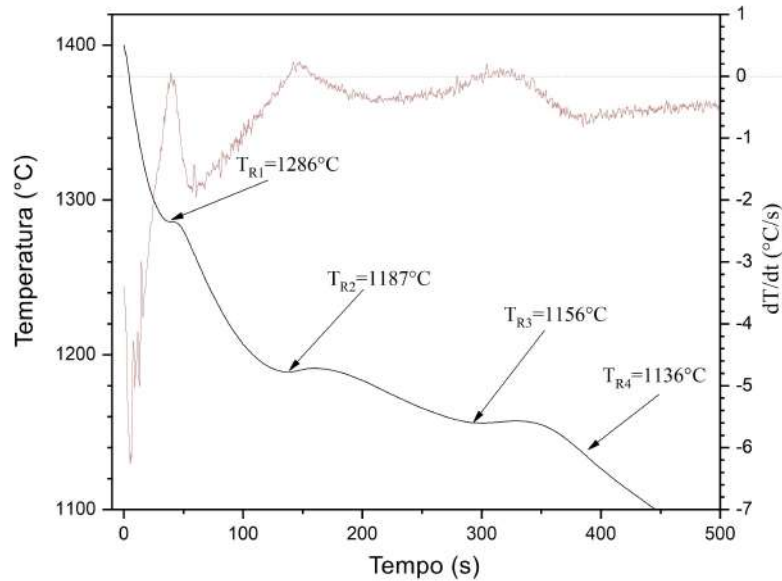
• FFBAE Base eutética: Solidificação e Análise Térmica

A Curva de Resfriamento Contínuo (CRC) do FFBAE de base eutética é mostrada na Figura 31. Na CRC é possível identificar quatro pontos de inflexão indicados por R1, R2, R3 e R4 apareceram a 1286°C, 1187°C e 1156°C e 1136°C, respectivamente.

A determinação das temperaturas de reação/transformação durante a solidificação foi realizada através da observação da microestrutura final e a diferentes análises térmicas de solidificação de FFBAE e FFBAE publicados na literatura. (HONG-QIANG WU, et al. 1996; MATSUBARA et al., 2001; NOBUYA SASAGURI, et al. 2005).

Os resultados da análise de DRX mostram picos de austenita e carbonetos MC, M_7C_3 e M_2C . O vanádio e o nióbio são elementos de formação de carboneto muito fortes e tradicionalmente formam o carboneto MC estável a temperaturas elevadas em equilíbrio

Figura 45 Curva de Resfriamento Contínuo da solidificação do FFBAE - Base eutética



Fonte: Autor

com o líquido. A faixa de temperatura de MC, precipitação de carbonetos ricos em vanádio em ferros fundidos multicomponentes foi investigada por Wu H-Q. *et al* (1996), Sasaguri N *et al* (2005) e Matsubara Y. *et al.* (2001) em estudos anteriores e avaliando diferentes composições químicas, os resultados indicaram que a precipitação do MC ocorre acima de 1300°C, conforme resumido na Tabela 19 (HONG-QIANG WU, *et al.* 1996; MATSUBARA *et al.*, 2001; NOBUYA SASAGURI, *et al.* 2005).

Tabela 19 Temperatura de precipitação do carboneto MC para diferentes teores de vanádio

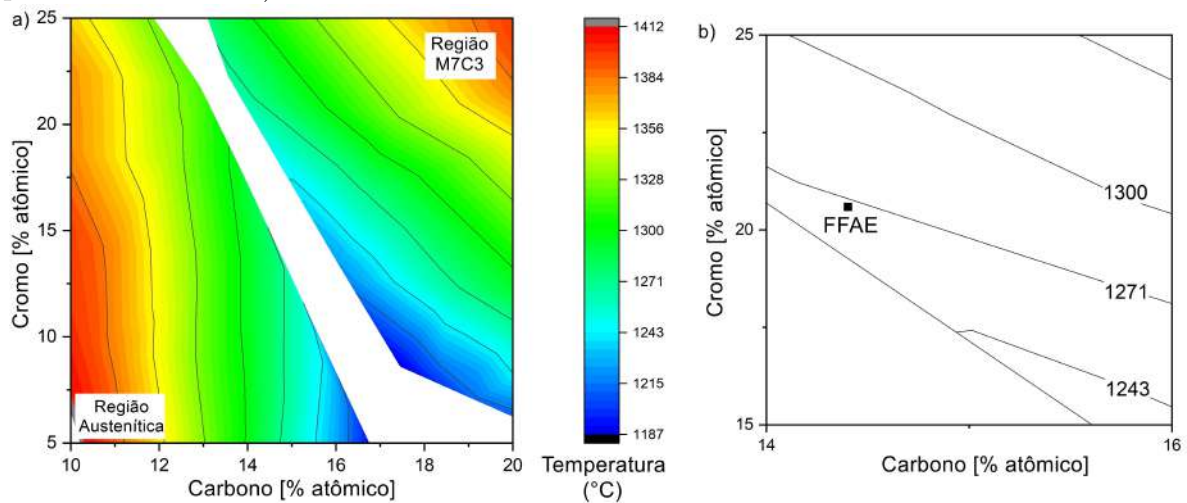
Composição [% massa]	V [% massa]	Temperatura [°C]	Ref
Fe-3C-5Cr-2Mo-5Co	5	1315	H-Q WU, <i>et al.</i> 1996
Fe-3C-5Cr-2Mo-5Co	9	1380	H-Q WU, <i>et al.</i> 1996
Fe-4C-5Cr-6Mo-5W	5	1385	SASAGURI, <i>et al.</i> 2005
Fe-4C-5Cr-2Mo-2W	5	1385	SASAGURI, <i>et al.</i> 2005
Fe-3C-5Mo-5W	10	1350	MATSUBARA <i>et al.</i> 2001

Fonte: Autor

Os FFBAE foram investigados em estudos anteriores de Thorpe e Chicco, e um diagrama de superfície *liquidus* metaestável para o sistema Fe-Cr-C (% em massa) foi determinada experimentalmente usando a técnica de análise térmica diferencial durante o aquecimento e o resfriamento de FFBAE em uma faixa de composição química pré-determinada (até 40% em peso de Cr e até 6% em peso de C). Determinou-se a fase

precipitada na reação R1 foi através da construção de um diagrama de superfície *liquidus* metaestável de Fe-Cr-C (% atômico), mostrado na Figura 46 a, para faixa de composição química pré-determinada (5 a 25% at Cr e 10 a 20% at C) e análise de cromo e carbono plotados no diagrama de superfície metaestável de Fe-Cr-C *liquidus*. (THORPE; CHICCO, 1985)

Figura 46 a) diagrama de superfície *liquidus* metaestável (% atômica), regiões de austenita e M_7C_3 b) Vista detalhada das isothermas próximas da região de interesse (composição química do FFBAE)



Fonte: Autor

Inicialmente o FFBAE do EXPERIMENTO A foi modelado partindo de uma liga base eutética com uma única transformação de fase na sua solidificação na faixa de 1250°C. Entretanto, as adições dos novos elementos ligantes modificou o balanço estequiométrico de Fe, Cr e C na liga produzida. A combinação de níveis de Cromo e Carbono, presente no FFBAE, fornece uma composição hipereutética, no diagrama de superfície *liquidus* metaestável do sistema Fe-Cr-C (% atômico), o carboneto pro-eutético começa a precipitar a temperaturas próximas a 1270°C, conforme projeção da Figura 46 b. Considerando a morfologia dos carbonetos pró-eutéticos conforme Figura 44 e as análises baseadas no diagrama de superfície *liquidus* metaestável do sistema Fe-Cr-C (% atômico), a inflexão TR1 na curva de resfriamento (Figura 45) indica a precipitação do M_7C_3 pró-eutético.

Durante o crescimento dendrítico da austenita (γ), o molibdênio é fortemente segregado para o líquido interdendrítico, portanto a última fração líquida enriquecida em Mo leva a precipitação/transformação eutética de fases rica em Mo, em uma reação eutética de temperatura mais baixa. As adições de Mo aos FFBAE levam à formação de carbonetos do tipo M_2C ou M_6C , dependendo da razão Cr/C. (DEMELLO; DURAND-CHARRE; HAMAR-THIBAUT, 1983; IKEDA et al., 1992; IMURAI et al., 2015)

O FFBAE desenvolvido neste trabalho apresenta uma relação Cr/C igual a 6,2 e o teor total de Mo na liga é de cerca de 11% em massa, esses valores são semelhantes aos dados publicados por Ikeda e colaboradores (1992). Em estudo anterior, os resultados do Ikeda mostraram Cr/C igual a 6,5 e o teor de Mo é 9,5% em massa o último líquido a solidificar resulta em uma transformação eutética com austenita e Mo_2C a 1160°C. (IKEDA et al., 1992)

A comparação entre as temperaturas de transformação/reação apresentadas na curva de resfriamento do FFBAE com os estudos publicados na literatura com FFBAE e FFMC e juntamente com as fases indexadas por Difração de Raios-X para o FFBAE, é possível considerar como sequência de solidificação para a liga as transformações resumidas na Tabela 20.

Tabela 20 Possível sequencia de solidificação para o FFBAE

Temperatura [°C]	Provável transformação de fase
superior 1300 °C	$L_1 \rightarrow MC_{(pro-eutetico)} + L_2$
1286 °C	$L_2 \rightarrow M_7C_3_{(pro-eutetico)} + L_3$
1187 °C	$L_3 \rightarrow M_7C_3_{(eutetico)} + \gamma + L_4$
1156 °C	$L_4 \rightarrow \gamma + M_2C$

Fonte: Autor

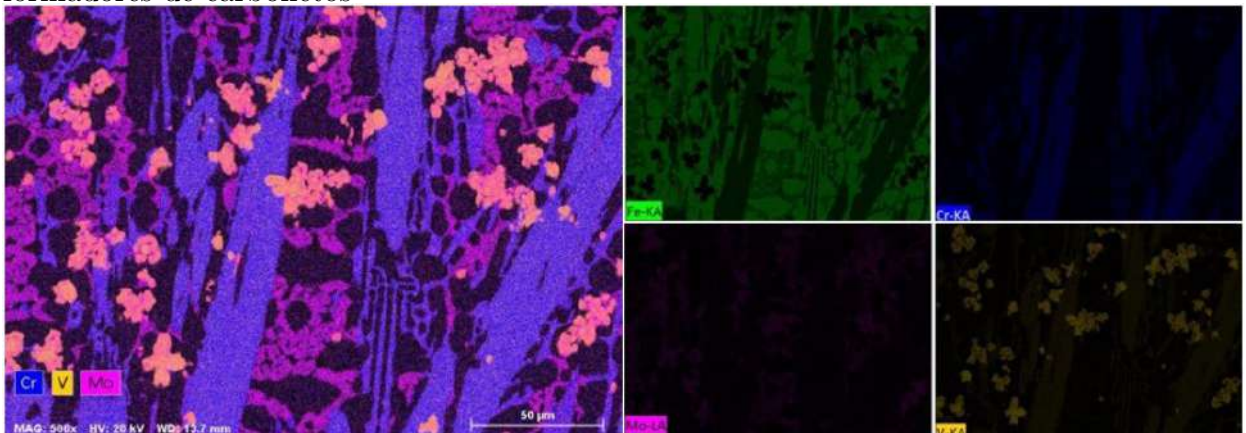
A temperatura da primeira reação de solidificação não foi detectada na análise térmica. A reação de precipitação do carboneto M_7C_3 (proeutético) do líquido L_2 como um forte candidato a ocorrer na inflexão do TR1 a 1286 °C. A primeira reação eutética de transformação) do líquido L_3 em austenita γ e M_7C_3 (eutético) apresenta-se como candidato a ocorrer na inflexão de TR2 a 1187 °C, reação em sequência da precipitação de M_7C_3 proeutético. As inflexões em TR3 e TR4 apresentam-se como candidatas para representação do início e fim da transformação de L_4 em M_2C .

- **FFBAE Base eutética: Caracterização microestrutural - Análise da composição química dos carbonetos**

Para analisar a distribuição de elementos químicos constituintes nas regiões de carbonetos primários, matriz dendrítica e carbonetos interdendríticos, foram realizados mapeamento global de composição de química, varredura de linha, análise de área selecionada e análise de ponto por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Considerando os 3 tipos de carbonetos, MC, M_2C e M_7C_3 indexados por DRX e por mapas EBSD, na Figuras 47 o mapeamento de distribuição da composição química na liga EUT é mostrado onde é possível identificar uma solubilidade parcial dos elementos formadores de carbonetos na um ou mais carbonetos, por exemplo. O Mo tem uma solubilidade parcial no carboneto MC, porém a solubilidade de V no carboneto M_2C é menor.

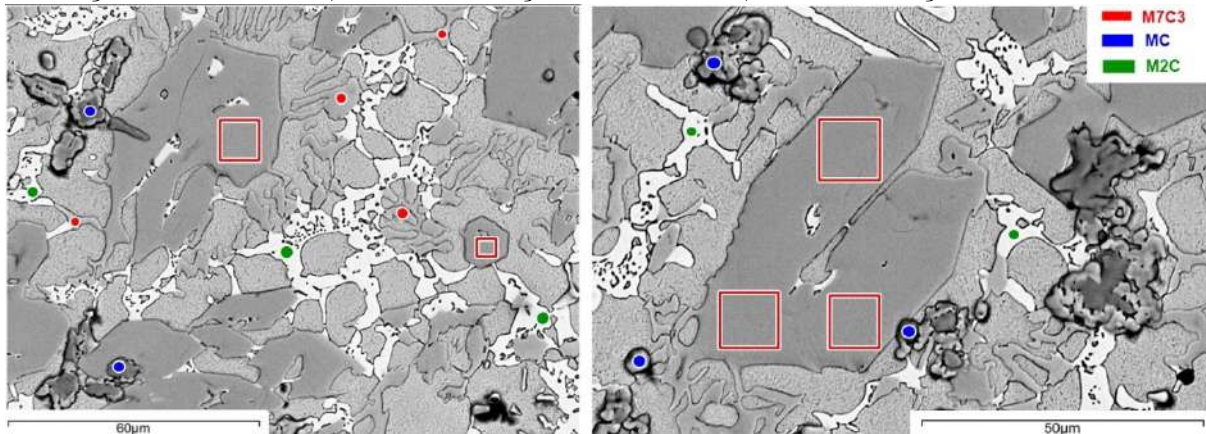
Figura 47 Mapeamento geral de composição química e de distribuição de elementos liga formadores de carbonetos



Fonte: Autor

A composição química dos carbonetos foi analisada por EDS. Os pontos e áreas selecionados para as medidas estão marcados na Figura 48. A Tabela 21 mostra a faixa de composições das fases investigadas.

Figura 48 Regiões utilizadas para as análises de composição química via EDS, M_7C_3 – Marcações em vermelho; MC – Marcações em azul; M_2C Marcações em verde



Fonte: Autor

Tabela 21 Faixa de composição química dos carbonetos analisados via EDS

		C	Cr	Mo	Nb	V	Mn	Si	Fe
MC	min	46,95	4,73	3,94	2,56	26,97	-	-	0,57
	Pro-eutético	max	56,97	7,70	5,98	5,93	35,71	-	1,05
M_7C_3	min	36,13	29,51	2,06	-	8,73	3,90	-	17,36
	Pro-eutético	max	37,96	30,57	2,19	-	9,33	4,34	17,68
M_7C_3	min	35,97	26,27	3,24	-	6,55	4,74	-	18,00
	Eutético	max	40,56	28,40	4,08	-	7,74	5,33	19,32
M_2C	min	24,22	11,32	9,40	-	2,0	6,74	6,46	34,04
	Eutético	max	26,88	12,80	10,41	-	2,59	7,58	7,27

Fonte: Autor

Como esperado, os carbonetos no FFBAE são enriquecidos com vanádio, cromo ou molibdênio, porque esses elementos têm maior afinidade pelo carbono do que pelo ferro. Os carbonetos pró-eutéticos $(V,Nb)C$ e M_7C_3 e os eutéticos M_7C_3 foram esgotados em ferro em comparação com a matriz, o que está de acordo com os dados da Tabela 21 e Figura 47. Durante a formação das dendritas de austenita, molibdênio é rejeitado no líquido, enriquecendo-o e promovendo a precipitação de fases com alto Mo em uma reação eutética de temperatura mais baixa.

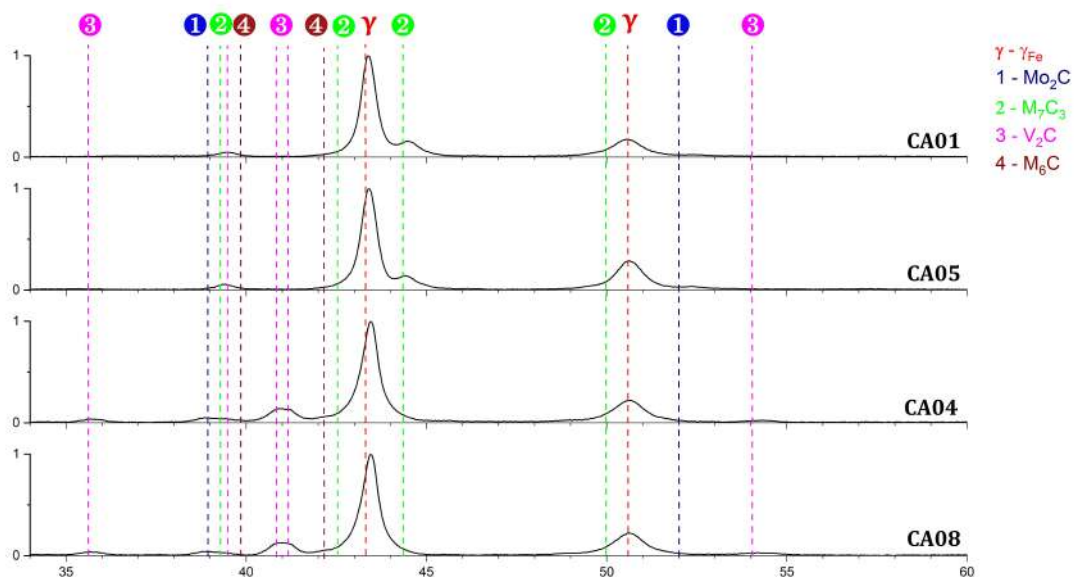
5.1.2 EXPERIMENTO B - Ferro Fundido Branco de Alta Entropia: Solidificação, identificação de fases, e caracterização microestrutural - Base Hipoeutética

Uma vez que a nova classe de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia contém vários elementos de liga, sendo alguns com forte tendência de formação de carbonetos não existe na literatura diagramas de fases consolidados de tais sistemas multicomponentes, desta forma é difícil estimar seu processo de solidificação exclusivamente a partir da estrutura fundida. Para entender melhor a sequência de solidificação das ligas de FFBAE se faz necessário identificar as fases presentes nas ligas desenvolvidas. A identificação da sequência de solidificação ocorreu através da identificação das fases precipitadas através da análise de DRX e interpretações das Curvas de Resfriamento Contínuo (CRC).

5.1.2.1 Identificação das fases precipitadas

A Figura 49 mostra os resultados da identificação de fase por DRX nas ligas fundidas HPO 0-0-0, HPO 5-10-0, HPO 0-0-9 e HPO 5-10-9. Os resultados de DRX⁵ mostram picos de austenita (γ), carboneto M_7C_3 com estrutura de rede ortorrômbica e os carbonetos M_2C , com estruturas de rede hexagonais e ortorrômbicas (HPO 5-10-0 e HPO 5-10-9), e carboneto M_6C com estrutura de rede cúbica na liga HPO 5-10-9

Figura 49 Identificação de fases austenita, M_2C , M_7C_3 e M_6C por DRX



Fonte: Autor

⁵Os difratogramas das demais ligas estão apresentados individualmente no Apêndice A

5.1.2.2 Solidificação e Análise Térmica

- Efeito dos elementos de ligas na sequência de solidificação dos FFBAE Base Hipoeutética

Para entender os efeitos das adições de V, Mo e Ni no comportamento de solidificação dos ferro fundido multicomponentes produzidos, duas CRC foram coletadas, durante a solidificação de cada uma das ligas produzidas, conforme mostrado na Tabela 22. Os resultados dos planejamentos fatoriais completos para as ligas foram analisados para identificar os fatores significativos (principais e de interação) nas respostas das variáveis ($T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutético}$, e $T_{solidus}$). A Tabela 22 apresenta as medidas de temperatura, para cada resposta variável, obtidas a partir da 1ª e 2ª derivada da análise CRC, realizadas para avaliar o efeito da adição de V, Mo e Ni na solidificação.

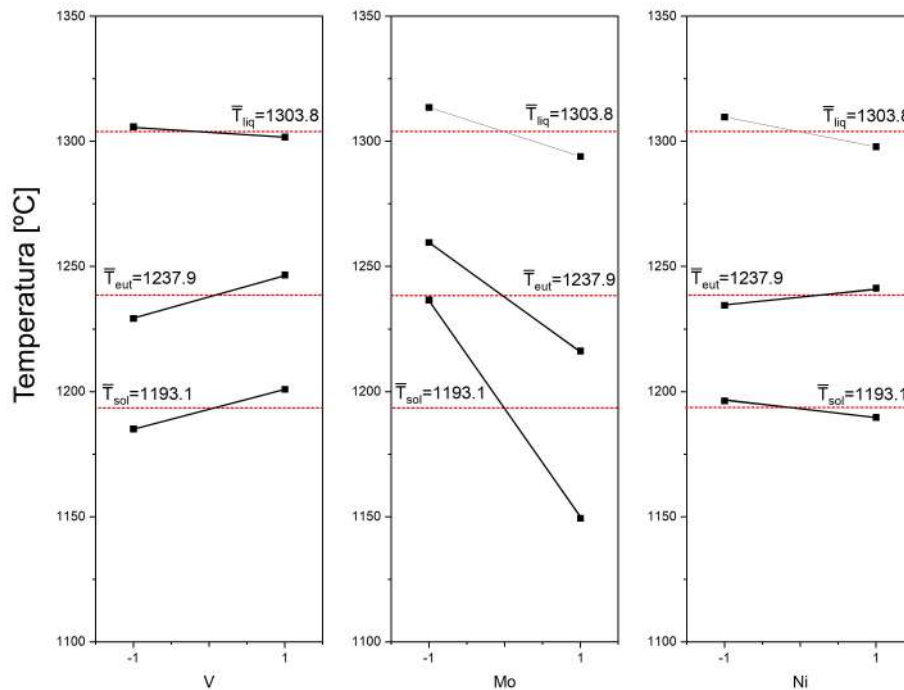
Tabela 22 Medições de temperatura de transformação das Curvas de Resfriamento Contínuo - Delineamento de Experimento fatorial completo 2^3

HPO	Nível			Temperatura							
	V	Mo	Ni	$Liquidus$		M_7C_3 Eut.		$Solidus$		ΔT_{sol}	
0-0-0	-1	-1	-1	1322,5	1324,5	1248	1246,5	1224	1232	98,5	92,5
5-0-0	+1	-1	-1	1306	1328	1263	1263,5	1238,5	1237,5	67,5	90,5
0-10-0	-1	+1	-1	1281,5	1299	1204,5	1203	1138	1134,5	143,5	164,5
5-10-0	+1	+1	-1	1316	1300,5	1223,5	1224	1184	1182	132	118,5
0-0-9	-1	-1	+1	1316,5	1315,5	1258,5	1256	1238,5	1230,5	78	85
5-0-9	+1	-1	+1	1296	1300	1271,5	1270	1247	1245	49	55
0-10-9	-1	+1	+1	1291,5	1296	1209	1208,5	1138,5	1145	153	151
5-10-9	+1	+1	+1	1297,5	1270	1229,5	1228	1138,5	1135	135	159

Fonte: Autor

Os resultados dos efeitos principais quanto às variáveis de resposta ($T_{liquidus}$, $T_{solidus}$, $T_{M7C3-eutético}$, e ΔT_{sol}) estão detalhados no APÊNDICE B e a representação gráfica dos efeitos na Figura 50. O efeito pode ser definido como as variações de temperatura quando a variável de resposta (fator) muda de um nível para outro. Calcula-se o valor médio dos fatores nos diferentes níveis existentes (mínimo e máximo) para posterior comparação entre os valores das médias nos diferentes níveis de cada fator. com a média global dos valores. A informação sobre a direção do efeito (ou seja, aumento ou diminuição do valor médio da resposta) é obtida a partir do sinal do gráfico de efeito principal, mostrado na Figura 50.

Figura 50 Efeito principal das adições de V, Mo e Ni nas reações de solidificação dos FFBAE-Base Hipoeutética



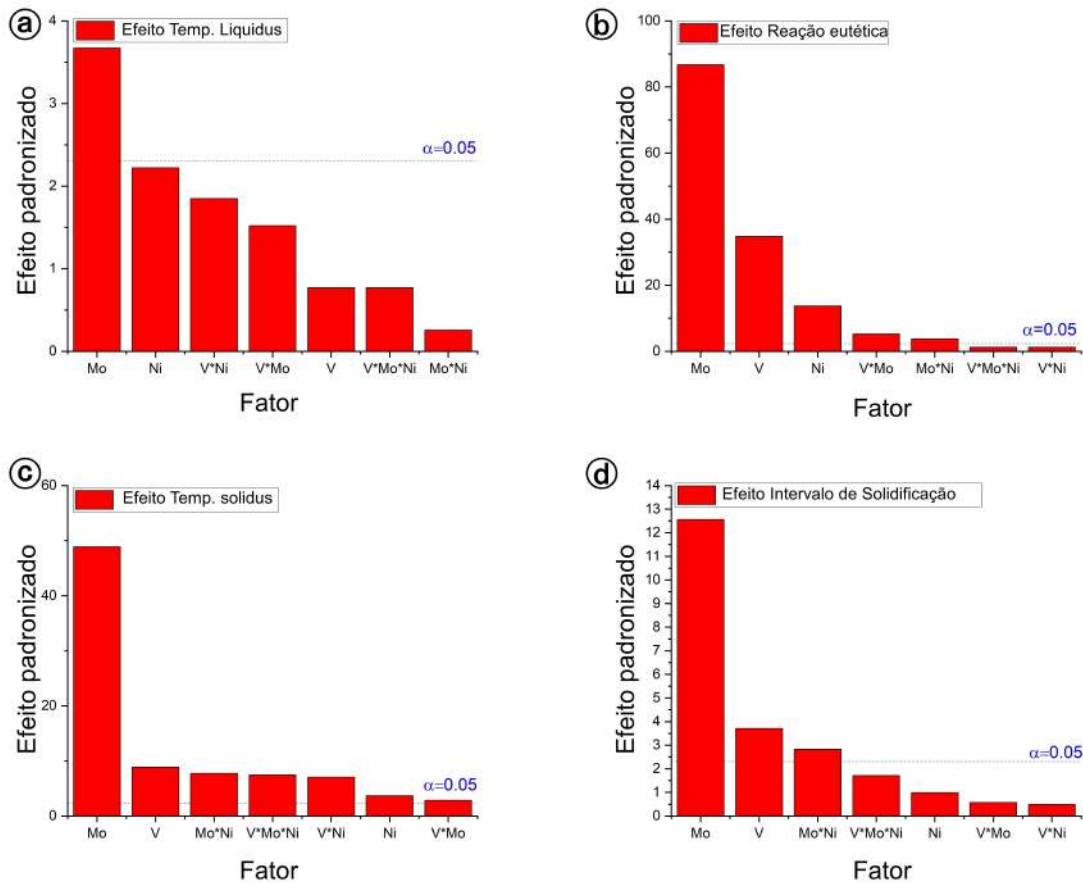
Fonte: Autor

Os diagramas de efeito principal fornecem informações sobre a influência do fator no comportamento de solidificação. O efeito principal para cada adição pode ser entendido graficamente por um grau de inclinação da linha preta sólida, ligando os diferentes níveis do fator, em comparação com o valor médio global representado pela linha vermelha pontilhada.

A análise de Pareto para os efeitos principais e de interação para as diferentes variáveis de temperatura das ligas foi realizada considerando os resultados apresentados na Tabela 22. A Figura 51 mostra os gráficos para a análise de Pareto, estes gráficos auxiliam a visualização da magnitude e a importância de um efeito, o gráfico mostra o valor de cada efeito principal ou de interação calculado, qualquer efeito que se estenda além da linha de referência é potencialmente importante uma vez que esta linha corresponde a uma probabilidade de rejeição de 5%.

Com base na análise dos diagramas de Pareto representados na Figura 51, é possível concluir que apenas o efeito principal de Mo tem uma forte influência no $T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutetico}$, e $T_{solidus}$. As adições de níquel (Ni) e o vanádio (V) não têm um efeito sig-

Figura 51 Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos do delineamento de experimento fatorial completo para avaliar o efeito das adições de ligas nos FFBAE.



Fonte: Autor

nificativo na $T_{liquidus}$, contudo, influenciam o $T_{eutético}$ e o $T_{solidus}$. Os efeitos de interação entre os elementos se mostram significativos para as $T_{M7C3-eutético}$, e $T_{solidus}$.

A partir dos dados coletados das CRC, das ligas hipoeutéticas determinou-se modelos de regressão linear multivariável ⁶ para os fatores de resposta $T_{liquidus}$, $T_{eutético-M7C3}$ e $T_{solidus}$. Os modelos determinados em função do percentual em peso de cada uma das adições, foram os seguintes:

$$T_{liquidus} = 1323,5 - 1,68[Mo] - 1,18[Ni] \dots\dots\dots(18)$$

$$T_{eutético} = 1244,4 - 4,51[Mo] + 1,39[Ni] + 3,32[V] \dots\dots\dots(19)$$

$$T_{solidus} = 1222,3 - 9,26[Mo] + 0,95[Ni] + 3,58[V] \dots\dots\dots(20)$$

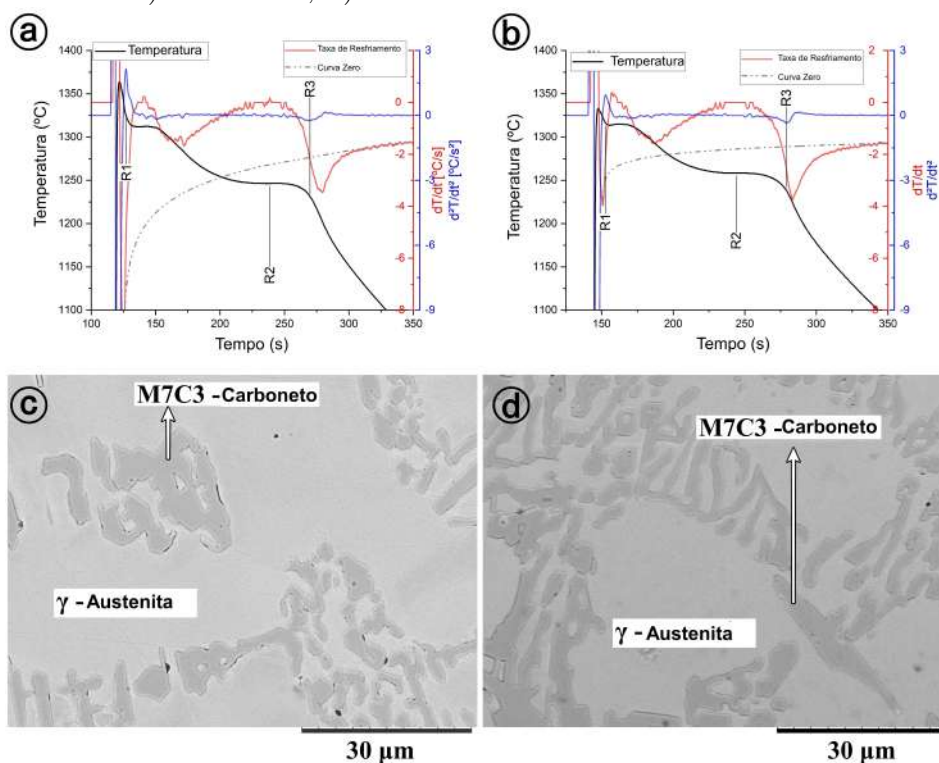
⁶O detalhamento de cada um dos modelos de Regressão Linear Multivariável estão descritos no APÊNDICE B

- Sequência de solidificação a Análise térmicas - FFBAE, base hipoeutética

A identificação das sequências de solidificação ocorreu através de interpretações das CRC das ligas produzidas através da análise térmica newtoniana para as ligas HPO 0-0-0, HPO 5-10-0, HPO 0-0-9, HPO 5-10-9, HPO 3-5-0 e HPO 3-5-9 e da identificação das fases precipitadas através da análise de DRX. O método de análise térmica newtoniana consiste em determinar taxa de resfriamento realizando a 1ª derivada da Curva de Resfriamento Contínuo obtida experimentalmente e comparando-a com a curva zero (a taxa de resfriamento da liga sem transformações de fase). Esta metodologia permite identificar picos de transformações de fase na curva de taxa de resfriamento e pelas inflexões na forma da curva de resfriamento determinada pelo balanço entre o calor latente liberado durante a solidificação e o calor perdido para o ambiente (copo de teste e atmosfera) (STEFANESCU, D.M.,2015).

A curva de resfriamento da liga HPO 0-0-0, liga base (FFBAC), Figura 52a, mostra três pontos de reação indicados por R1, R2 e R3 apareceram em 1324,5 °C, 1246,5°C e finalmente 1233°C, respectivamente.

Figura 52 CRC e curvas da 1ª e 2ª derivada das CRC: a) HPO 0-0-0, b) HPO 0-0-9; e microestrutura de c)HPO 0-0-0, d) HPO 0-0-9



Fonte: Autor

A determinação da reação de solidificação a cada parada foi realizada observando a microestrutura final dos corpos de prova e comparando-a com os resultados do sistema Fe-Cr-C, determinado experimentalmente usando DTA investigado em estudos anteriores de Thorpe e Chicco (1985).

A primeira parada (R1) na curva de resfriamento consiste em γ primário, a parada (R2) na curva de resfriamento consiste na transformação eutética $\gamma + M_7C_3$, e (R3) consiste no valor mínimo da 2ª derivada da curva de resfriamento indicando o fim da solidificação ou ponto de cruzamento entre a 1ª derivada e a Curva Zero. A curva de resfriamento da liga HPO 0-0-9 mostrada na Fig. 52(b) é muito semelhante em forma à liga HPO 0-0-0 (Figura 52(a)) e apresenta as mesmas fases indexadas na análise de DRX. As diferenças entre as temperaturas de reação (R1, R2 e R3) se devem à presença e influência da adição de Ni na liga HPO 0-0-9.

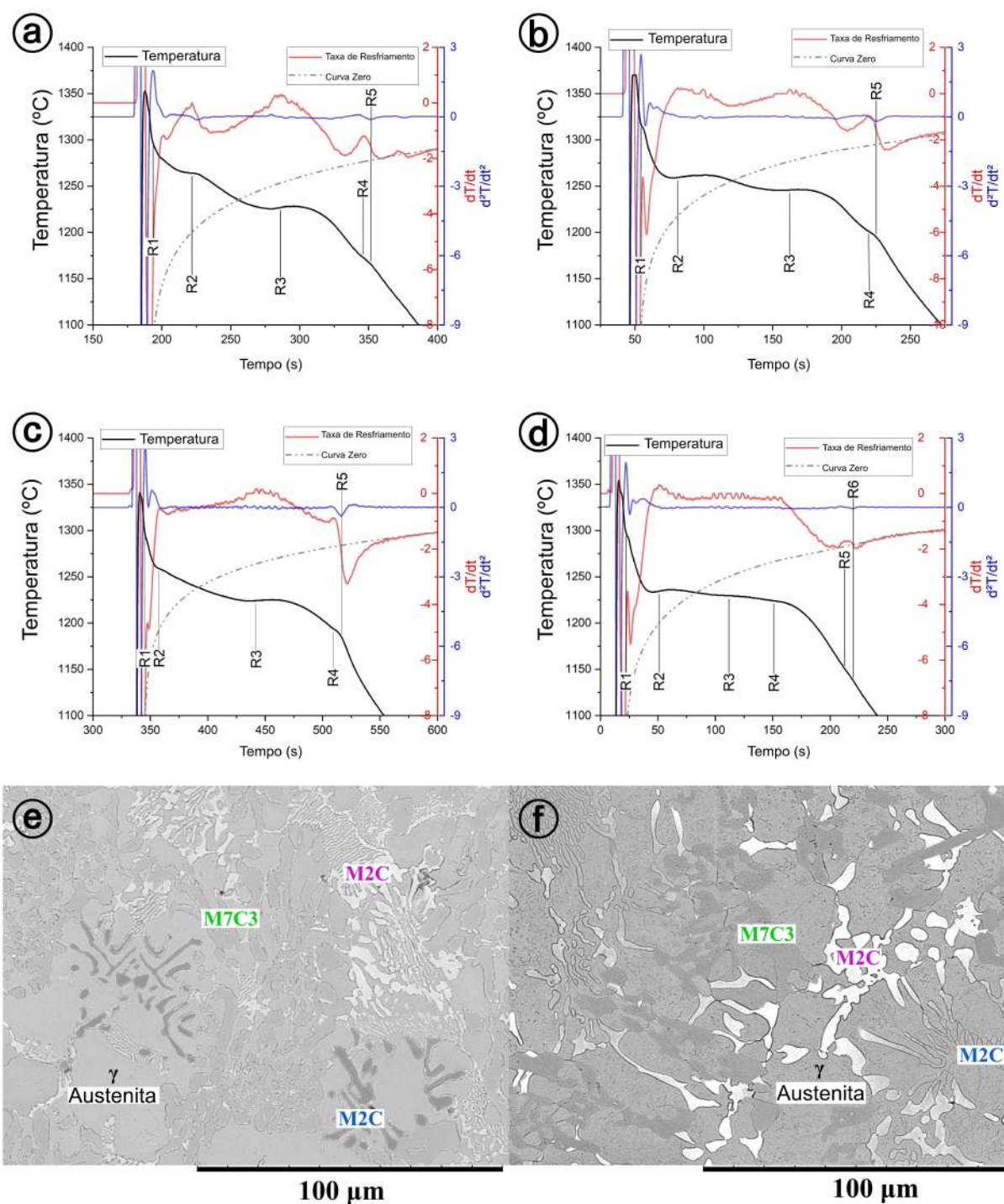
A sequência das CRC⁷ para as ligas HPO 3-5-0, HPO 5-10-0, HPO 3-5-9 e HPO 5-10-9 são mostradas na Figura 53 a-d. Para melhor entender a sequência de solidificação da liga HPO 5-10-9, que possui maior quantidade de elementos de liga, primeiramente será analisado o caminho de solidificação das ligas HPO 3-5-0, HPO 5-10-0, HPO 3-5-9.

A análise térmica das CRC das ligas HPO 3-5-0 e HPO 3-5-9 indicou a presença de 4 transformações de fase, conforme mostrado na Figura 53(a) e Figura 53(b). A sequência de solidificação das ligas HPO 5-10-0 e HPO 5-10-9 pode ser compreendida usando como referência a sequência de solidificação do HPO 3-5-0 e HPO 3-5-9, a diferença entre as ligas é a quantidade de carbonetos precipitados após solidificação. Para essas ligas, a sequência de solidificação ocorre pela formação de austenita primária (γ), carboneto M_2C (rico em V), carboneto M_7C_3 (rico em Cr) e M_2C (carboneto rico em Mo). Uma vez que estas ligas mostraram difratogramas de DRX semelhantes, com as mesmas fases de carboneto indexadas.

A sequência de solidificação de HPO 5-10-9 ocorre seguindo a sequência descrita para as ligas HPO 3-5-0, HPO 5-10-0 e HPO 3-5-9, no entanto, as curvas CRC HPO 5-10-9 mostram um pico extra na curva da 1ª derivada marcada em R6 na Figura 53(d), considerando esta evidência e o carboneto de M_6C indexado por DRX em HPO 5-10-9 é possível inferir a formação de M_6C como resultado da última transformação de fase durante a solidificação. As temperaturas das reações estão resumidas na Tabela 23.

⁷As curvas de resfriamento das ligas produzidas estão apresentadas individualmente no Apêndice C

Figura 53 CRC e curvas da 1ª e 2ª derivada das CRC: a)HPO 3-5-0, b)HPO 3-5-9, c)HPO 5-10-0 d)HPO 5-10-9; e) as microestruturas de e)HPO 5-10-0, f) HPO 5-10-9



Fonte: Autor

5.1.2.3 Caracterização microestrutural - Análise da composição química dos carbonetos

A caracterização microestrutural da liga HPO 5-10-9, foi realizada por MEV através da aquisição de imagens com detector de elétrons retro-espalhados que revelaram a pre-

Tabela 23 Possível sequência de solidificação para o FFBAE - Base hipoeutética

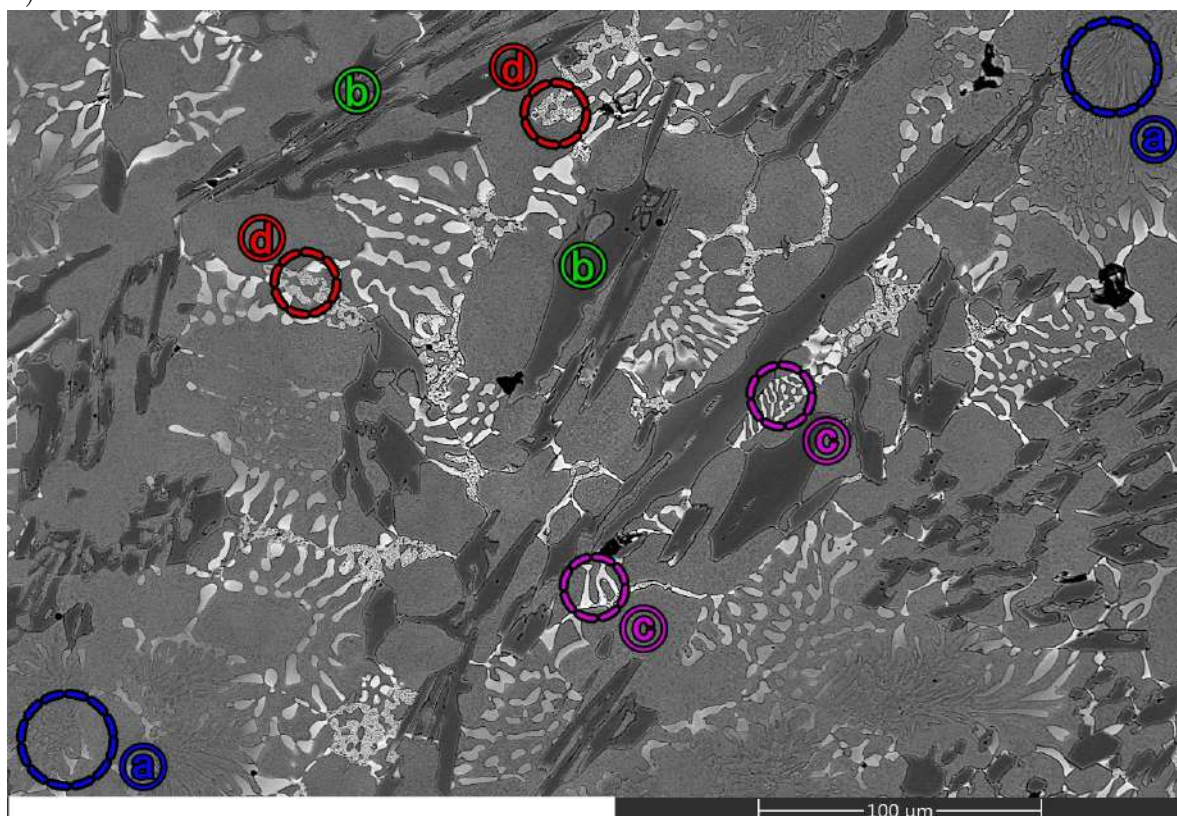
HPO	Reação	Temperaturas [°C]						$T_{solidus}$
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	
3-5-0	R1: $L1 \rightarrow \gamma + L2$	1278,5	1264	1227,5	1172,5	1154		R5
5-10-0	R2: $\gamma + V_2C + L3$	1313	1260,5	1246,5	1201,5	1187,5		R5
3-5-10	R3: $\gamma + M_7C_3 + L4$	1287	1259	1224,5	1195	1186		R5
5-10-9	R4: $\gamma + Mo_2C + L5$	1297,5	1234,5	1229,5	1223,5	1157	1138,5	R6
	R5: $\gamma + Mo_6C^*$							

* Mo_6C precipitação acontece como última reação de solidificação em HPO 5-10-9

Fonte: Autor

sença de cinco fases constituintes distintas, indicadas na Figura 54. Quatro tipos de carbonetos identificados como: (a) M_2C (cinza claro), (b) M_7C_3 (cinza escuro), (c) M_2C (branco) e (d) M_6C (cinza difuso).

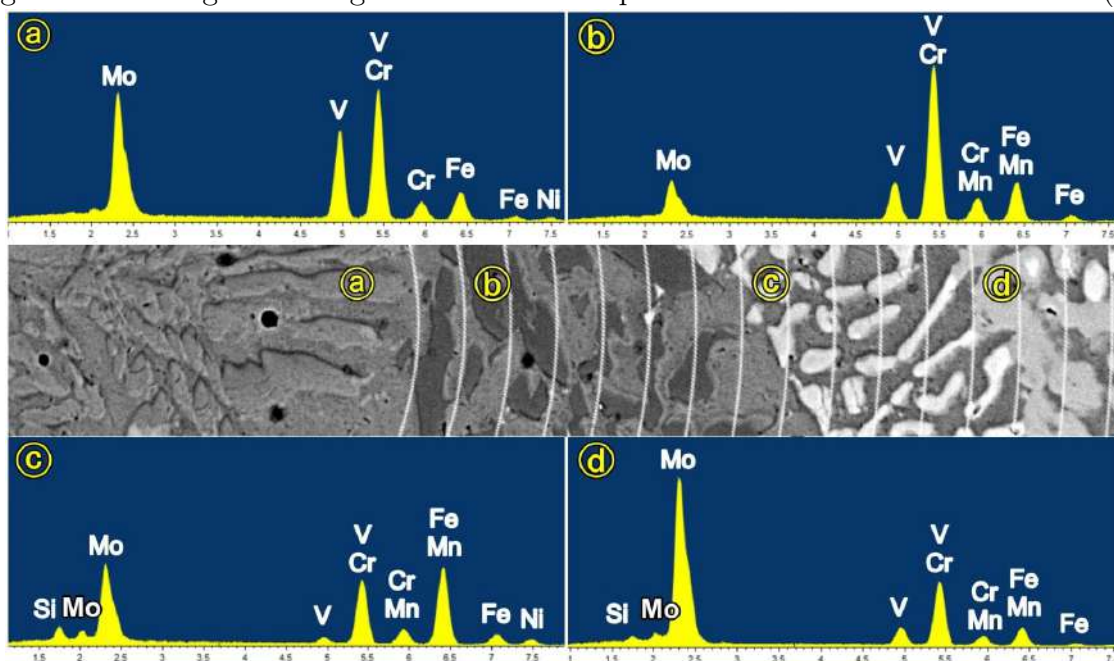
Figura 54 Imagem de elétrons retroespalhado da liga HPO 5-10-9, bruto de fusão (a) M_2C (rico em V), (b) M_7C_3 (rico em Cr), (c) M_2C (rico em Mo) e (d) M_6C (rico em Mo, Fe).



Fonte: Autor

Na Figura 55 estão indicados os diferentes carbonetos presentes na liga HPO 5-10-9. Os carbonetos identificados de "a" a "d" foram analisados por EDS, os resultados são mostrados na Figura 55 (a-d). A região marcada pela letra (a) contém o valor mais alto de V sendo identificada como carboneto M_2C (rico em V).

Figura 55 Micrografia da liga HPO 5-10-9 - Espectros de EDS de áreas marcadas (a-d)

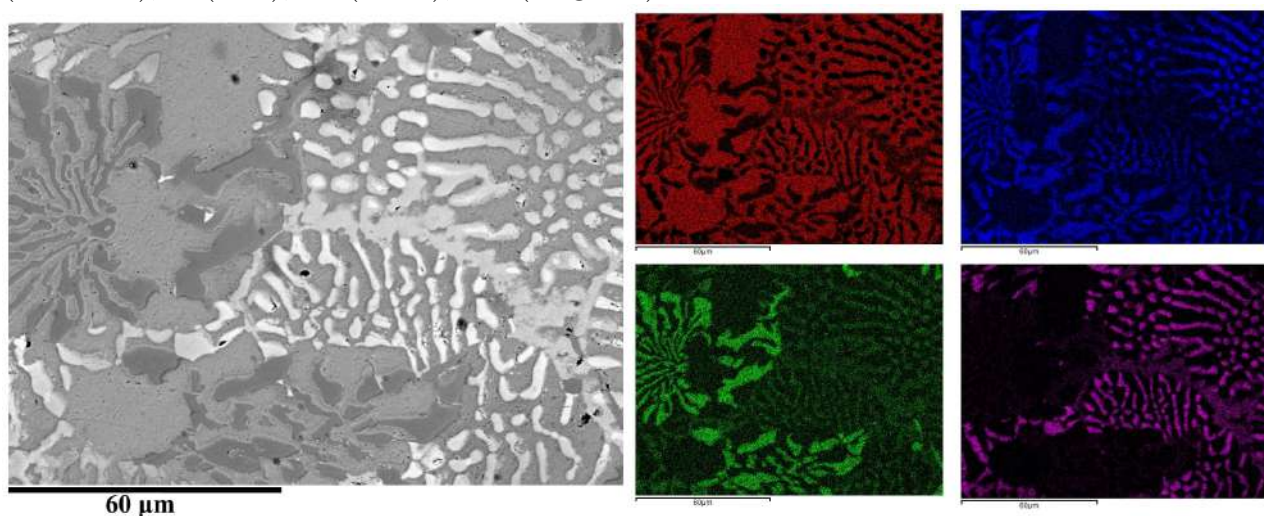


Fonte: Autor

A área cinza escura marcada pela letra (b) indica um carboneto M_7C_3 contendo principalmente Cr. Na área de cor branca marcada pela letra (c), o teor de Mo é maior do que outros elementos formadores de carboneto desta forma identificado como o carboneto M_2C (rico em Mo) com morfologia lamelar. A área marcada com a letra (d) é identificada como carboneto M_6C contendo principalmente Fe e Mo.

O FFBAE contém vários elementos com forte tendência à formação de carbonetos. Devido a esta facilidade na formação de carbonetos ocorre certa distribuição da composição química conforme ilustra a Figura 56 onde é possível identificar a solubilidade parcial dos elementos formadores de carboneto em um ou mais carbonetos nas diferentes regiões da liga. O Mo tem uma solubilidade parcial em carbonetos ricos em V, e os carbonetos M_2C (ricos em Mo) precipitam nos limites do M_2C (rico em V), e o último líquido precipita como M_6C com baixas quantidades de V.

Figura 56 Mapeamento de composição química por EDS da liga HPO 5-10-9 - solubilidade parcial dos elementos formadores de carbonetos nas diferentes fases presentes: Fe (vermelho), V (azul), Cr (verde), Mo (magenta).



Fonte: Autor

Como esperado, os carbonetos no FFBAE são carbonetos multicomponentes, enriquecidos com V, Cr e Mo porque esses elementos têm maior afinidade pelo carbono do que o ferro. A Tabela 24 mostra a composição média dos carbonetos investigados.

Tabela 24 Composição química dos carbonetos presentes em HPO 5-10-9 (% massa)

Carboneto	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	V	Fe
M_2C (V-rico)	26,59	2,62	0,30	1,11	23,39	16,45	16,16
	(1,59)	(0,85)	(0,04)	(0,08)	(2,37)	(1,53)	(3,79)
M_7C_3 (Cr-rico)	45,92	0,64		1,80	10,69	9,08	20,68
	(4,0)	(0,09)		(0,32)	(1,01)	(1,44)	(3,11)
M_2C (Mo-rico)	21,20	0,75		1,04	47,06	6,30	8,75
	(0,45)	(0,16)		(0,10)	(0,84)	(1,11)	(1,85)
M_6C	20,47	2,87	2,31	2,72	27,93	1,27	35,08
	(0,34)	(0,08)	(0,08)	(0,17)	(0,39)	(0,06)	(0,14)

Fonte: Autor

De acordo com os mapeamentos realizados mostrados na Figura 56, e os valores da composição química mostrados na Tabela 24 indicam uma solubilidade parcial de V e Mo no carboneto M_7C_3 (rico em Cr). V apresenta uma maior solubilidade no carboneto M_7C_3 do que Mo. De acordo com a análise química pontual por EDS, resumidas na Tabela 24, os carbonetos M_6C são empobrecidos em V em comparação com os carbonetos vizinhos M_2C (ricos em Mo), este tipo de carboneto apresenta mais teor de ferro e silício do que outros carbonetos.

A Tabela 25 mostra a composição média das fases da matriz metálica nas regiões eutéticas investigadas.

Tabela 25 Composição química da fase Austenita perto dos diferentes carbonetos em HPO 5-10-9 [% em massa]

Austenita (prox)	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	V	Fe
M ₂ C (rico em V)	12,78 (0,25)	13,31 (0,29)	1,37 (0,05)	2,81 (0,08)	3,49 (0,24)	1,48 (0,13)	59,40 (0,62)
M ₇ C ₃ (rico em Cr)	13,26 (4,70)	13,04 (0,68)	1,61 (0,22)	3,14 (0,29)	4,65 (0,64)	1,41 (0,3)	61 (1,53)
M ₂ C (rico em Mo)	12,70 (0,39)	9,90 (0,35)	1,86 (0,11)	3,66 (0,23)	5,56 (0,54)	0,69 (0,14)	62,91 (0,96)
M ₆ C	13,63 (0,68)	9,39 (0,58)	1,79 (0,01)	3,99 (0,20)	6,64 (0,16)	0,50 (0,03)	62,62 (2,04)

Fonte: Autor

A análise pontual de EDS para diferentes regiões da matriz metálica ao longo do HPO 5-10-9 permite a elaboração de algumas hipóteses sobre os fenômenos de segregação durante a solidificação. Alguns elementos como V e Ni diminuem com a evolução das frações sólidas no FFBAE. O teor de Cr para esta liga permanece estável em torno de 12-13%. A composição química da Tabela 25 sugere que o Mn, Si e Mo segregam para o líquido durante a formação das primeiras dendritas da matriz metálica. Essa segregação justifica a diferença entre a composição química da austenita em torno de diferentes tipos de carbonetos.

Conforme literatura a adição de elementos formadores de carbonetos, em concentrações elevadas, pode afetar o caminho de solidificação e a composição química de carbonetos em ferros fundidos resistentes à abrasão. As composições dos carbonetos eutéticos M₇C₃ presentes em HPO 5-10-9 são diferentes das sugeridas pelo sistema Fe-Cr-C devido à adição de elementos formadores de carbonetos. Esse comportamento foi descrito em pesquisas anteriores de Yamamoto *et al.*(2014), Chung *et al.*(2013), e Filipovic *et al.*(2012).

São geralmente aceitos que as adições de Mo levam à formação de carbonetos ricos em Mo, carbonetos do tipo M₂C ou M₆C, dependendo da relação Cr/C na liga.(IMURAI, *et al.* 2014). Os carbonetos na microestrutura HPO 5-10-9 podem ser categorizados de acordo com diferentes morfologias, os carbonetos M₂C (alto-V) apresentam morfologia semelhante a coral, esse tipo de estrutura foi descrito na literatura por Hashimoto *et al.* (2004) e Wu *et al.* (1995,1996). O carboneto eutético M₇C₃ apresentou morfologia em

forma de bastão e em forma de lâmina, o mesmo tipo de morfologia descrito por Dogan *et al.* (1997) e Tabrett *et al.* (1996), o M_2C (rico-Mo) e o M_6C apresentam uma morfologia de estrutura eutética celular/lamelar descrita por Wu *et al.* (1996), Choi *et al.* (1992), e DeMello *et al.* (1993).

5.1.3 EXPERIMENTO B - Ferro Fundido Branco de Alta Entropia: Solidificação, identificação de fases, e caracterização microestrutural - Base Hipereutética

5.1.3.1 Solidificação, identificação de fases

Novamente, uma vez que a nova classe de Ferro Fundido Branco de Alta Entropia contém vários elementos de liga com forte tendência de formação de carbonetos é complicado o entendimento de sua solidificação. Para entender os efeitos das adições de V, Mo no fenômeno de solidificação no conjunto Hipereutético, duas Curvas de Resfriamento Contínuo (CRC) foram coletadas, durante a solidificação de cada uma das ligas produzidas para realização da análise térmica newtoniana.

Para melhor entendimento da sequência de solidificação das ligas de FFBAE identificou-se as fases precipitadas através da análise de DRX, os resultados encontrados estão resumidos na Tabela 26.

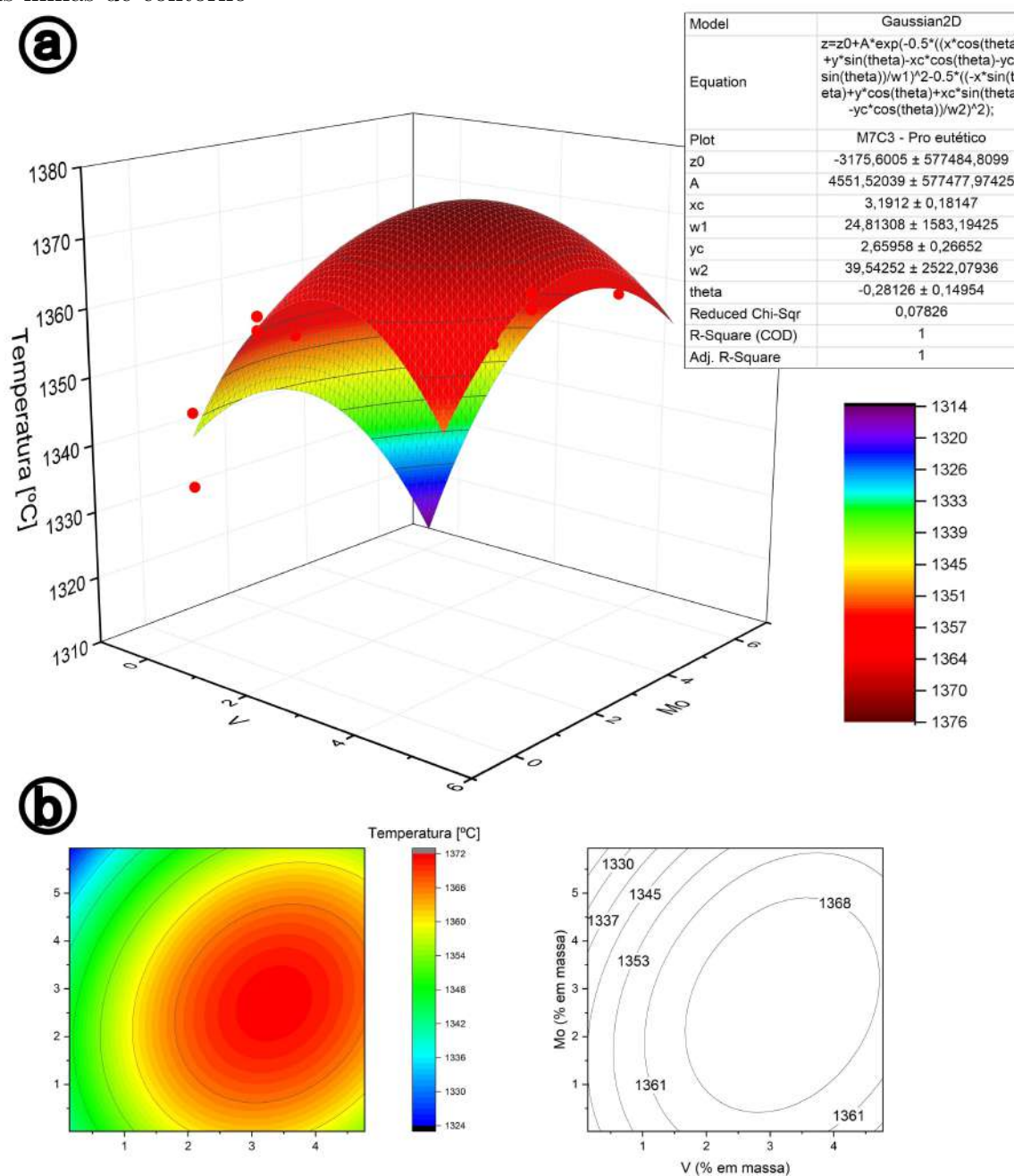
Tabela 26 Percentual fases obtida pelo método Rietveld a por DRX: Ligas Hipereutéticas

Ligas	Fases					
	Fe - α	Fe - γ	Mo_2C	Cr_7C_3	V_4C_3	$Cr_{23}C_6$
HPR 0-0	-	63 (1)		37 (1)		
HPR 0-4	17,8 (0,5)	60,3 (0,8)	3,9 (0,3)	18 (1)		
HPR 2-4	27,5 (0,7)	51,2 (0,8)	4,3 (0,4)	17 (1)		
HPR 1-2	19,7 (0,6)	58,1 (0,6)	3,2 (0,4)	19 (1)		
HPR 4-2	8,8 (0,5)	65 (1)	2,8 (0,5)	22 (1)	1,4 (0,5)	
HPR 1-6	10 (0,8)	63 (1)	3,1 (0,3)	22 (1)		1,9 (0,6)
HPR 4-6	11,6 (0,5)	64 (1)	1 (0,3)	17 (1)	6,6 (0,6)	

Fonte: Autor

Para dar continuidade ao estudo da solidificação dos FFBAE Hipereutéticos optou-se pela construção de superfícies de resposta para análise das adições dos elementos de liga nas Temperaturas $T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutético}$ e $T_{solidus}$. Os gráficos com os modelos de superfícies tridimensionais⁸ e projeções das superfícies de contorno para as temperaturas investigadas estão representados nas figuras Figura 57, Figura 58 e Figura 59.

Figura 57 Representação gráfica da superfície-*liquidus* para os FFBAE de base hipereutética: a) Modelo tridimensional da superfície de resposta; b) Projeção bidimensional das linhas de contorno



⁸Representação gráfica tridimensional para as superfícies referentes a $T_{M7C3-eutético}$ e $T_{solidus}$ estão representadas no Apêndice D

Figura 58 Representação gráfica da superfície- $M7C_3$ eutético para os FFBAE de base hipereutética: Projeção bidimensional das linhas de contorno

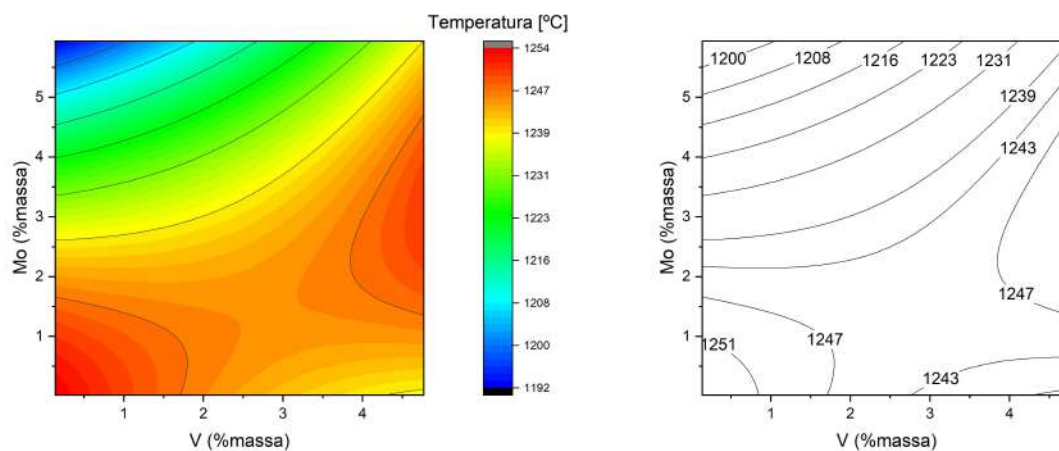
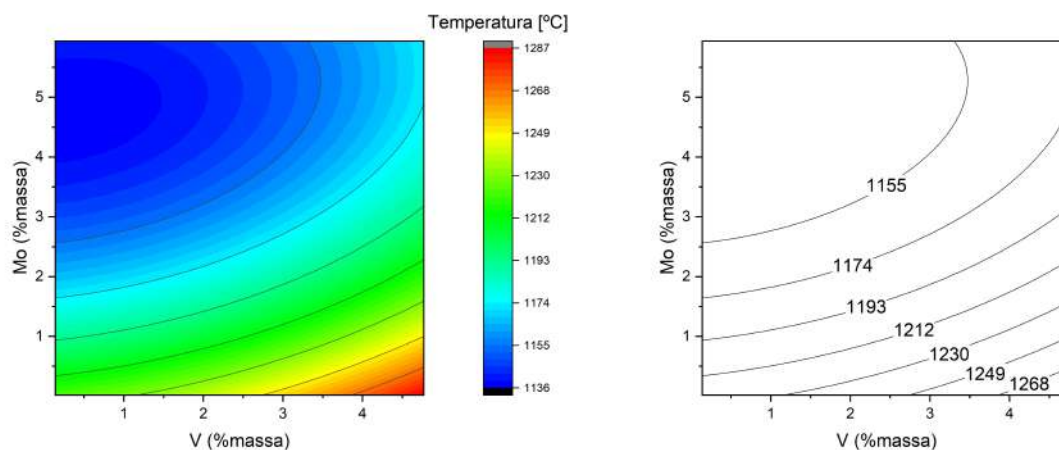


Figura 59 Representação gráfica da superfície-*solidus* para os FFBAE de base hipereutética: Projeção bidimensional das linhas de contorno

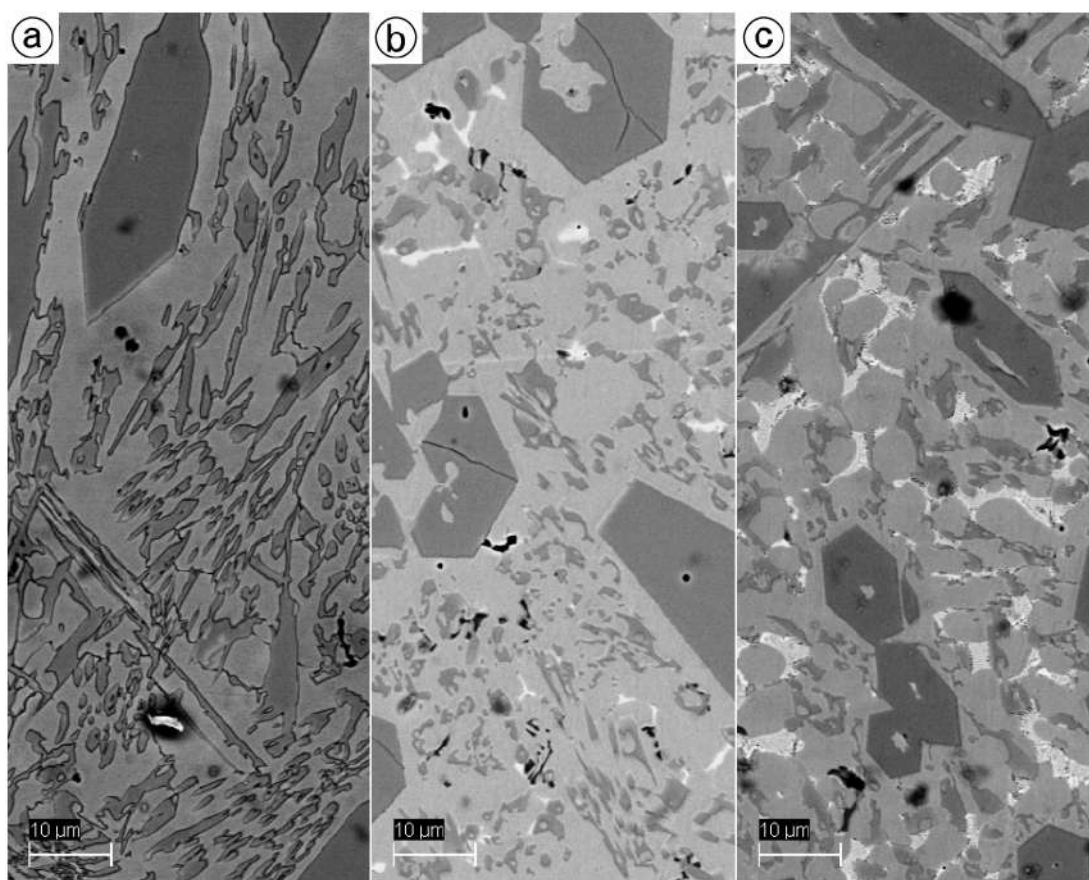


As superfícies geradas com os dados experimentais coletados das Temperaturas $T_{liquidus}$, $T_{M7C_3-eutético}$ e $T_{solidus}$ do sistema Hipereutético não mostram grandes alterações nas temperaturas de reação. De acordo com R. J. Chung (2013) as adições de V e Mo pouco exercem influência na sequência de solidificação, entretanto apresentam alterações significativas na microestrutura final com a presença de carbonetos de V e carboneto de Mo.

5.1.3.2 Caracterização Microestrutural - Análise de carbonetos

A Figura 60 apresenta o comparativo entre a liga base HPR 0-0 e as ligas HPR 4-2 e HPR 4-6. A adição dos elementos de liga (V e Mo) em HPR 4-2 e HPR 4-6 levou a modificação da morfologia dos carbonetos M_7C_3 eutético além da presença de novos carbonetos ricos nos elementos adicionados, Figura 60(b) e Figura 60(c).

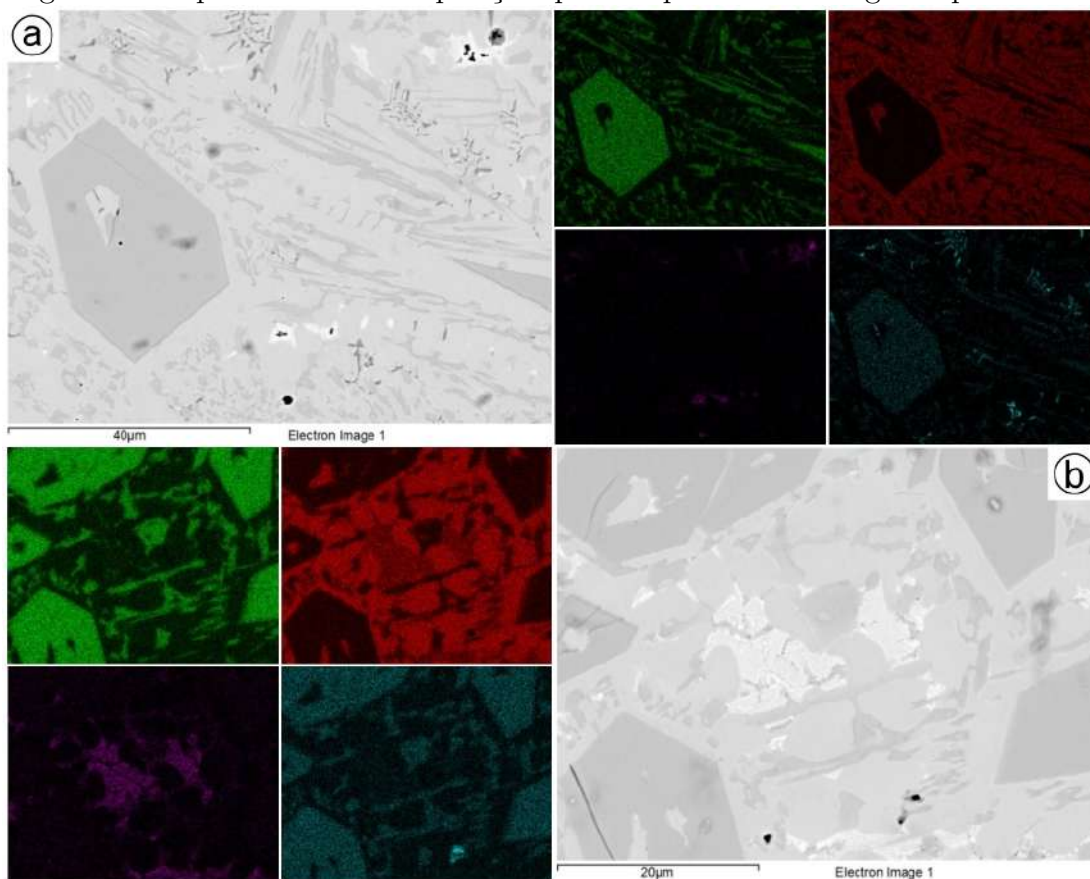
Figura 60 Microestruturas das ligas hiperueutéticas - a) HPR 0-0, b) HPR 4-2 e c) HPR 4-6



Fonte: Autor

A Figura 61 apresenta o mapeamento de composição química por EDS para os principais elementos formadores/modificadores de carbonetos, para as ligas do grupo hiperueutético.

Figura 61 Mapeamento de composição química por EDS das ligas Hipereutéticas



Fonte: Autor

De maneira genérica torna-se possível afirmar que a adição de elementos com forte tendência a formação de carboneto como V, Mo quando adicionados às ligas competem com o Cr da liga base durante as transformações eutéticas, e também apresentam certa solubilidade na estrutura do carboneto M_7C_3 como resultado obtém-se carbonetos mais refinados e uma microestrutura de melhor desempenho para a maioria das aplicações. Estas observações estão de acordo com os estudos de R. J. Chung *et al.* (2013) e A-S. Jain (2021).

5.1.4 EXPERIMENTO C - Propriedades Mecânicas

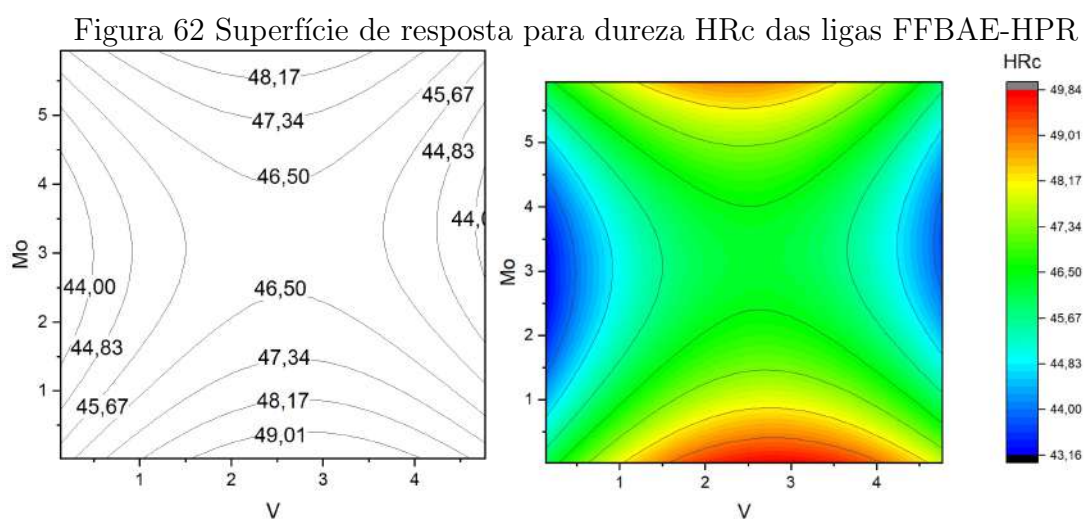
- Resistência a Tração e Dureza

Para as ligas de base hipoeutética produzidas elaborou-se um modelo de regressão linear multivariável considerando os valores de dureza HRC como variável dependente e as variações de fração atômica dos ligantes V, Mo e Ni como variáveis independentes.

$$HRC = 45 - 166[Ni] + 62[Mo] + 163[V] + 1557[Ni*Mo] - 251[Ni*V] - 4225[V*Mo] \dots (21)$$

($R^2: 0,996$ - $R^2\text{-Ajust.}: 0,996$; V:[0; 0,07]; Mo:[0; 0,07]; Ni: [0; 0,09]).

Para as ligas de base hipereutética uma superfície de resposta para os valores de dureza foi elaborado. O modelo de regressão linear e superfície de resposta (Figura 62) estão descritos abaixo:



Fonte: Autor

A composição química, o valor C_{bal} , a microdureza da matriz metálica em cada amostra HPO 0-0-0 a HPO 5-10-9, solidificados em moldes de areia, estão resumidos na Tabela 27. Considerando os valores de microdurezas apresentados na Tabela 27 elaborou-se um modelo de regressão linear multivariável considerando os valores de microdureza como variável dependente e as variações do %massa dos ligantes V, Mo e Ni dos FFBAE - HPO como variáveis independentes.

Tabela 27 Composição Química (% massa), C_{bal} e Tipo de Carboneto Eutético

	C	Cr	Mo	V	Ni	C_{esteq}	C_{bal}	Microdureza [HV]
HPO 0-0-0	2,47	18,90	0,02	0,11	0,12	1,90	0,57	427,9 (10,5)
HPO 5-0-0	2,39	18,93	0,05	5,10	0,25	3,08	-0,69	735,1 (71,9)
HPO 0-10-0	2,40	18,70	8,59	0,24	0,08	2,45	-0,05	484,7 (16,9)
HPO 5-10-0	2,40	19,01	9,51	6,85	0,18	4,09	-1,69	313,4 (36,6)
HPO 0-0-9	2,27	18,11	0,13	0,11	9,02	1,83	0,44	336,3 (21,6)
HPO 5-0-9	2,37	19,14	0,04	3,93	10,25	2,82	-0,45	369 (2,5)
HPO 0-10-9	2,10	18,92	10,50	0,28	9,92	2,60	-0,5	364,3 (24,5)
HPO 5-10-9	2,39	18,59	11,60	5,96	9,62	3,97	-1,58	293,5 (7,5)

$$C_{bal} = \%C - 0,099[\%Cr] - 0,063[\%Mo] - 0,235[\%V]$$

Fonte: Autor

O modelo matemático é descrito por:

$$HV = 420 - 17,8[Ni] + 2,4[Mo] + 52,6[V] - 0,4[Ni*V] + 1,4[Ni*Mo] - 6,8[V*Mo] \dots \dots (22)$$

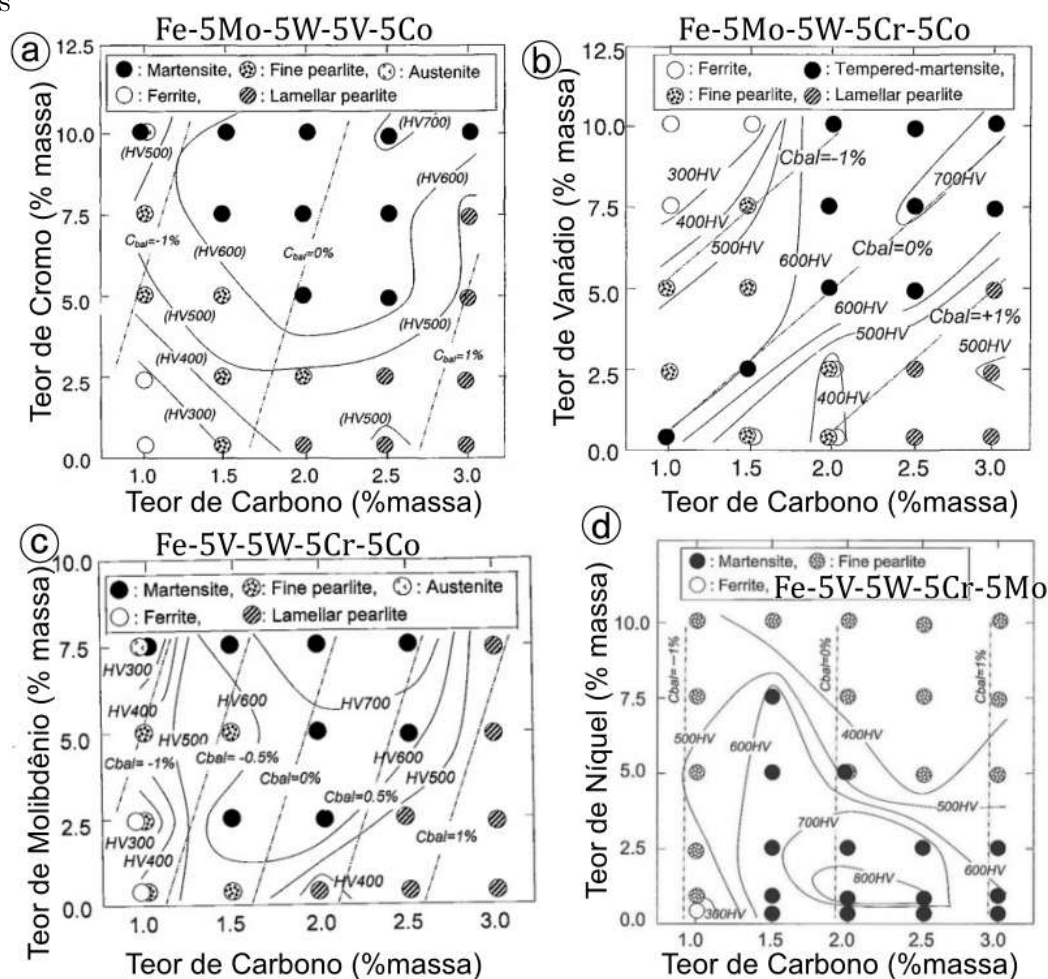
($R^2:0,994$ - R^2 -Ajust.: $0,950$; V:[0, 7]; Mo:[0, 12]; Ni: [0, 10]).

Além da influência dos elementos descrita pelo modelo proposto, a variável independente C_{bal} apresenta influência na microdureza da matriz metálica, a importância do C_{bal} na dureza dos FF BMC também foi reportada na literatura por M. Hasimoto e co-autores (2006, 2007a, 2007b, 2014). a Figura 63 apresenta os mapas de microdureza e microestrutura elaborados por M. Hasimoto para diferentes sistemas multicomponentes.

Os resultados de resistência à tração⁹ e alongamento das ligas FFBAE são apresentados na Tabela 28, para as ligas do grupo hipoeutético as adições aumentam a resistência a tração e alongamento, para os resultados de dureza as adições dos elementos formadores de carboneto aumentam os valores de dureza, já a adição de Ni diminui a dureza das ligas produzidas, a hipótese levantada para justificar este comportamento está relacionado ao refino microestrutural obtido nos FFBAE através das adições justificando o aumento da σ_{UTS} , a redução dos valores de dureza e microdureza acredita-se estar relacionado aos elevados valores negativos de C_{bal} e Ni presente na matriz.

⁹A configuração experimental aplicada é apresentada no Apêndice H

Figura 63 Mapas de microdureza e microestrutura para diferentes sistemas multicomponentes



Fonte: Adaptado de HASIMOTO *et. al* (2006, 2007a, 2007b, 2014)

Tabela 28 Valores de resistência à tração e alongamento para algumas ligas de FFBAE

FFBAE	Mo (%massa)	V (%massa)	Ni(%massa)	σ_{UTS} (MPa)	ϵ (%)
HP0 0-0-0	0,02	0,11	0,12	571,5	0,21
HP0 5-10-9	11,6	5,96	9,62	795	0,7
HP0 5-5-5	6,12	7,14	4,87	712	0,55
HP0 3-10-5	12,78	3,56	4,76	854	0,88
HP0 3-5-9	6,32	4,05	10,38	657	0,62
HPR 0-0	0,02	0,14	6,23	586	0,93
HPR 4-2	2,08	4,77	6,2	407	0,28
HPR 1-6	5,44	1,79	6,1	301	0,09
HPR 4-6	5,94	3,79	5,7	312	0,31

Fonte: Autor

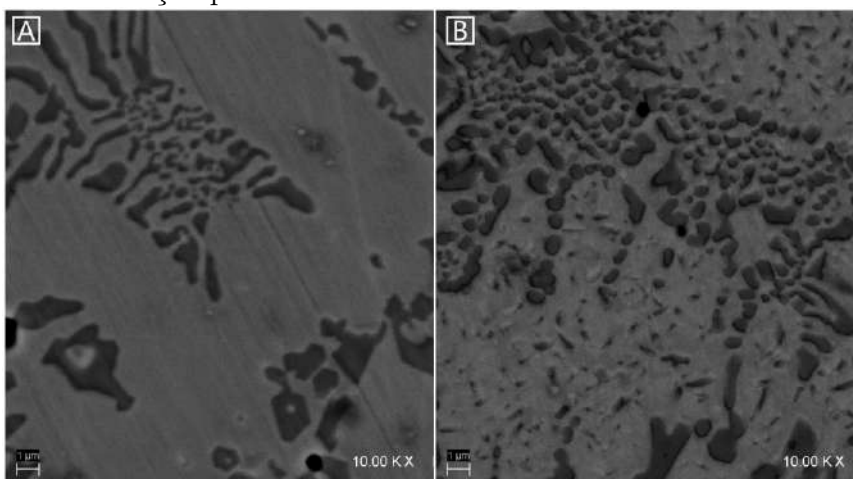
Os resultados observados para as influências dos elementos V, Mo e Ni na microdureza das matriz metálica das ligas do conjunto hipoeutético estão de acordos com os resultados reportados na literatura por M. Hasimoto e co-autores (2006, 2007a, 2007b, 2014). Para o grupo de ligas hipereutéticas as adições dos elementos de liga reduziram

as respostas de resistência à tração e não apresentaram grandes alterações nos valores de dureza. Quanto a diminuição da resistência a tração das ligas deste conjunto, sua resposta pode ter relação com fração excessiva de carbonetos presentes. De acordo com M. Hasi-moto e co-autores (2006, 2007a, 2007b, 2014) também observa-se reduções na respostas de resistência a tração de FFBMC com o quantidade de carbonetos excessiva.

5.1.5 EXPERIMENTO D - Tratamento Térmico

A Figura 64 apresenta em maior magnificação o comparativo entre as microestruturas das ligas HPO 0-0-0 e HPO 0-0-0(TT) identificando precipitação secundária de carbonetos, ¹⁰ após tratamento térmico de desestabilização das dendritas de austenita primária.

Figura 64 Microestrutura da liga HPO 0-0-0: A) Bruto de Fusão; B) Após tratamento térmico de desestabilização por 5h a 950°C



Fonte: Autor

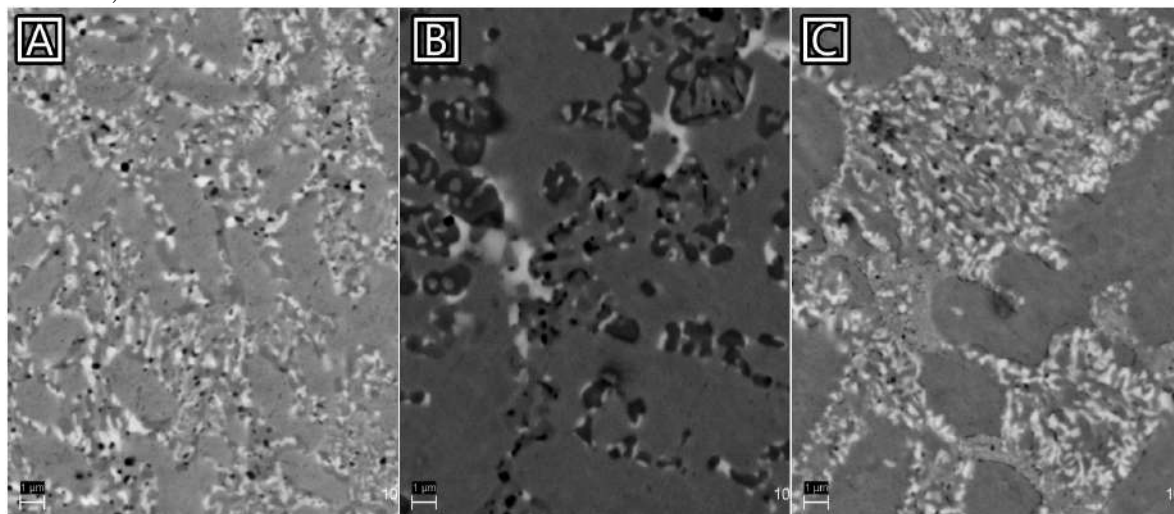
O tratamento de desestabilização geralmente é feito em uma faixa de temperatura de 800 a 1100° C por 1 a 6 h, seguido de resfriamento a ar ou têmpera com água ou óleo. Este tratamento térmico desestabiliza a austenita e reduz seus teores de carbono e cromo através da precipitação de carbonetos secundários, facilitando a transformação de austenita em tratamentos subsequentes. Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996) notaram que após a desestabilização, carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 secundários precipitam para teor de cromo superior a 25% e 15–20%, respectivamente. (JAIN A-S *et al.*, 2022, TABRETT *et al.*, 1996).

¹⁰Detalhamento referente a composição química do carboneto de Cr eutético e secundários presentes em HPO 0-0-0 estão detalhados no Apêndice I

A.E. Karantzalis (2009) avaliou o tratamento térmico de desestabilização da austenita em diferentes temperaturas. A composição química das liga investigada por Karantzalis é muito similar a composição HPO 0-0-0. Desta forma é esperado o mesmo comportamento durante o tratamento térmico de desestabilização. De acordo com Karantzalis a desestabilização a 800° C resulta na precipitação gradual de do carboneto secundário $M_{23}C_6$, levando a um aumento gradual na dureza do material. Em desestabilizações realizadas a temperaturas mais elevadas como 900, 1000 e 1100° C, ocorreu um aumento acentuado inicial na dureza, atingindo um patamar que foi seguido por uma tendência ligeiramente decrescente. A combinação da martensita formada, estequiometria e morfologia dos carbonetos secundários presentes (principalmente M_7C_3) são os responsáveis pelos valores de dureza obtidos. (KARANTZALIS, A.E., 2009)

Para a amostra HPO 5-10-9(TT) também foi possível identificar pequena quantidade de precipitação secundária no interior dos grãos de austenita primária, já para as amostras HPO 5-5-5(TT) e HPO 3-10-5(TT) o comparativo das duas não identifica a precipitação secundária, conforme representado na Figura 65. A não observação do fenômeno de precipitação de carbonetos secundários nas composições de FFBAE pode estar relacionado com os baixos teores %C disponíveis na matriz metálica para os fenômenos de precipitação. Numericamente este potencial de carbono disponível pode ser interpretado pelo valor do C_{bal} . Entretanto para as ligas HPO 5-5-5, HPO 3-10-5 e HPO 3-10-9, mostradas na Figura 65, os valores C_{bal} são 'negativos' indicando uma indisponibilidade de carbono para transformações secundárias.

Figura 65 Microestruturas dos FFBAE após tratamento térmico: A) HPO 5-10-9 - B) 5-5-5 - C) 3-10-5



Fonte: Autor

5.2 Avaliação da resistência ao desgaste

A avaliação de resistência frente ao desgaste abrasivo de alguma das ligas desenvolvidas no projeto de FFBAE foi realizada através de ensaios padronizados pelas normativas ASTM G133-05.

5.2.1 EXPERIMENTO E - Resistência à Abrasão - ASTM G133 - FFBAE

O método descrito pela normativa ASTM G133 permite determinar o desgaste por deslizamento de materiais usando configuração geométrica de ensaio, "esfera-sobre-plano", onde ocorre o movimento linear e recíproco da esfera (contra-corpo) sob o corpo do material de análise sob condições pré-determinadas de carregamento.

As principais respostas de interesse, coletadas nos experimentos para avaliação da resistência ao desgaste das ligas desenvolvidas e efeito do tratamento térmico de desestabilização da austenita foram as seguintes: os volumes de desgaste da amostra plana conforme ASTM D7755; o coeficiente de atrito cinético (CoF/μ_C), taxa linear de desgaste (W_l) e a taxa de desgaste específica (κ).

Para a realização dos experimentos de desgaste foram escolhidas algumas das composições para avaliação dos efeitos da adição de ligantes. As condições de ensaios realizadas e os resultados¹¹ estão resumidos nas Tabela 29, Tabela 30, Tabela 31 e Tabela 32.

¹¹Os valores de d_4 referentes calculados conforme a norma ASTM G133 estão descritos no apêndice E

Tabela 29 Ensaios de desgaste por deslizamento (Carga *vs.* Entropia): FFBAE-HPO

Ligas	Carga [N]	CoF	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 0-0-0	2	0,298	0,00299	1,048000	3,96E-08	1,98E-08
HPO 0-0-0	2	0,305	0,00223	0,945000	3,28E-08	1,64E-08
HPO 5-10-9	2	0,293	0,00145	1,059000	1,90E-08	0,951E-08
HPO 5-5-5	2	0,233	0,00094	1,017000	1,28E-08	0,640E-08
HPO 3-10-5	2	0,324	0,00160	0,958000	2,31E-08	1,16E-08
HPO 3-5-9	2	0,276	0,00139	0,989000	1,95E-08	0,977E-08
HPO 0-0-0	8	0,241	0,00442	0,687000	8,93E-08	1,12E-08
HPO 0-0-0	8	0,241	0,00416	0,589000	9,81E-08	1,23E-08
HPO 5-10-9	8	0,225	0,01591	0,969000	22,8E-08	2,85E-08
HPO 5-5-5	8	0,228	0,00261	0,729000	4,98E-08	0,622E-08
HPO 3-10-5	8	0,235	0,00262	0,637000	5,71E-08	0,714E-08
HPO 3-5-9	8	0,230	0,00526	0,689000	10,6E-08	1,32E-08

Fonte: Autor

Considerando que para todos os experimentos realizados as condições de ensaios iniciais foram de amplitude de deslocamento fixa de 1 mm, os ensaios realizados com cargas de 8N apresentaram amplitude de deslocamento consideravelmente inferior ao especificado na máquina de ensaio. Devido a esta diferença, para o conjunto de testes na avaliação do efeito do tratamento térmico e avaliação das ligas do conjunto de base hipereutética foram realizados ensaios considerando apenas cargas de ensaio de 2N.

Tabela 30 Ensaios de desgaste por deslizamento (Trat. Térm.*vs.*Entropia): FFBAE-HPR

Ligas	*Trat. Térmico	CoF	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPR 0-0	0	0,309	0,00124	0,971000	1,77E-08	0,887E-08
HPR 4-2	0	0,208	0,00087	1,064000	1,14E-08	0,569E-08
HPR 4-6	0	0,225	0,00119	1,019000	1,62E-08	0,810E-08
HPR 0-0	1	0,270	0,00185	1,006000	2,55E-08	1,270E-08
HPR 4-2	1	0,209	0,00077	1,050000	1,01E-08	0,507E-08
HPR 4-6	1	0,262	0,00109	1,003000	1,51E-08	0,756E-08

*Tratamento Térmico: 0 - Amostras bruta de fusão; 1 - Amostras tratadas termicamente

Fonte: Autor

Para o cálculo do volume desgastado, conforme metodologia da ASTM D7755, foi necessário determinar a área planimétrica da região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha, conforme representação da Figura 66 (região A). Para determinar o perfil de desgaste no centro da trilha realizou-se a caracterização das trilhas de desgastes através de perfilometria óptica tridimensional. Para cada uma das trilhas foi gerado superfície tridimensional da pista de desgaste, o que possibilita a aquisição do perfil na

Tabela 31 Ensaio de desgaste por deslizamento (Trat. Térm. vs. Entropia): FFBAE-HPO

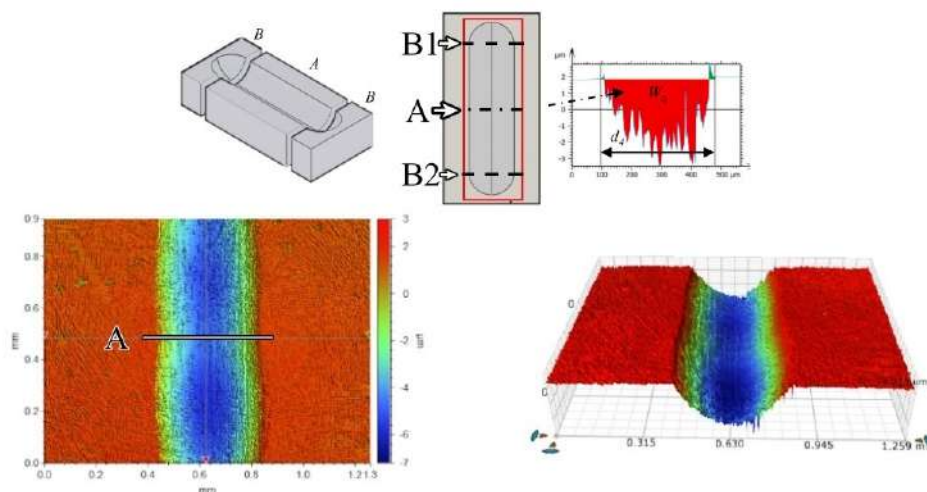
Ligas	*Trat. Térmico	CoF	Volume desg. [mm ³]	s	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 0-0-0	0	0,298	0,002990	1,048000	3,96E-08	1,980E-08
HPO 5-10-9	0	0,293	0,00145	1,059000	1,90E-08	0,951E-08
HPO 5-5-5	0	0,233	0,00094	1,017000	1,28E-08	0,640E-08
HPO 3-10-5	0	0,324	0,0016	0,958000	2,31E-08	1,160E-08
HPO 3-5-9	0	0,276	0,00139	0,989000	1,95E-08	0,977E-08
HPO 0-0-0	1	0,370	0,00228	0,985000	3,22E-08	1,610E-08
HPO 3-10-9	1	0,247	0,00052	0,998000	0,73E-08	0,362E-08
HPO 5-5-5	1	0,313	0,00113	0,995000	1,57E-08	0,787E-08
HPO 3-10-5	1	0,277	0,00076	1,003000	1,05E-08	0,526E-08
HPO 3-5-9	1	0,330	0,00125	1,015000	1,71E-08	0,854E-08

*Tratamento Térmico: 0 - Amostras bruta de fusão; 1 - Amostras tratadas termicamente

Fonte: Autor

parte central. Com os dados referentes ao perfil central foi possível a reconstrução do perfil e determinar uma equação algébrica que apresenta bom ajuste ao perfil e possibilite realizar o cálculo da área do perfil através de métodos computacionais. A Figura 66 apresenta os resultados da reconstrução topográfica da Liga HPO 0-0-0, os demais perfil topográficos das região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha para as demais ligas estarão representadas no Apêndice F.

Figura 66 Exemplo de perfilometria tridimensional para o cálculo do volume desgastado



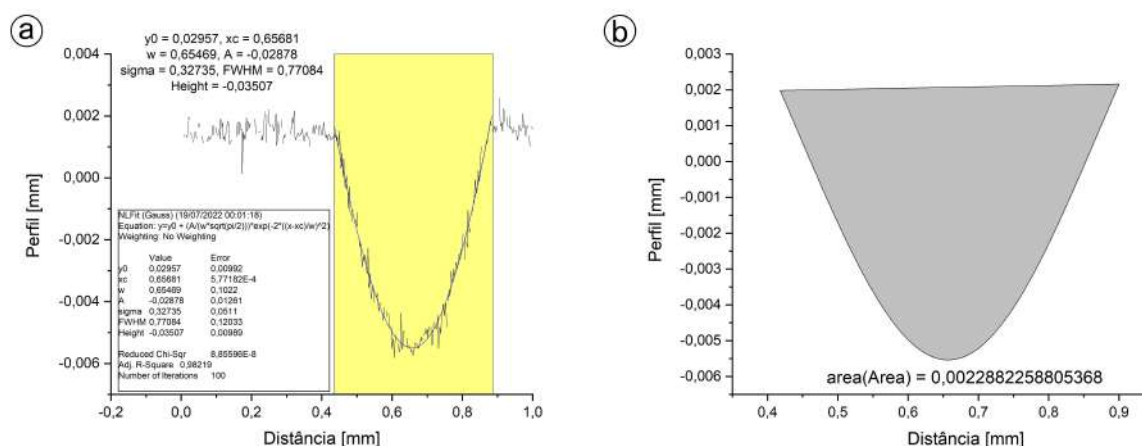
Ensaio: HPO 0-0-0 (2 N)

Fonte: Autor

Com os dados topográficos da linha A, representada na Figura 66 é possível a criação do perfil e ajuste de uma equação gaussiana para posterior cálculo da área do perfil investigado. A Figura 67(a) representa o perfil a reconstrução do perfil, Figura 67(b)

representa o cálculo da área planimétrica da região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha.

Figura 67 Região de desgaste transversal perpendicular no centro da trilha: a) Perfil topográfico da linha central e ajuste gaussiano, b) Cálculo da área do perfil.



Fonte: Autor

Com a finalidade de produzir um número maior de informação para as análises comparativas entre as ligas desenvolvidas realizou-se mais alguns experimentos descritos na Tabela 32. A análise dos resultados será feita através da blocagem dos resultados para as ligas com adições de Ni, V, e Mo e construção de matrizes de experimentos fatoriais para análise conjunta. As matrizes estão descritas nas Tabela 33, Tabela 36 e Tabela 37.

Tabela 32 Ensaio complementares para análises comparativas - desgaste por deslizamento

Ligas	Carga	*Tratamento Térmico	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 0-0-0	5	1	0,00504	1,012	6,92E-08	1,38E-08
HPO 0-0-0	8	1	0,00454	0,674000	9,36E-08	1,17E-08
HPR 0-0	5	0	0,00259	0,983000	3,66E-08	0,733E-08
HPR 0-0	8	0	0,00333	0,754000	6,14E-08	0,767E-08
HPO 5-10-9	4	1	0,00154	0,987000	2,16E-08	0,541E-08
HPO 3-10-5	4	1	0,00124	1,004000	1,72E-08	0,430E-08
HPO 5-5-5	6	1	0,00176	0,954000	2,56E-08	0,427E-08
HPO 3-5-9	6	1	0,00506	0,925000	7,59E-08	1,270E-08
HPR 4-2	4	0	0,00256	0,937000	3,79E-08	0,948E-08
HPR 1-6	2	0	0,00114	0,973000	1,59E-08	0,794E-08
HPR 1-6	6	0	0,00225	0,873000	3,57E-08	0,595E-08
HPR 4-6	4	0	0,00175	0,911000	2,67E-08	0,666E-08
HPR 4-6	6	0	0,00237	0,885000	3,71E-08	0,619E-08

*Tratamento Térmico: 0 - Amostras bruta de fusão; 1 - Amostras tratadas termicamente

Fonte: Autor

Tabela 33 Análise comparativa - Carga vs. Entropia - Ligas Hipoeutéticas (FFBAE-CA)

Ponto	Liga	Carga	*Entropia	Volume desg. [mm ³]	W(l) [mm ²]	κ [mm ² /N]	CoF
1	HPO 0-0-0	2	0	0,00299	3,96E-08	1,98E-08	0,298
2	HPO 0-0-0	8	0	0,00442	8,93E-08	1,12E-08	0,241
3	HPO 3-10-9	2	1	0,00144	1,90E-08	0,951E-08	0,293
4	HPO 3-10-9	8	1	0,01595	22,8E-08	2,85E-08	0,225
5	HPO 0-0-0	2	0	0,00223	3,28E-08	1,64E-08	0,291
6	HPO 0-0-0	8	0	0,00416	9,81E-08	1,23E-08	0,238
7	HPO 3-10-9	2	1	0,00146	1,90E-08	0,951E-08	0,315
8	HPO 3-10-9	8	1	0,01588	22,8E-08	2,85E-08	0,238
9	HPO 0-0-0	2	0	0,00299	3,96E-08	1,98E-08	0,305
10	HPO 0-0-0	8	0	0,00442	8,93E-08	1,12E-08	0,242
11	HPO 5-5-5	2	1	0,00093	1,28E-08	0,640E-08	0,233
12	HPO 5-5-5	8	1	0,00261	4,98E-08	0,622E-08	0,228
13	HPO 0-0-0	2	0	0,00223	3,28E-08	1,64E-08	0,312
14	HPO 0-0-0	8	0	0,00416	9,81E-08	1,23E-08	0,245
15	HPO 5-5-5	2	1	0,00095	1,28E-08	0,640E-08	0,224
16	HPO 5-5-5	8	1	0,00262	4,98E-08	0,622E-08	0,228
17	HPO 0-0-0	2	0	0,00299	3,96E-08	1,98E-08	0,298
18	HPO 0-0-0	8	0	0,00442	8,93E-08	1,12E-08	0,241
19	HPO 3-10-5	2	1	0,00165	2,31E-08	1,16E-08	0,324
20	HPO 3-10-5	8	1	0,0026	5,71E-08	0,714E-08	0,235
21	HPO 0-0-0	2	0	0,00223	3,28E-08	1,64E-08	0,291
22	HPO 0-0-0	8	0	0,00416	9,81E-08	1,23E-08	0,242
23	HPO 3-10-5	2	1	0,00154	2,31E-08	1,16E-08	0,329
24	HPO 3-10-5	8	1	0,00264	5,71E-08	0,714E-08	0,238
25	HPO 0-0-0	2	0	0,00299	3,96E-08	1,98E-08	0,305
26	HPO 0-0-0	8	0	0,00442	8,93E-08	1,12E-08	0,244
27	HPO 3-5-9	2	1	0,00137	1,95E-08	0,977E-08	0,276
28	HPO 3-5-9	8	1	0,00526	10,6E-07	1,32E-08	0,230
29	HPO 0-0-0	2	0	0,00223	3,28E-08	1,64E-08	0,312
30	HPO 0-0-0	8	0	0,00416	9,81E-08	1,23E-08	0,246
31	HPO 3-5-9	2	1	0,00141	1,95E-08	0,977E-08	0,278
32	HPO 3-5-9	8	1	0,00526	10,6E-08	1,32E-08	0,235

*Entropia: 0 - Liga Base; 1 - Amostras de FFBAE Fonte: Autor

Considerando os valores apresentados na Tabela 33, os modelos calculados para cada um dos fatores de interesse (Volume desgastado, taxa desgaste linear e taxa de desgaste específica) não apresentaram bons ajustes em função dos valores de R^2 e R^2 -Ajustado, os valores estatísticos dos modelos calculados estão resumidos na Tabela 24. A Figura 68 apresenta a distribuição residual dos modelos calculados, através da análise da distribuição regular fica evidente que o modelo não tem ajuste para alguns pontos. Por esta razão alguns pontos serão suprimidos para uma tentativa de melhor ajuste.

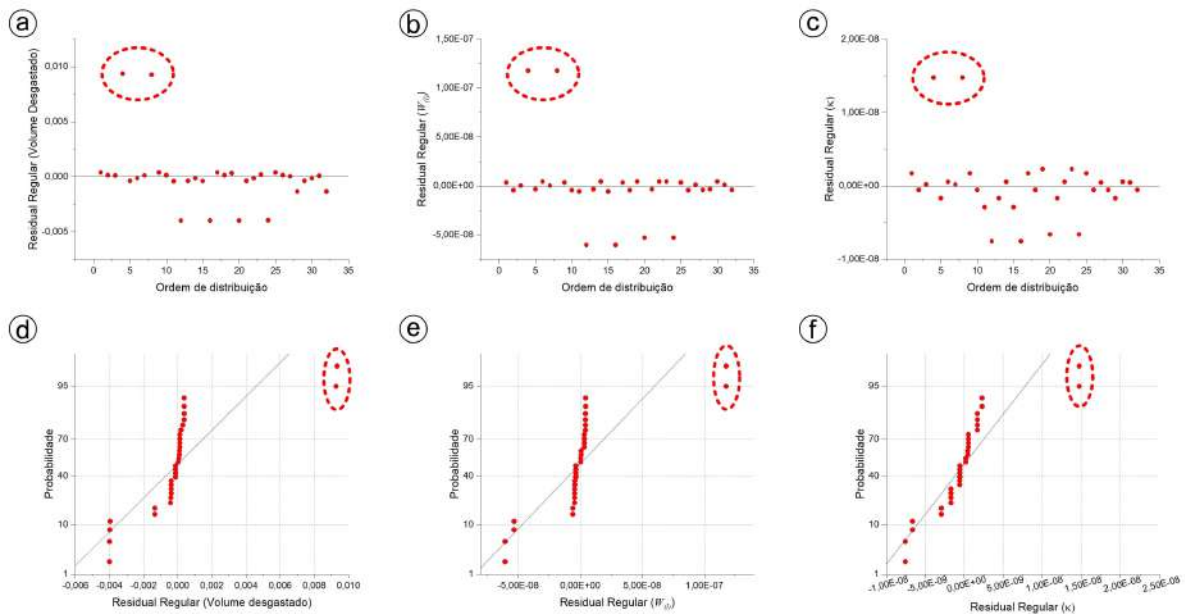
Inicialmente foi suprimido os pontos 4 e 8 uma vez que apresentam o maior valor residual (Figura68 (a-c)) e são os pontos mais distantes na distribuição de probabilidade (Figura 68 (d-f)).

Tabela 34 Dados estatísticos dos modelos de análise comparativa - Carga vs. Entropia - FFBAE-CA

Estatísticas	Volume desgastado [mm ³]	$W(l)$ [mm ²]	κ [mm ² /N]	CoF
Modelo	$0,0037+0,0035C+0,0005E+0,0018[C*E]$	*	*	*
R ²	0,339	0,533	0,325	0,694
R ² - Ajust	0,268	0,483	0,252	0,662

*Modelos descritos no Apêndice F Fonte: Autor

Figura 68 Distribuição Residual para os modelos calculado: (a-c) Residual regular vs Ordem de distribuição para Volume desgastado, $W(l)$ e κ ; (d-f) Probabilidade vs Residual regular para Volume desgastado, $W(l)$ e κ .



*Pontos removidos destacados pelas elipses vermelhas segmentadas

Fonte: Autor

Considerando a matriz apresentada na Tabela 33 sem os pontos 4 e 8, os modelos calculados para cada um dos fatores de interesse (Volume desgastado, taxa desgaste linear e taxa específica de desgaste) apresentou melhora significativa no ajuste do em comparação aos modelos anterior, os valores estatísticos dos novos modelos calculados está resumido na Tabela 35, considerando confiança de 95%.

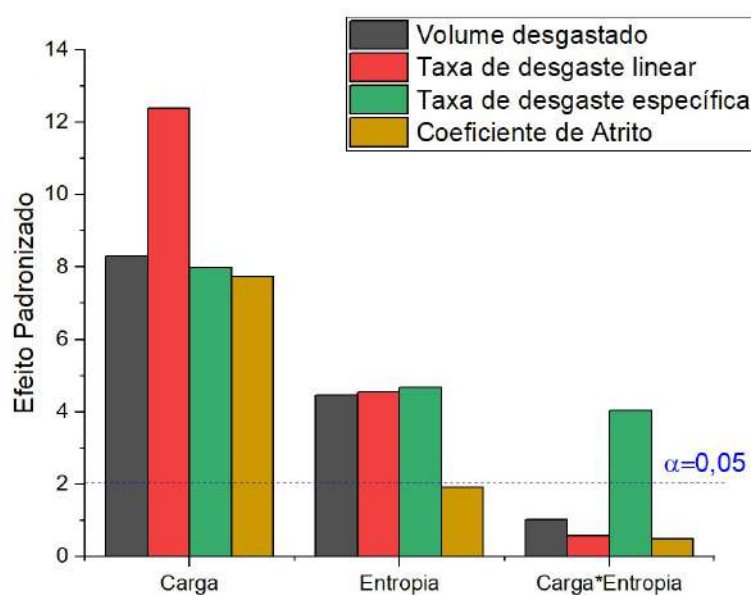
Tabela 35 Dados estatísticos dos modelos filtrados para análise comparativa - Carga vs. Entropia - FFBAE-CA

Estatísticas	Volume desgastado [mm ³]	$W(l)$ [mm ²]	κ [mm ² /N]	CoF
Modelo	0,0029+0,0019C-0,001E+0,00024[C*E]	*	*	*
R ²	0,773	0,868	0,788	0,694
R ² - Ajust.	0,746	0,853	0,764	0,662

*Modelos descritos no Apêndice F Fonte: Autor

A análise de Pareto para os efeitos principais e de interação para os diferentes fatores (Carga e Entropia) foi realizada considerando os resultados apresentados na Tabela 33. A Figura 69 mostra os gráficos para a análise de Pareto, estes gráficos auxiliam a visualização da magnitude e a importância de um efeito, o gráfico mostra o valor de cada efeito principal ou de interação calculado, qualquer efeito que se estenda além da linha de referência é potencialmente importante uma vez que esta linha corresponde a uma probabilidade de rejeição de 5%.

Figura 69 Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos para análise comparativa - Carga vs. Entropia

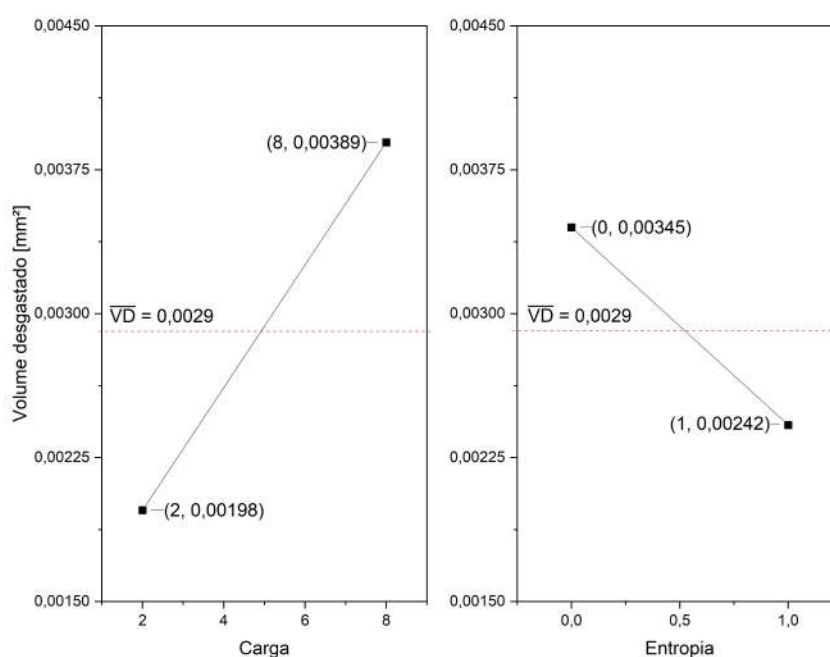


A representação gráfica dos efeitos principais quanto às variáveis de resposta (Volume desgastado, $W(l)$ e κ) estão representados nas Figura 70, Figura 71 e Figura 72. O efeito pode ser definido como as variações nos valores de resposta quando a variável/fator muda de um nível para outro. Calcula-se o valor médio dos fatores nos diferentes níveis existentes (mínimo e máximo) para posterior comparação entre os valores das médias nos

diferentes níveis de cada fator com a média global dos valores.

A informação sobre a direção do efeito (ou seja, aumento ou diminuição do valor médio da resposta) é obtida a partir do sinal do gráfico de efeito principal, mostrado na Figura 70. Os diagramas de efeito principal fornecem informações sobre a influência do fator na análise comparativa. O efeito principal para cada fator analisado pode ser entendido graficamente por um grau de inclinação da linha preta sólida, ligando os diferentes níveis do fator, em comparação com o valor médio global representado pela linha vermelha pontilhada¹².

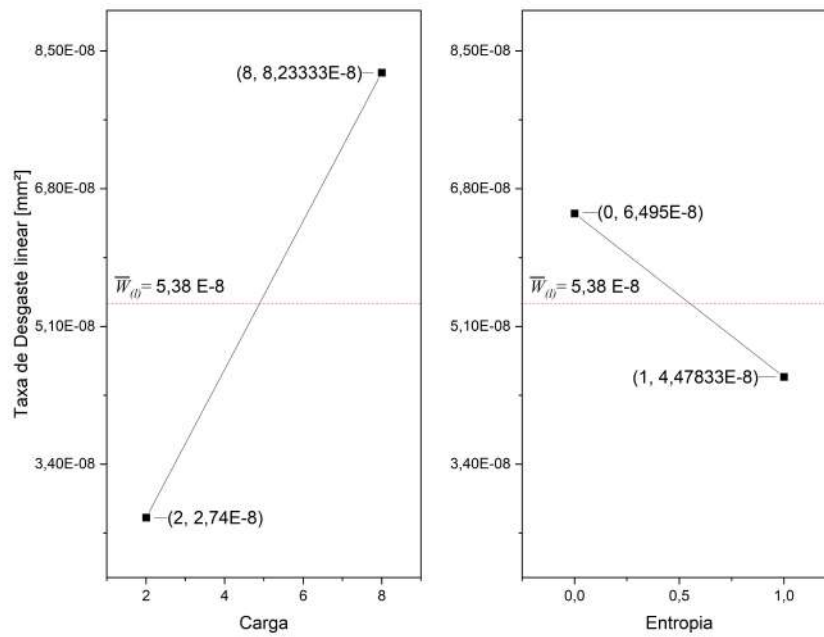
Figura 70 Representação gráfica do efeito principal da Carga e aumento da Entropia no volume desgastado



Fonte: Autor

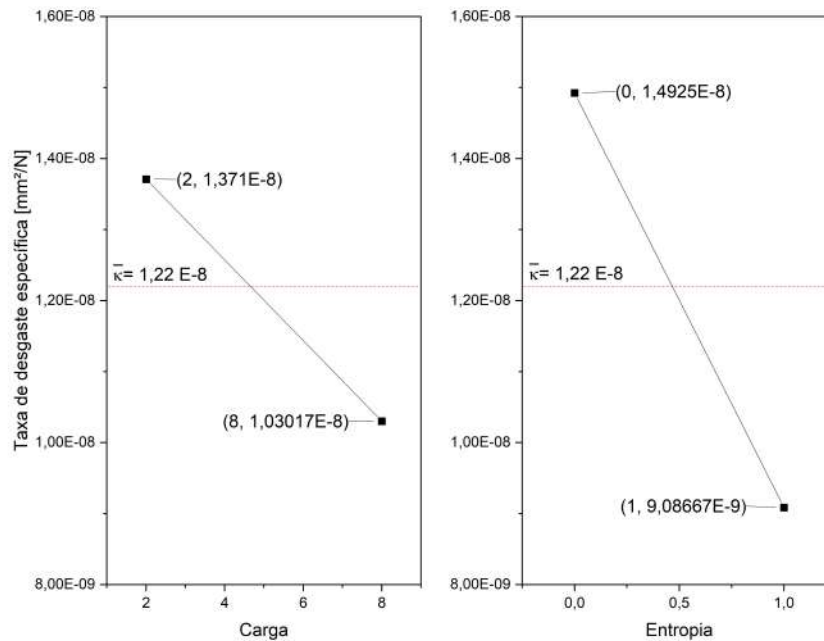
¹²A discussão sobre a interpretação gráfica do efeito principal como grau de inclinação da linha preta sólida, ligando os diferentes níveis do fator, em comparação com o valor médio global representado pela linha vermelha pontilhada, será omitido nas próximas análises.

Figura 71 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Carga e aumento da Entropia na taxa de desgaste linear ($W(l)$)



Fonte: Autor

Figura 72 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Carga e aumento da Entropia no taxa de desgaste específica (κ)



Fonte: Autor

Desta maneira, a análise do primeiro bloco de resultados mostra indícios que a adição de elementos de ligas, (aumento da entropia configuracional) leva a redução do volume desgastado de material, bem como na taxa de desgaste para os materiais avaliados. Na sequência foram elaborados novos blocos de análises para investigar o efeito da adição de elementos ao sistema hipereutético e o efeito do tratamento térmico de desestabilização da austenita nas ligas produzidas. A Tabela 37 e Tabela 38 apresentam as matrizes de delineamento de experimento fatorial utilizadas para a análise comparativa.

Considerando as matrizes representadas nas Tabela 37 e Tabela 38 os modelos calculados para cada um dos fatores de interesse (Volume desgastado, $W(l)$ e κ) apresentaram bons ajustes em função do valores de R^2 e R^2 -Ajustado, os valores estatísticos dos modelos calculados estão resumidos na Tabela 36 e Apêndice F.

Tabela 36 Dados estatísticos - análise comparativa - Entropia x Trat. Térmico

Bloco	Estatísticas	Volume desgastado [mm ³]	$W(l)$ [mm ²]	κ [mm ² /N]	CoF
HPR/TT	R^2	0,90683	0,89417	0,89277	0,7644
	R^2 Ajust.	0,88353	0,86771	0,86597	0,70549
HPO/TT	R^2	0,86502	0,9005	0,89974	0,66629
	R^2 Ajust.	0,85056	0,88984	0,889	0,63054

Fonte: Autor

Tabela 37 Análise comparativa - Entropia vs Tratamento Térmico - Ligas Hipereutéticas

Ponto	Liga	*Entropia	** Trat. Térmico	Volume desgastado [mm ³]	$W(l)$ [mm ²]	κ [mm ² /N]	CoF
1	HPR 0-0	0	0	0,00126	1,77E-08	8,87 E-09	0,269
2	HPR 4-2	1	0	0,00087	1,14E-08	5,69E-09	0,208
3	HPR 0-0	0	1	0,00183	2,55E-08	12,7E-09	0,270
4	HPR 4-2	1	1	0,00077	1,01E-08	5,07E-09	0,209
5	HPR 0-0	0	0	0,00122	1,77E-08	8,87 E-09	0,263
6	HPR 4-2	1	0	0,00087	1,14E-08	5,69E-09	0,204
7	HPR 0-0	0	1	0,00186	2,55E-08	12,7E-09	0,262
8	HPR 4-2	1	1	0,00077	1,01E-08	5,07E-09	0,208
9	HPR 0-0	0	0	0,00126	1,77E-08	8,87 E-09	0,273
10	HPR 4-6	1	0	0,00118	1,62E-08	8,10E-09	0,225
11	HPR 0-0	0	1	0,00186	2,55E-08	12,7E-09	0,273
12	HPR 4-6	1	1	0,00108	1,51E-08	7,56E-09	0,263
13	HPR 0-0	0	0	0,00122	1,77E-08	8,87 E-09	0,276
14	HPR 4-6	1	0	0,00120	1,62E-08	8,10E-09	0,226
15	HPR 0-0	0	1	0,00183	2,55E-08	12,7E-09	0,276
16	HPR 4-6	1	1	0,00110	1,51E-08	7,56E-09	0,246

*Entropia: 0 - Liga Base; 1 - Amostras de FFBAE

**Trat. Térmico: 0 - Amostras bruta de fusão; 1 - Amostras tratadas termicamente

Fonte: Autor

Tabela 38 Análise comparativa - Entropia vs. Tratamento Térmico - Ligas Hipoeutéticas

Ponto	Liga	*Entropia	** Trat. Térmico	Volume desg. [mm ³]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]	CoF
1	HPO 0-0-0	0	0	0,00306	3,96E-08	1,98E-08	0,298
2	HPO 0-0-0	1	0	0,00144	1,90E-08	0,95E-08	0,293
3	HPO 5-10-9	0	1	0,00230	3,22E-08	1,61E-08	0,370
4	HPO 5-10-9	1	1	0,00114	1,57E-08	0,79 E-08	0,313
5	HPO 0-0-0	0	0	0,00292	3,96E-08	1,98E-08	0,291
6	HPO 0-0-0	1	0	0,00146	1,90E-08	0,95E-08	0,315
7	HPO 5-10-9	0	1	0,00226	3,22E-08	1,61E-08	0,360
8	HPO 5-10-9	1	1	0,00112	1,57E-08	0,79 E-08	0,326
9	HPO 0-0-0	0	0	0,00228	3,28E-08	1,64E-08	0,305
10	HPO 0-0-0	1	0	0,00093	1,28E-08	0,64E-08	0,234
11	HPO 5-5-5	0	1	0,00230	3,22E-08	1,61E-08	0,386
12	HPO 5-5-5	1	1	0,00052	0,73E-08	0,36E-08	0,247
13	HPO 0-0-0	0	0	0,00219	3,28E-08	1,64E-08	0,312
14	HPO 0-0-0	1	0	0,00095	1,28E-08	0,64E-08	0,224
15	HPO 5-5-5	0	1	0,00226	3,22E-08	1,61E-08	0,394
16	HPO 5-5-5	1	1	0,00052	0,73E-08	0,36E-08	0,249
17	HPO 0-0-0	0	0	0,00306	3,96E-08	1,98E-08	0,298
18	HPO 0-0-0	1	0	0,00165	2,31E-08	1,16E-08	0,324
19	HPO 3-10-5	0	1	0,00230	3,22E-08	1,61E-08	0,370
20	HPO 3-10-5	1	1	0,00077	1,05E-08	0,536E-08	0,277
21	HPO 0-0-0	0	0	0,00292	3,96E-08	1,98E-08	0,291
22	HPO 0-0-0	1	0	0,00154	2,31E-08	1,16E-08	0,329
23	HPO 3-10-5	0	1	0,00226	3,22E-08	1,61E-08	0,360
24	HPO 3-10-5	1	1	0,00075	1,05E-08	0,53E-08	0,273
25	HPO 0-0-0	0	0	0,00228	3,28E-08	1,64E-08	0,305
26	HPO 0-0-0	1	0	0,00137	1,95E-08	0,98E-08	0,276
27	HPO 3-5-9	0	1	0,00230	3,22E-08	1,61E-08	0,386
28	HPO 3-5-9	1	1	0,00122	1,71E-08	0,85E-08	0,330
29	HPO 0-0-0	0	0	0,00219	3,28E-08	1,64E-08	0,312
30	HPO 0-0-0	1	0	0,00141	1,95E-08	0,98E-08	0,278
31	HPO 3-5-9	0	1	0,00226	3,22E-08	1,61E-08	0,394
32	HPO 3-5-9	1	1	0,00127	1,71E-08	0,85E-08	0,335

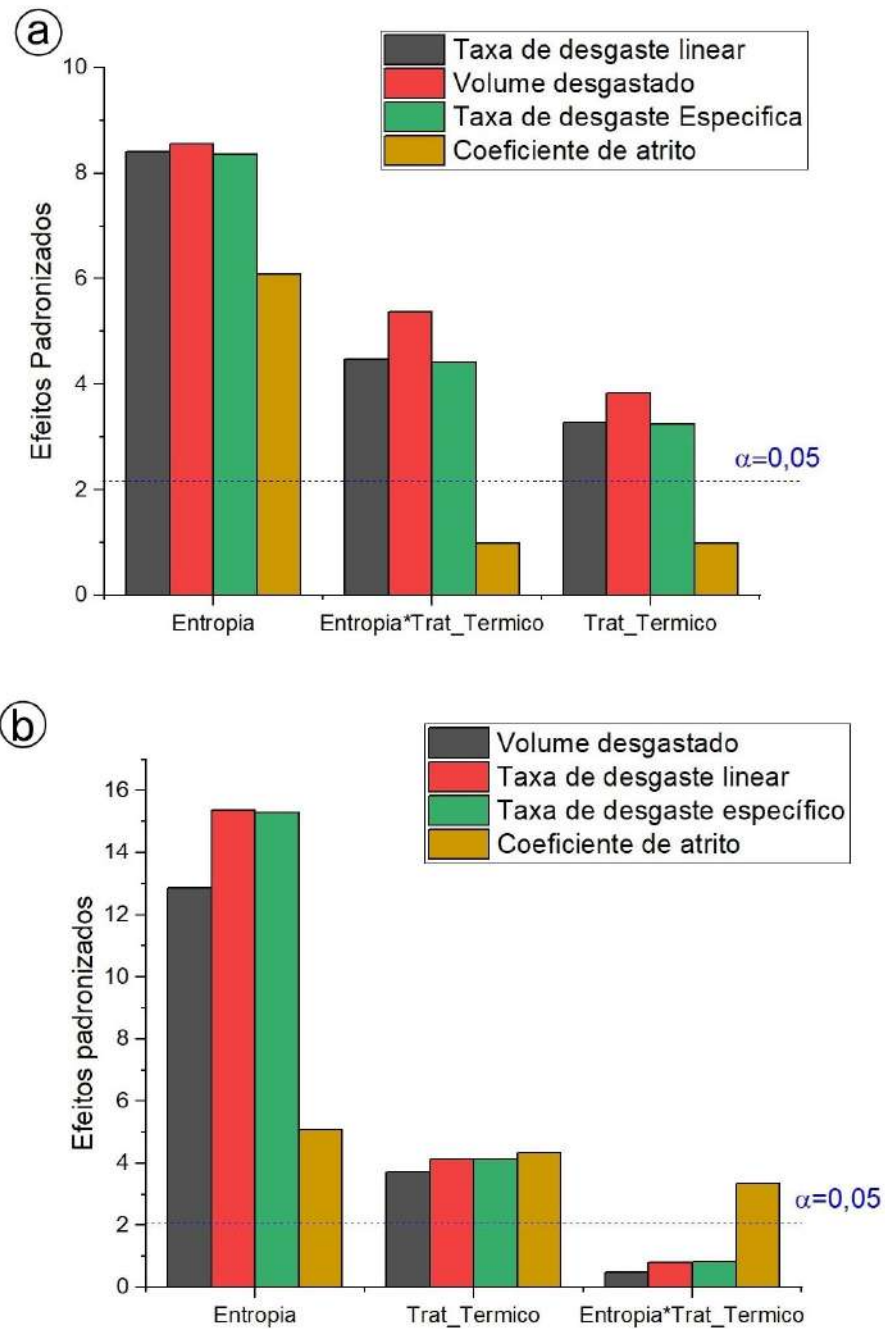
*Entropia: 0 - Liga Base; 1 - Amostras de FFBAE

**Trat. Térmico: 0 - Amostras bruta de fusão; 1 - Amostras tratadas termicamente

Fonte: Autor

Novamente a análise de Pareto para os efeitos principais e de interação para os fatores Tratamento Térmico e Entropia foi realizada considerando os resultados apresentados nas Tabela 37 e Tabela 38. A Figura 73 mostra os gráficos para a análise de Pareto, estes gráficos auxiliam a visualização da magnitude e a importância de um efeito, qualquer efeito que se estenda além da linha de referência é potencialmente importante uma vez que esta linha corresponde a uma probabilidade de rejeição de 5%.

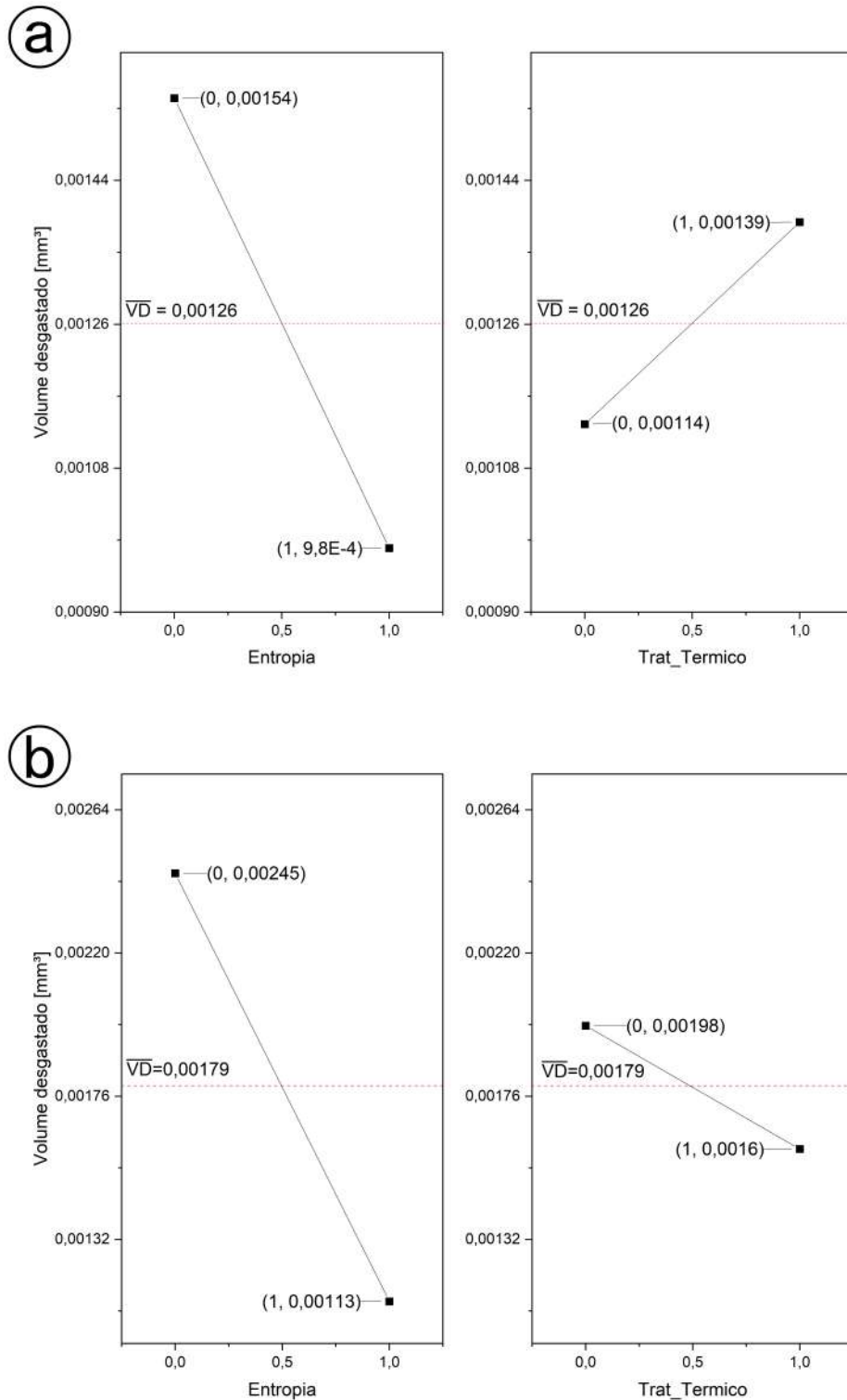
Figura 73 Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados obtidos para análise comparativa - Entropia vs. Tratamento Térmico, a) Ligas Hipereutética ; b) Ligas Hipoeutéticas



Fonte: Autor

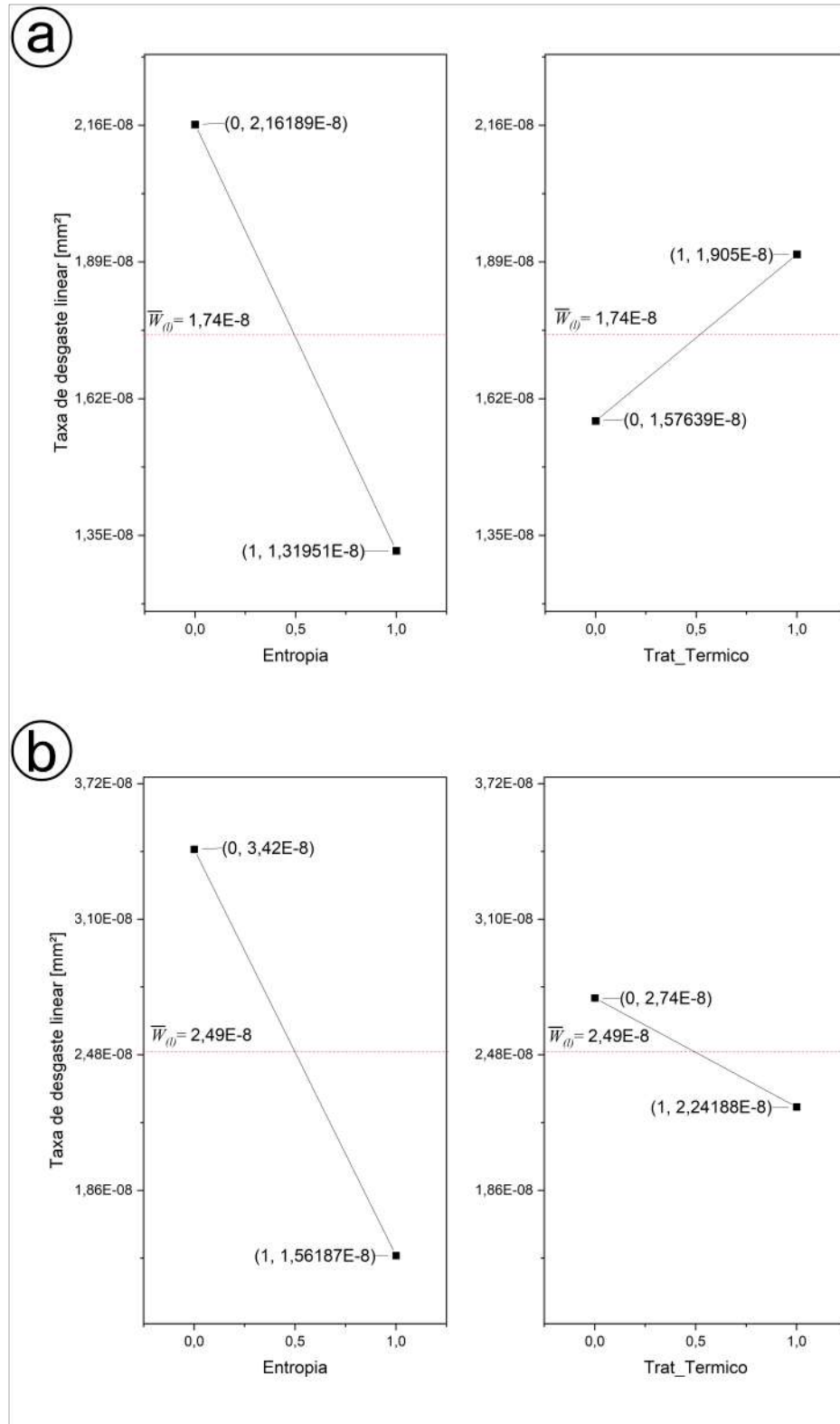
A representação gráfica dos efeitos principais quanto às variáveis de resposta (Volume desgastado, $W_{(l)}$ e κ) para os resultados apresentados nas Tabela 37 e Tabela 38 estão representados nas Figura 74, Figura 75 e Figura 76.

Figura 74 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico no Volume desgastado, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas



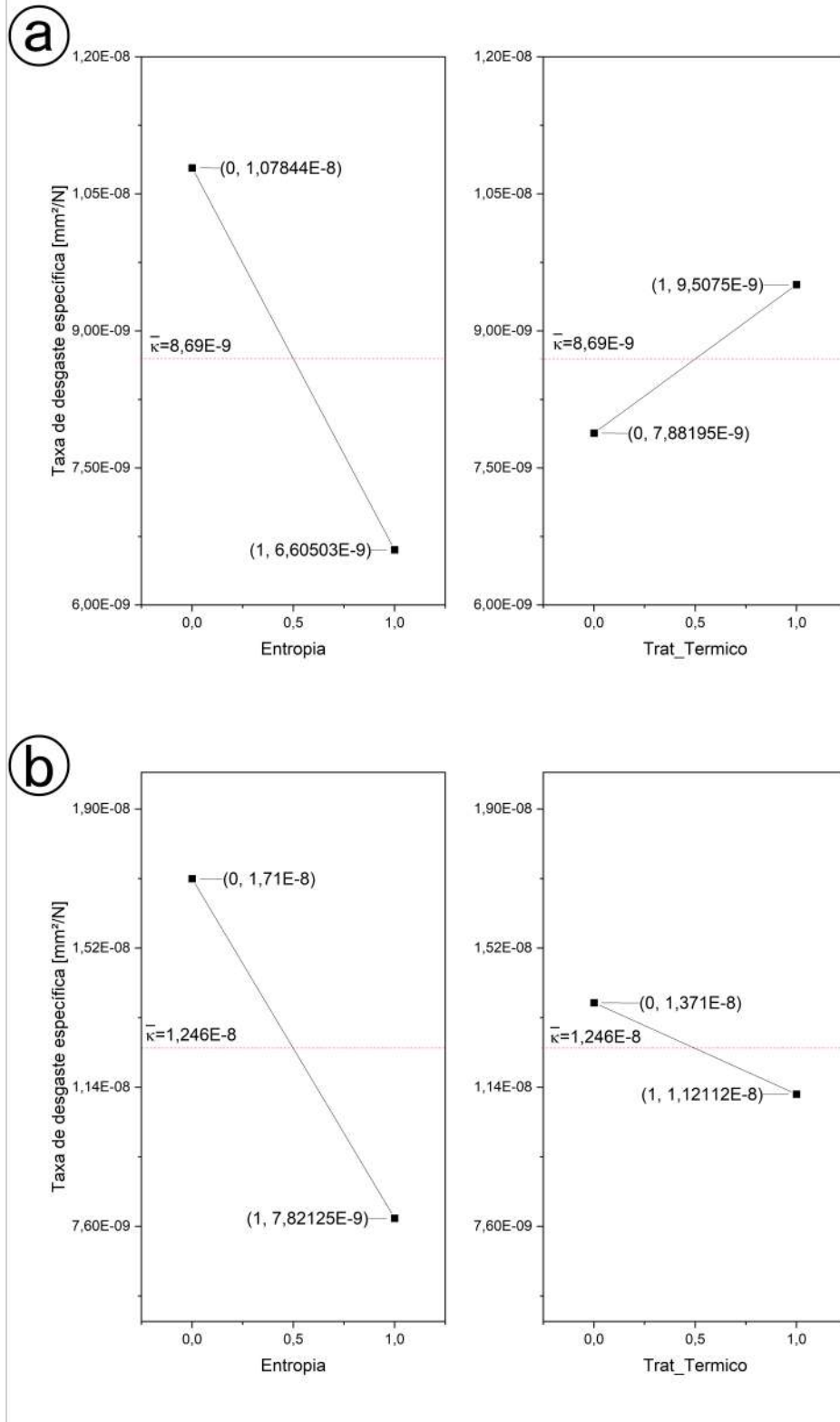
Fonte: Autor

Figura 75 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico na taxa de desgaste linear, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas



Fonte: Autor

Figura 76 Representação gráfica do efeito principal do aumento de Entropia e Tratamento térmico na taxa desgaste específica, a) Ligas de Base Hipereutética ; b) Ligas de Base Hipoeutéticas



Fonte: Autor

Desta maneira, a análise dos demais blocos de resultados, considerando apenas aspectos dos materiais e não parâmetros de ensaio apresentam como resultados que as adições de elementos de ligas, levam a redução do volume desgastado de material, bem como da taxas de desgaste para os materiais avaliados. O aumento de entropia apresenta maior efeito nas variáveis Volume desgastado, $W(l)$ e κ quando comparado ao tratamento térmico, como pode ser analisada no gráfico de Pareto da Figura 73. De acordo com a análise de Pareto fica evidente que o tratamento térmico apresenta influência nas variáveis de resposta, o efeito de interação entre o aumento de entropia e o tratamento térmico só apresentou significância para as ligas de base hipereutética.

O tratamento térmico apresenta comportamento diferente em cada um dos blocos analisados, para as ligas de base hipoeutéticas, leva a uma redução do volume desgastado e respectivas taxas de desgaste, comportamento diferente para as ligas do bloco hipereutético tornando-se prejudicial ao desempenho frente ao desgaste das ligas produzidas.

Considerando os ensaios complementares descritos na Tabela 32 foi possível a construção de novos blocos de análises considerando pontos intermediários para a análise do desempenho frente ao desgaste para as ligas produzidas, novamente o conjunto de ligas foi divididos em dois blocos, considerando sua respectiva liga base e a condição de tratamento térmico. Os novos blocos de análise estão descritos na Tabela 39.

Tabela 39 Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado e taxa de desgaste em relação ao aumento da carga de carregamento.

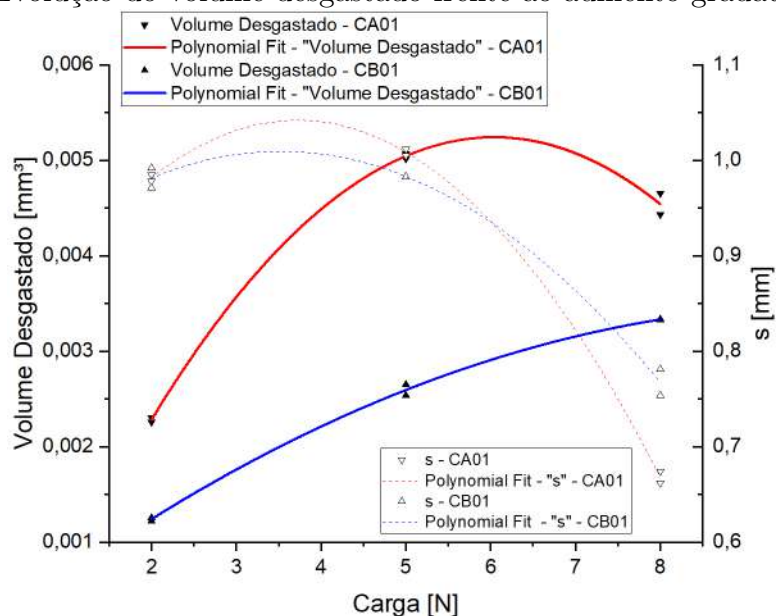
Ligas	Carga	Trat. Térmico	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 0-0-0	2	1	0,00228	0,985000	3,22E-08	1,61E-08
HPO 0-0-0	5	1	0,00504	1,012	6,92E-08	1,38E-08
HPO 0-0-0	8	1	0,00454	0,674000	9,36E-08	1,17E-08
HPR 0-0	2	0	0,00124	0,971000	1,77E-08	0,887 E-08
HPR 0-0	5	0	0,00259	0,983000	3,66E-08	0,733E-08
HPR 0-0	8	0	0,00333	0,754000	6,14E-08	0,767E-08

Fonte: Autor

Utilizando os valores descritos na Tabela 39 foi possível a construção dos gráficos referente às respostas de desgaste investigadas em função do aumento gradual de carga de ensaio (Figura 77). De acordo com o gráfico da Figura 77 é possível notar que existe uma mudança na tendência de volume desgastado após a região de 5N de carga, esse comportamento é resultado da redução no caminho de deslizamento ocorrido durante o ensaio. Para uma investigação mais ampla do comportamento das ligas FFBAE investiga-

das optou-se pela realização de ensaios com as cargas de 4N e 6N para os FFBAE de cada grupo (hipoeutético e hipereutético), os valores resposta estão descritos na Tabela 40. A Figura 78 mostra o comparativo do volume desgastado das ligas HPO e HPR comparadas com as respectivas curvas mostradas anteriormente na Figura 77.

Figura 77 Evolução do volume desgastado frente ao aumento gradativo de carga



Fonte: Autor

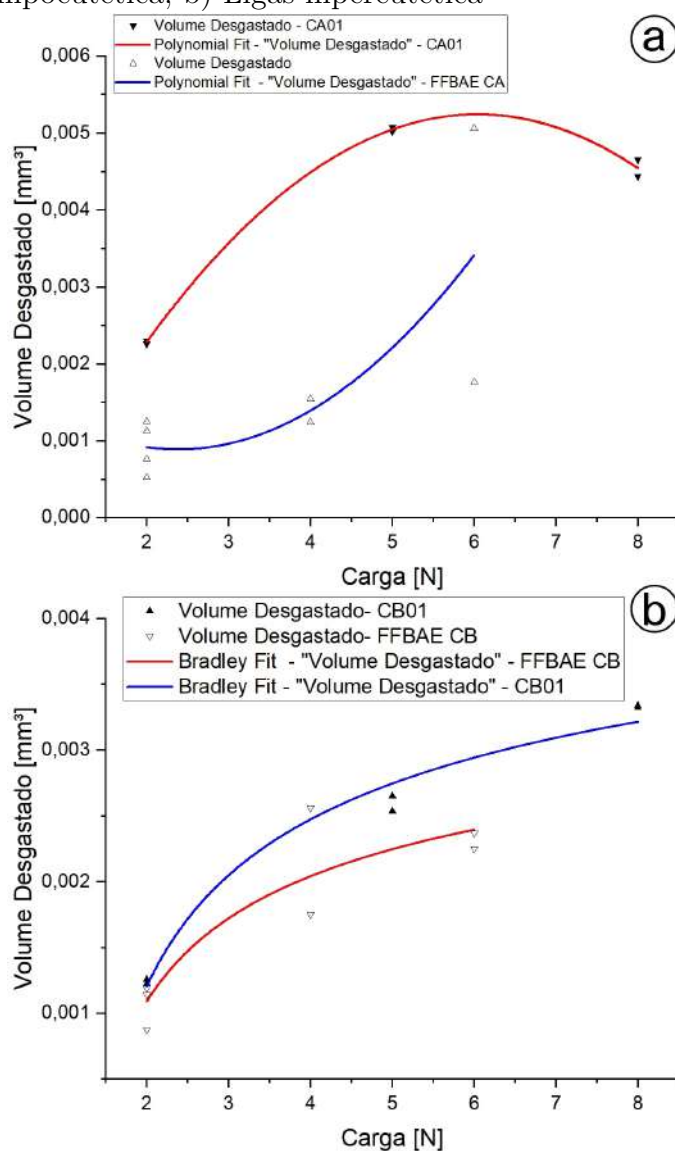
Tabela 40 Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado em relação ao aumento da carga de carregamento para as ligas FFBAE e comparação com as respectivas bases.

Ligas	Carga	Trat. Térmico	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 5-10-9	4	1	0,00154	0,987000	2,16E-08	5,41E-09
HPO 5-5-5	4	1	0,00124	1,004000	1,72E-08	4,30E-09
HPO 3-10-5	6	1	0,00176	0,954000	2,56E-08	4,27E-09
HPO 3-5-9	6	1	0,00506	0,925000	7,59E-08	1,27E-08
HPR 1-6	2	0	0,00114	0,973000	1,59E-08	7,94E-09
HPR 4-2	4	0	0,00256	0,937000	3,79E-08	9,48E-09
HPR 4-6	4	0	0,00175	0,911000	2,67E-08	6,66E-09
HPR 1-6	6	0	0,00225	0,873000	3,57E-08	5,95E-09
HPR 4-6	6	0	0,00237	0,885000	3,71E-08	6,19E-09

Fonte: Autor

As ligas multicomponentes do sistema HPR apresentam uma melhor regularidade no valor de volume desgastado frente ao aumento gradativo de carga acompanhando melhor a tendência dos valores da liga de referência, conforme ilustrado na Figura 78. Entretanto, as ligas multicomponentes do sistema HPO apresentam uma esparsidade muito grande para as respostas dos ensaios com cargas superiores a 5N.

Figura 78 Evolução do volume desgastado das ligas FFBAE frente ao aumento gradativo de carga: a) Ligas hipoeutética; b) Ligas hipereutética



Fonte: Autor

Para o detalhamento da investigação do volume desgastado optou-se por agrupar as ligas HPO em subcategorias, em função das similaridades de composição química. Na etapa de modelagem das ligas para a pesquisa, o “aumento de entropia” foi realizado através da adição de elementos formadores de carbonetos (V, Mo) e elemento ligante à

matriz (Ni), desta forma mostrou-se conveniente agrupar as ligas conforme o teor de Ni. A nova blocagem para análise do volume desgastado está descrita na Tabela 41.

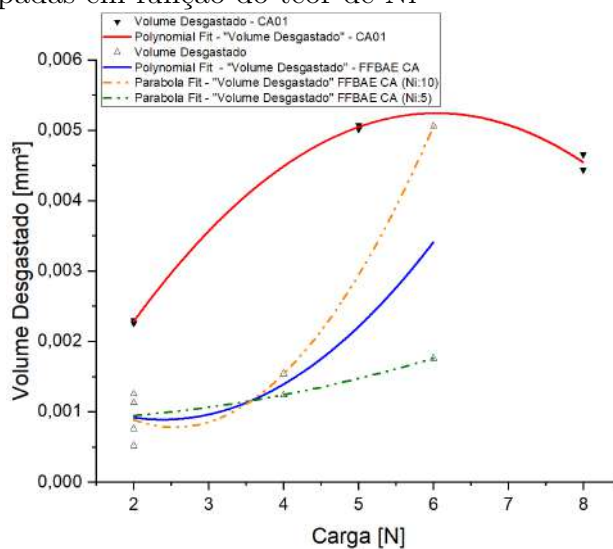
Tabela 41 Dados para a construção das curvas de evolução de volume desgastado em relação ao aumento da carga de carregamento para as ligas HPO - Ligas agrupadas em função do teor de Ni

Ligas	Carga	Ni (% atm.)	Volume desg. [mm ³]	s [mm]	$W(l)$ [mm ³ /m]	κ [mm ³ /Nm]
HPO 5-5-5	2	5	0,001131	0,998000	1,57E-08	7,87 E-09
HPO 3-10-5	2	5	0,000760	1,003000	1,05E-08	5,26E-09
HPO 5-5-5	4	5	0,00124	1,004000	1,72E-08	4,30E-09
HPO 3-10-5	6	5	0,00176	0,954000	2,56E-08	4,27E-09
HPO 5-10-9	2	10	0,000519	0,995000	7,25E-09	3,62E-09
HPO 3-5-9	2	10	0,00139	0,989000	1,95E-08	9,77E-09
HPO 5-10-9	4	10	0,00154	0,987000	2,16E-08	5,41E-09
HPO 3-5-9	6	10	0,00506	0,925000	7,59E-08	1,27E-08

Fonte: Autor

Considerando o novo agrupamento de valores descritos na Tabela 41, a Figura 78a pode ser representado conforme Figura 79. Para uma investigação mais detalhada da influência do teor de Ni nas ligas, os dados da Tabela 29 e Tabela 41 permitem também novas análises através de matriz de experimentos fatoriais. A matriz de experimento descrito na Tabela 42 apresenta o delineamento para um experimento 2x2 considerando as ligas HPO no estado bruto de fusão e a Tabela 43 apresenta o delineamento para um experimento 3x2 considerando as ligas HPO tratadas termicamente.

Figura 79 Evolução do volume desgastado das ligas HPO frente ao aumento gradativo de carga - Ligas agrupadas em função do teor de Ni



Fonte: Autor

A representação gráfica dos efeitos principais do teor de Ni presente nas ligas quanto às variáveis de resposta (Volume desgastado e κ) calculados a partir dos dados apresentados nas Tabela 42 e Tabela 43 estão representados nas Figura 80, Figura 81. Considerando os valores de ensaio de maior carga, torna-se evidente que as adições de Ni aos FFBAE, tanto no estado bruto de fusão ou após o tratamento térmico são prejudiciais a resistência à abrasão.

Tabela 42 Análise comparativa - Ni vs. Carga - Ligas base Hipoeutéticas (BF)

Ord.	Ligas	Ni	Carga	Volume Desgastado [mm ³]	κ [mm ³ /Nm]
1	HPO 5-5-5	5	2	0,00093	6,40E-09
2	HPO 5-10-9	10	2	0,00144	9,51E-09
3	HPO 5-5-5	5	8	0,00261	6,22E-09
4	HPO 5-10-9	10	8	0,01595	2,85E-08
5	HPO 5-5-5	5	2	0,00095	6,40E-09
6	HPO 5-10-9	10	2	0,00146	9,51E-09
7	HPO 5-5-5	5	8	0,00262	6,22E-09
8	HPO 5-10-9	10	8	0,01588	2,85E-08
9	HPO 3-10-5	5	2	0,00165	1,16E-08
10	HPO 3-5-9	10	2	0,00137	9,77E-09
11	HPO 3-10-5	5	8	0,0026	7,14E-09
12	HPO 3-5-9	10	8	0,00526	1,32E-08
13	HPO 3-10-5	5	2	0,00154	1,16E-08
14	HPO 3-5-9	10	2	0,00141	9,77E-09
15	HPO 3-10-5	5	8	0,00264	7,14E-09
16	HPO 3-5-9	10	8	0,00526	1,32E-08

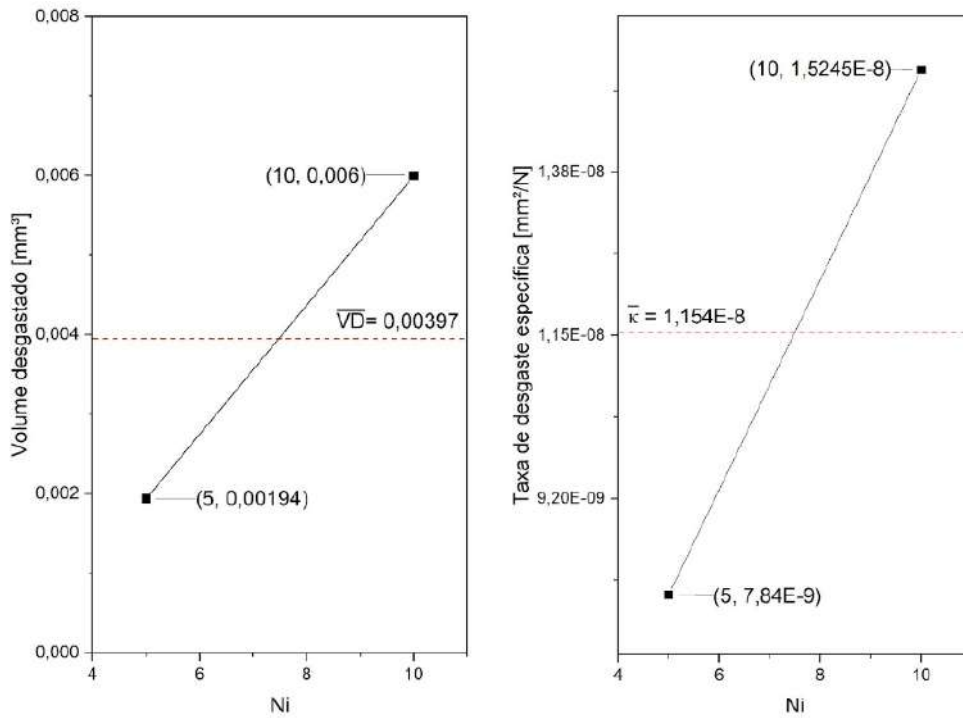
Fonte: Autor

Tabela 43 Análise comparativa - Ni vs. Carga - Ligas base Hipoeutéticas (TT)

Ord.	Ligas	Ni	Carga	Volume Desgastado [mm ³]	κ [mm ³ /Nm]
1	HPO 5-5-5	5	2	0,00113	7,87 E-09
2	HPO 5-10-9	10	2	0,00052	3,62E-09
3	HPO 5-5-5	5	4	0,00124	4,30E-09
4	HPO 3-5-9	10	4	0,00151	5,41E-09
5	HPO 3-10-5	5	6	0,00178	4,27E-09
6	HPO 3-5-9	10	6	0,00503	1,27E-08
7	HPO 3-10-5	5	2	0,00076	5,26E-09
8	HPO 3-5-9	10	2	0,00125	8,54E-09
9	HPO 5-5-5	5	4	0,00125	4,30E-09
10	HPO 3-5-9	10	4	0,00156	5,41E-09
11	HPO 3-10-5	5	6	0,00174	4,27E-09
12	HPO 3-5-9	10	6	0,00508	1,27E-08

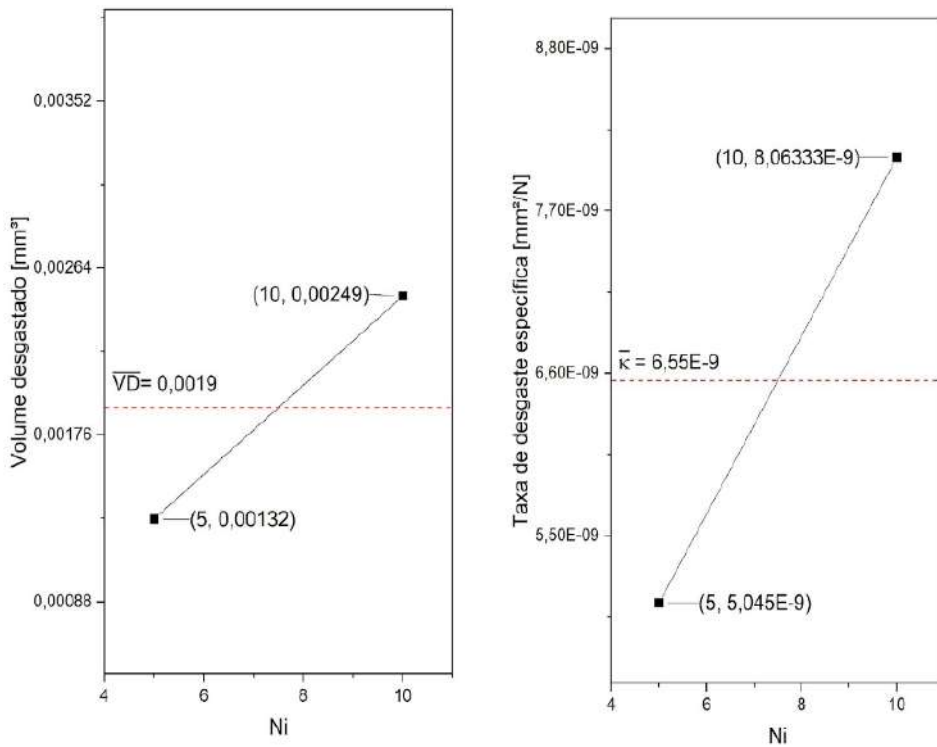
Fonte: Autor

Figura 80 Representação gráfica para o efeito do aumento da variação no teor de Ni nos FFBAE HPO (BF)



Fonte: Autor

Figura 81 Representação gráfica para o efeito do aumento da variação no teor de Ni nos FFBAE HPO (TT)



Fonte: Autor

Desta forma, de maneira geral, fica evidente que para as ligas modeladas o aumento da entropia configuracional de mistura da liga no estado líquido resulta na solidificação de uma Ferro Fundido Branco com resistência ao desgaste superior a ou FFBAC ASTM A532 Classe II - D nos ensaios com altas amplitudes de deslocamento e baixas cargas normais, regime de deslizamento onde o desgaste pode ser previsto pela equação de desgaste de Archard.

Para um entendimento mais específico do efeito de cada um dos ligantes individualmente frente a resistência ao desgaste das ligas desenvolvidas, fez-se necessário a construção de modelos matemáticos com os dados coletados nos experimentos. Dois modelos foram propostos correlacionando o efeitos dos ligantes (aumento de entropia) a taxa de desgaste específica das ligas dos respectivos conjuntos hipoeutéticos e hipereutéticos.

Como resultado foi determinado o seguinte modelo para o grupo hipoeutético¹³:

$$\kappa_{HPO}=1,42 + 0,032Ni - 0,099V - 0,041Mo (x 10^{-8}) \dots\dots\dots(23)$$

Como resultado foi determinado o seguinte modelo para o grupo hipereutético¹⁴:

$$\kappa_{HPR}=0,796 - 0,019V - 0,05Mo (x 10^{-9}) \dots\dots\dots(24)$$

Para ambos modelos as termo independente da equação foi determinado como o valor médio das respostas para as respectivas ligas base de cada conjunto. Considerando os valores de R², R²-Ajustado ambos modelos apresentam um ajustes satisfatórios para o cálculo do valor de κ , o Apêndice G apresenta as tabelas de parâmetros, matriz ANOVA, valor limite inferior e superior para cada um dos fatores analisados para os modelos de regressão linear múltipla dos conjuntos.

Uma comparação entre os valores dos coeficientes de cada um dos fatores nos respectivos modelos permite uma verificação do grau de influência do fator em cada con-

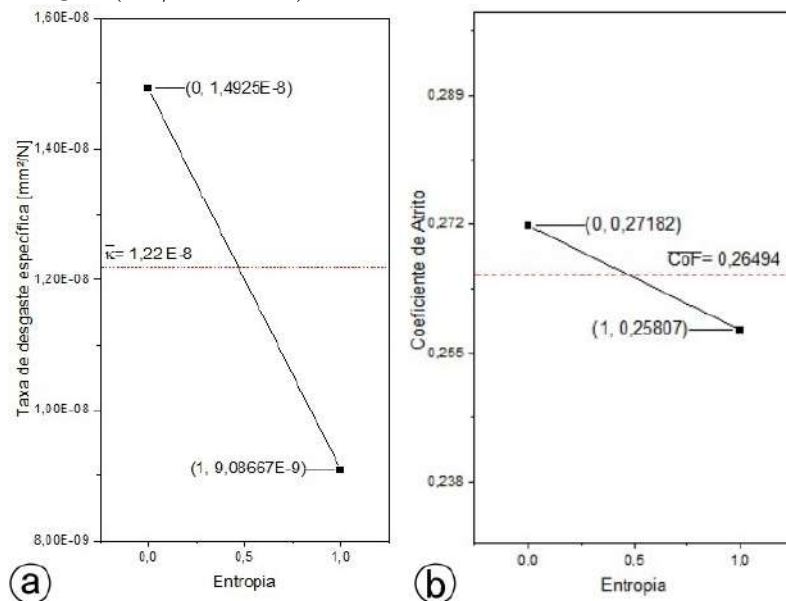
¹³(R²: 0,973 - R²-Ajust: 0,94; V:[0, 7]; Mo:[0, 13]; Ni: [0, 10])

¹⁴(R²:0,974 - R²-Ajust.: 0,941; V:[0, 4]; Mo:[0, 6]; Ni: [6])

junto. Desta forma nota-se que em ambos modelos a adição de V mostra-se mais efetiva na diminuição do valor da taxa de desgaste específica em ambos casos.

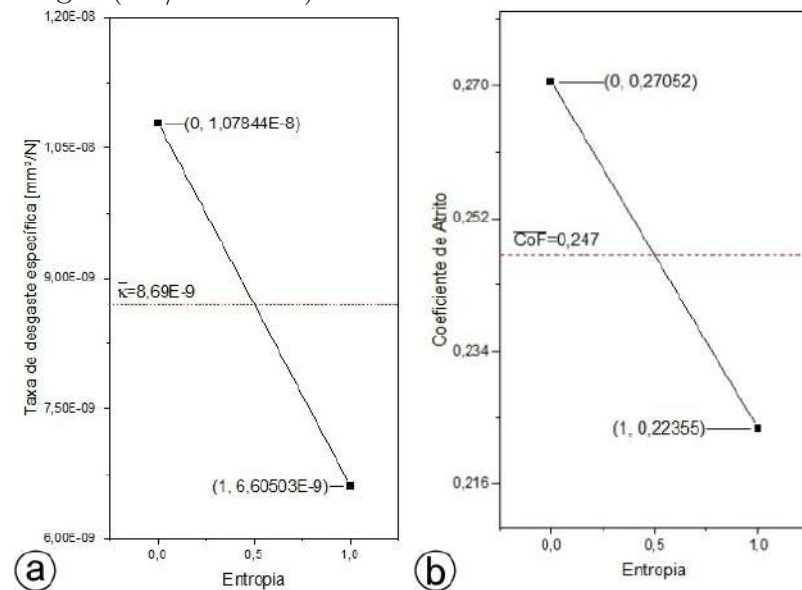
A representação gráfica dos comparativo entre os efeitos principais quanto às variáveis de resposta (κ e CoF) para os resultados apresentados nas Tabela 33, Tabela 36 e Tabela 38 estão representados nas Figura 82, Figura 83 e Figura 84.

Figura 82 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (2N/8N-HPO)



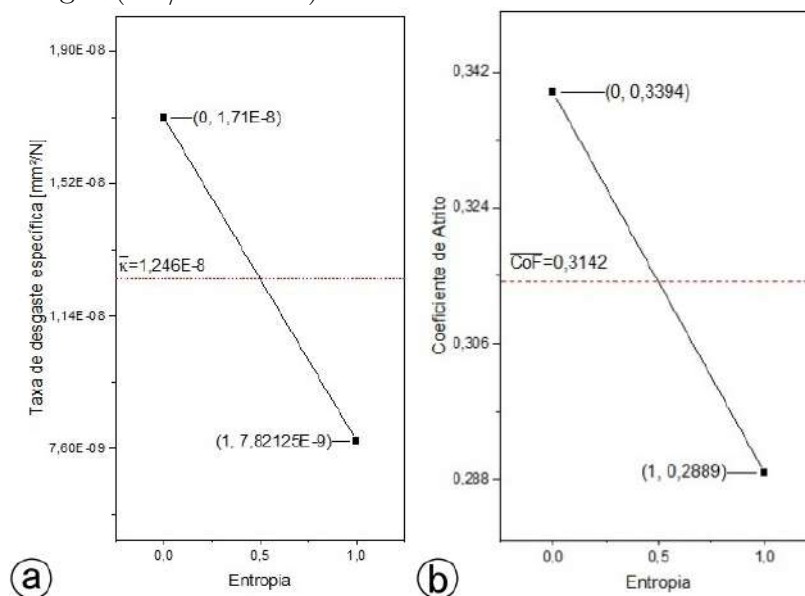
Fonte: Autor

Figura 83 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (BF/TT-HPR)



Fonte: Autor

Figura 84 Representação gráfica do efeito do aumento de entropia nos valores médios de a) κ e b) CoF - Ligas (BF/TT-HPO)



Fonte: Autor

Desta forma, após a análise comparativa entre os valores médios e nos diferentes níveis para a taxa de desgaste específica e coeficiente de atrito mostrado nas Figura 82, Figura 83 e Figura 84, pode-se concluir que para as ligas multicomponentes, a solidificação resulta em FFBAE com coeficiente de atrito cinéticos menores que a liga base.

Com os resultados de taxa de desgaste específica e os resultados de coeficiente de atrito é possível confirmar a relação de proporcionalidade direta entre o coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste em ensaios nas condições de regime de deslizamento onde o desgaste pode ser previsto pela equação de desgaste de Archard. Esta observação vai ao encontro do trabalho de Suh e Sridharan (1975) que afirmam que coeficiente de atrito e coeficiente de desgaste estão relacionados entre si pelas propriedades do material e são proporcionais entre si em uma faixa normal de condições de deslizamento para uma primeira ordem de aproximação. Uma vez que as características de deformação, a nucleação da trinca e propagação e o coeficiente de atrito dos metais são conhecidos, o comportamento do desgaste pode ser previsto.

CONCLUSÃO

Baseado em alguns conceitos teóricos sobre estudos de Ligas de Alta Entropia, investigou-se a modificação de uma composição de FFBC (ASTM A532 II-D), adicionando outros elementos formadores de carbonetos, em grandes concentrações atômicas, para o desenvolvimento de uma nova Liga Concentrada Complexa, (“Ferro Fundido de Alta Entropia”) capaz de ser fundido em fornos de indução convencionais em condições de atmosfera não inerte.

A caracterização das fases constituintes foi realizada utilizando diferentes técnicas, para identificar todas as fases formadas durante o processo de solidificação. Análises por Difração de Raios-X e diferentes técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (EDS, BSE, EBSD) foram utilizadas para promover as caracterizações cristalográficas e de composição química das fases formadas.

Quanto aos fenômenos de precipitação durante a solidificação a adição dos elementos ligantes (aumento de entropia) acarretou em alterações significativas na $T_{liquidus}$, $T_{M7C3-eutetico}$, e $T_{solidus}$:

- Adição de Mo:
 1. Redução de 25°C no valor médio da temperatura *Liquidus*
 2. Redução de 43°C no valor médio da temperatura de reação eutética $\gamma + M_7C_3$
 3. Redução de 86°C no valor médio da temperatura *Solidus*
- Adição de V:
 1. Aumento de 16°C no valor médio da temperatura de reação eutética $\gamma + M_7C_3$
 2. Aumento de 17°C no valor médio da temperatura *Solidus*
- Adição de Ni:
 1. Aumento de 7°C no valor médio da temperatura de reação eutética $\gamma + M_7C_3$
 2. Redução de 5°C no valor médio da temperatura *Solidus*

Quanto a microestrutura de solidificação a adição dos elementos ligantes (aumento de entropia) acarretou no refinamento microestrutural e formação de novos carbonetos, do

tipo M_2C , ricos nos elementos adicionados (V e Mo). No conjunto hipoeutético a adição do elementos acarretou em um aumento médio de 32% no σ_{UTS} e triplicou o alongamento comparado a respectiva base. Já para o conjunto hipereutético acarretou numa redução de 42 % no σ_{UTS} e redução de 75% no alongamento.

Quanto ao comportamento frente ao desgaste, a análise conjuntas das ligas multi-componentes mostrou que a adição dos elementos ligantes (aumento de entropia) melhorou as propriedades de desgaste uma vez que promoveu redução no volume desgastado, taxa de desgaste linear, taxa de desgaste específica e coeficiente de atrito das ligas FFBAE produzidas e frente as suas respectivas bases. No conjunto hipoeutético a adição do elementos acarretou em um redução média de 55% na κ , já para o conjunto hipereutético ocorreu uma redução de 39 % na κ .

Quanto ao comportamento frente ao desgaste, no conjunto de ligas Hipoeutético a adição de altas concentrações de Ni, juntamente com os teores de V e Mo, não se mostrou benéfica do ponto de vista da resistência ao desgaste. Entretanto sua adição se faz necessária para que sejam alcançados as condições de contorno iniciais das '*Ligas de Alta Entropia*'. O efeito deletério das adições de **Ni** em altas concentrações fica evidente na comparação entre as taxas de desgaste específicas entre os FFBAE:

1. κ_{10Ni} é praticamente o dobro de κ_{5Ni} nas amostras no estado bruto de fusão;
2. κ_{10Ni} é aproximadamente 60% maior que κ_{5Ni} nas amostras tratadas termicamente;

Sugestão para Trabalhos Futuros

Seguindo a mesma temática de pesquisa abordada nesta tese, apresento a sugestão dos seguintes temas para investigações futuras:

- Caracterização dos mecanismos de desgaste dos Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia
- Desenvolvimento de Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares Multicomponentes através da abordagem de ligas de Alta Entropia;
- Avaliação da resistência à corrosão dos Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia;
- Avaliação da resistência à oxidação e abrasão em altas temperaturas dos Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia;

- Utilização do Co como substituto total ou parcial do Ni nas composições de os Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia;
- Utilização do Nb como substituto total ou parcial do V nas composições de os Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia;
- Utilização do W como substituto total ou parcial do Mo nas composições de os Ferros Fundidos Branco de Alta Entropia

REFERÊNCIAS

- BEDOLLA-JACUINDE, A. *et al.* Abrasive wear of V–Nb–Ti alloyed high-chromium white irons. **Wear**, v. 332–333, p. 1006–1011, 2015
- BOCCALINI, M.; GOLDENSTEIN, H. Solidification of high speed steels. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 2, p. 92–115, 2001.
- BOCCALINI JR, M.; CORRÊA, A. V. O.; GOLDENSTEIN, H. Rare earth metal induced modification of γ -M₂C, γ -M₆C, and γ -MC eutectics in as cast M2 high speed steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 6, p. 621–626, 1999.
- BOKSTEIN, B. S.; MENDELEV, M. I.; SROLOVITZ, D. J. **Thermodynamics and Kinetics in Materials Science**. Oxford University Press, 2005.
- CANTOR, B. *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering: A** v. 375–377, p. 213–218, 2004.
- CHAUS, A. S. Microstructural and properties evaluation of M2 high speed steel after inoculating addition of powder W and WC. **Materials Science and Technology** v. 30, n. 9, p. 1105–1115, 2014.
- CHEN, G. X.; ZHOU, Z. R. Study on transition between fretting and reciprocating sliding wear. **Wear** v. 250, n. 1–12, p. 665–672, 2001.
- CHOI, J. W.; CHANG, S. K. Effects of Molybdenum and Copper Additions on Microstructure of High Chromium Cast Iron Rolls. **ISIJ International** v. 32, n. 11, p. 1170–1176, 1992.
- CHUNG, R. J. *et al.* Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 695–706, 2013.

DAVIS, J. R. **Alloying: Understanding the Basics**. ASM International, 2001.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Cast Irons**: ASM International, 1996.

DEMELLO, J. D. B.; DURAND-CHARRE, M.; HAMAR-THIBAUT, S. Solidification and solid state transformations during cooling of chromium-molybdenum white cast irons. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 9, p. 1793–1801, 1983.

DOĞAN, Ö. N.; HAWK, J. A.; LAIRD, G., II. Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 6, p. 1315–1328, 1997.

ELLIOTT, R. **Cast Iron Technology**. Woodhead Publishing Limited, 1988.

ELORZ, J. A. P.-S.; GONZÁLEZ, D. F.; VERDEJA, L. F. **Physical Metallurgy of Cast Irons**.: Springer, 2018.

EYRE, T. S. Wear characteristics of metals. **Tribology International** v. 9, n. 5, p. 203–212, 1976.

GAHR, K.-H.Zum. Wear by hard particles. **Tribology International**, v. 31, n. 10, p. 587–596, 1998.

GAHR, K.-H.Zum; ELDIS, G. T. Abrasive wear of white cast irons. **Wear**, v. 64, n. 1, p. 175–194, 1980.

GARCIA FILHO, F. D. C. et al. Cantor-derived medium-entropy alloys: bridging the gap between traditional metallic and high-entropy alloys. **Journal of Materials Research and Technology** v. 17, p. 1868–1895, 2022.

GATES, J. D. Two-body and three-body abrasion: A critical discussion. **Wear**, v. 214, n. 1, p. 139–146, 1998.

GEORGE, E. P.; RAABE, D.; RITCHIE, R. O. High-entropy alloys. **Nature Reviews Materials** v. 4, n. 8, p. 515–534, 2019.

GORSSE, S.; COUZINIÉ, J.-P.; MIRACLE, D. B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. **Comptes Rendus Physique** v. 19, n. 8, p. 721–736, 2018.

GORSSE, S.; MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. Mapping the world of complex concentrated alloys. **Acta Materialia** v. 135, p. 177–187, 2017.

HASHIMOTO, M. et al. Effects of Carbon and Molybdenum on Mechanical and Hot Wear Properties of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Roll. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 79, n. 11, p. 650–655, 2007a

HASHIMOTO, M. et al. Effects of Carbon and Nickel on Mechanical and Hot Wear Properties of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Roll. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 86, n. 7, p. 531–537, 2014

HASHIMOTO, M. et al. Influence of Carbon and Chromium on Mechanical and Hot Wear Properties of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Rolls. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 79, n. 1, p. 23–29, 2007b

HASHIMOTO, M. et al. Influence of Carbon and Vanadium on Mechanical and Hot Wear Properties of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Rolls. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 78, n. 5, p. 238–244, 2006

HASHIMOTO, M.; KUBO, O.; MATSUBARA, Y. Analysis of Carbides in Multi-component White Cast Iron for Hot Rolling Mill Rolls. **ISIJ International** v. 44, n. 2, p. 372–380, 2004.

HUTCHINGS, Ian; SHIPWAY, Philip. **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. Butterworth-Heinemann, 2017

IKEDA, M. et al. Effect of Molybdenum Addition on Solidification Structure, Mechanical Properties and Wear Resistivity of High Chromium Cast Irons. **ISIJ International** v. 32, n. 11, p. 1157–1162, 1992.

IMURAI, S. et al. Effects of Mo on microstructure of as-cast 28wt% Cr–2.6wt% C–(0–10) wt.% Mo irons. **Materials Characterization** v. 90, p. 99–112, 2014.

INTHIDECH; MATSUBARA. Effects of Carbon Balance and Heat Treatment on Hardness and Volume Fraction of Retained Austenite of Semi-multi-alloyed White Cast Iron. **International Journal of Metalcasting**, v. 14, n. 1, p. 132–143, 2019.

JAIN, Abhi-Shek et al. Refinement of primary carbides in hypereutectic high-chromium cast irons: a review. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 2, p. 999–1038, 2020.

KATO, K. Wear in relation to friction — a review. **Wear**, v. 241, n. 2, p. 151–157, 2000.

KATO, Koji; ADACHI, Koshi. Wear Mechanisms. In: **MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, TWO VOLUME SET**. CRC Press, 2000.

KARANTZALIS, A. E.; LEKATOU, A.; DIAVATI, E. Effect of Destabilization Heat Treatments on the Microstructure of High-Chromium Cast Iron: A Microscopy Examination Approach. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, n. 8, p. 1078–1085, 2009

KUSUMOTO, Kenta et al. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron. **Wear**, v. 376–377, p. 22–29, 2017

KUSUMOTO, Kenta et al. Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons. **Wear**, v. 426–427, p. 122–127, 2019.

LAIRD, G.; DOĞAN, Ö. N. Solidification structure versus hardness and impact toughness in high-chromium white cast irons. **International Journal of Cast Metals Research**

v. 9, n. 2, p. 83–102, 1996.

LAIRD, G.; GUNDLACH, R.; RÖHRIG, K. **Abrasion-resistant Cast Iron Handbook**. ASM International, 2000

LAIRD, G.; POWELL, G. L. F. Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 4, p. 981–988, 1993.

LIU, S. et al. Growth characteristics of primary M₇C₃ carbide in hypereutectic Fe-Cr-C alloy. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, 2016.

LU, Y. et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range. **Acta Materialia** v. 124, p. 143–150, 2017.

LUAN, H.-W. et al. Phase stabilities of high entropy alloys. **Scripta Materialia**, v. 179, p. 40–44, 2020.

MATSUBARA, Y. et al. Solidification and abrasion wear of white cast irons alloyed with 20% carbide forming elements. **Wear**, v. 250, n. 1–12, p. 502–510, 2001.

MAZIAR, J-S et al. Comparing the abrasion performance of NiHard-4 and high-Cr-Mo white cast irons: The effects of chemical composition and microstructure. **Wear**, v. 492–493, p. 204208, 2022.

MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. **Acta Materialia**, v. 122, p. 448–511, 2017.

MISRA, A.; FINNIE, I. A Review of the Abrasive Wear of Metals. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 104, n. 2, p. 94–101, 1982.

MURTY, B. S. et al. **High-Entropy Alloys**. Elsevier, 2019.

NAGASE, T. et al. Development of Fe-Co-Cr-Mn-Ni-C high entropy cast iron (HE cast iron) available for casting in air atmosphere. **Materials & Design**, v. 184, p. 108172, 2019.

NAGASE, T. et al. Solidification Microstructure of AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High Entropy Alloy Ingots. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 59, n. 2, p. 255–264, 2018.

PINTAUDE, G. et al. Mild and severe wear of steels and cast irons in sliding abrasion. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 19–25, 2009

PINTAUDE, G. Estratégias para o Desenvolvimento de Revestimentos Resistentes ao Desgaste: Uma Revisão. **Soldagem & Inspeção**, v. 26, 2021.

PINTAUDE, G. Revisão sobre terminologia em falhas por desgaste. In: **MATERIAIS METÁLICOS COMPOSIÇÃO, FABRICAÇÃO, PROPRIEDADES E DESEMPENHO**. Natal, RN: Rede PDIMat, 2022. p. 130–142. E-book.

PUSHIN, V. G. et al. Specific Features of the Phase Composition and Structure of a High-Strength Multi-Component Fe-W-Mo-Cr-V-Si-Mn-C Steel Synthesized via Laser Remelting. **Advanced Engineering Materials** v. 17, n. 10, p. 1504–1510, 2015.

PURBA, Riki Hendra et al. Comparison of Three-Body Abrasion Behaviors of High-Cr-Mo- and High-Cr-Based Multicomponent White Cast Irons. **Journal of Materials Engineering and Performance** 2022.

RAABE, D. et al. From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels. **steel research international**, v. 86, n. 10, p. 1127–1138, 2015.

RADULOVIC, M. et al. The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 19, p. 5085–5094, 1994.

SASAGURI, N. et al. Crystallization Behavior of Carbides in Hypereutectic Multi-component White Cast Iron with High Carbon Content. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 77, n. 9, p. 629–636, 2005.

SENKOV, O. N. et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications. **Calphad**, v. 50, p. 32–48,

SENKOV, O. N. et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, 2015b.

STEFANESCU, D. M. Thermal Analysis—Theory and Applications in Metalcasting. **International Journal of Metalcasting**, v. 9, n. 1, p. 7–22, 2015.

SUH, N. P.; SRIDHARAN, P. Relationship between the coefficient of friction and the wear rate of metals. **Wear**, v. 34, n. 3, p. 291–299, 1975.

TABRETT, C. P.; SARE, I. R.; GHOMASHCHI, M. R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. **International Materials Reviews**, v. 41, n. 2, p. 59–82, 1996.

THORPE, W. R.; CHICCO, B. The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 9, p. 1541–1549, 1985.

TSAI, M.-H. Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys. **Entropy** v. 18, n. 7, p. 252, 2016.

WANG, Y. P. et al. Improving the wear resistance of white cast iron using a new concept – High-entropy microstructure. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1623–1628, 2011.

WANG, Y. P. et al. Performances of hybrid high-entropy high-Cr cast irons during sliding wear and air-jet solid-particle erosion. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 390–397, 2013.

WU, M. et al. CALPHAD aided eutectic high-entropy alloy design. **Materials Letters**, [s. l.], v. 262, p. 127175, 2020.

WU, H.-Q. et al. Solidification Sequence of Multi-Component White Cast Iron. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 68, n. 8, p. 637–643, 1996.

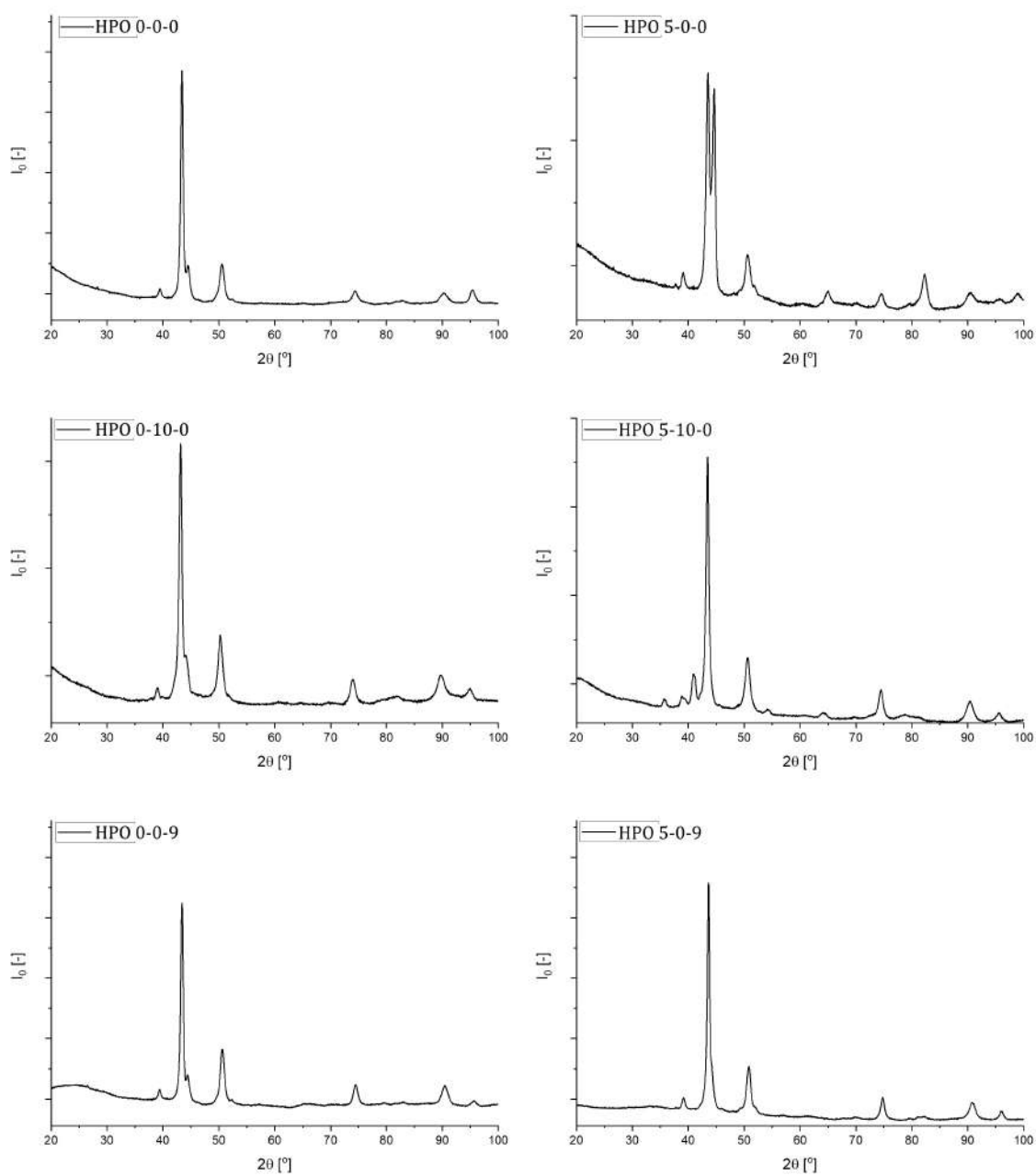
YE, Y. F. et al. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, v. 19, n. 6, p. 349–362, 2016.

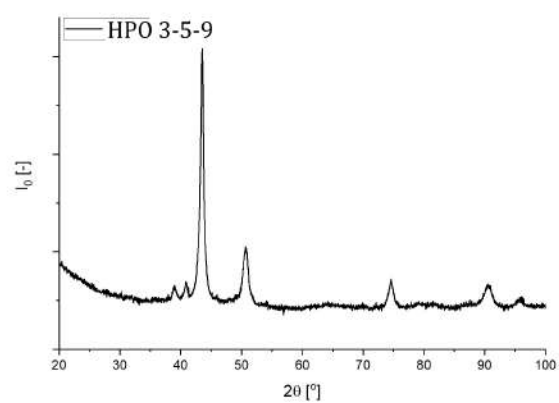
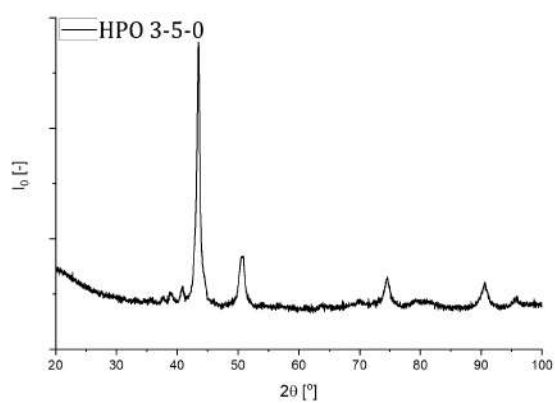
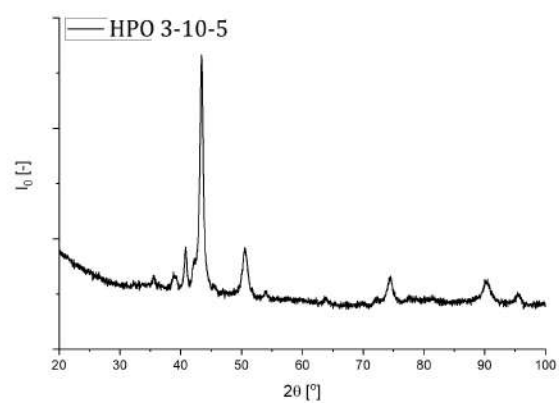
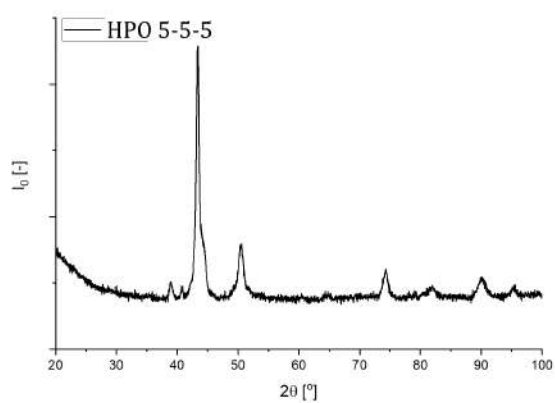
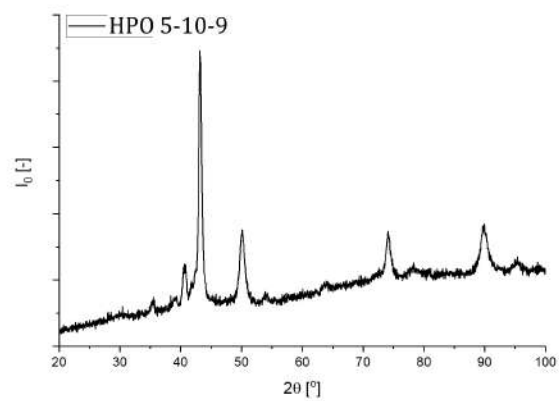
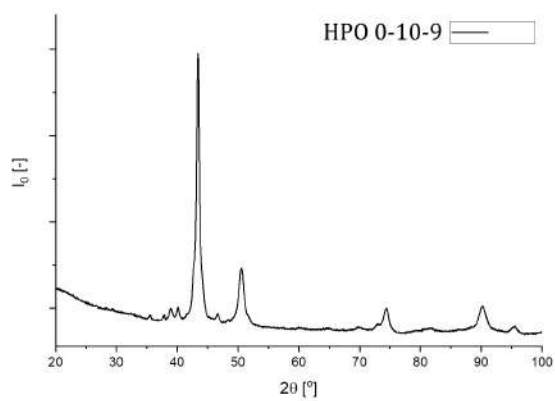
YEH, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. **JOM**, v. 65, n. 12, p. 1759–1771, 2013.

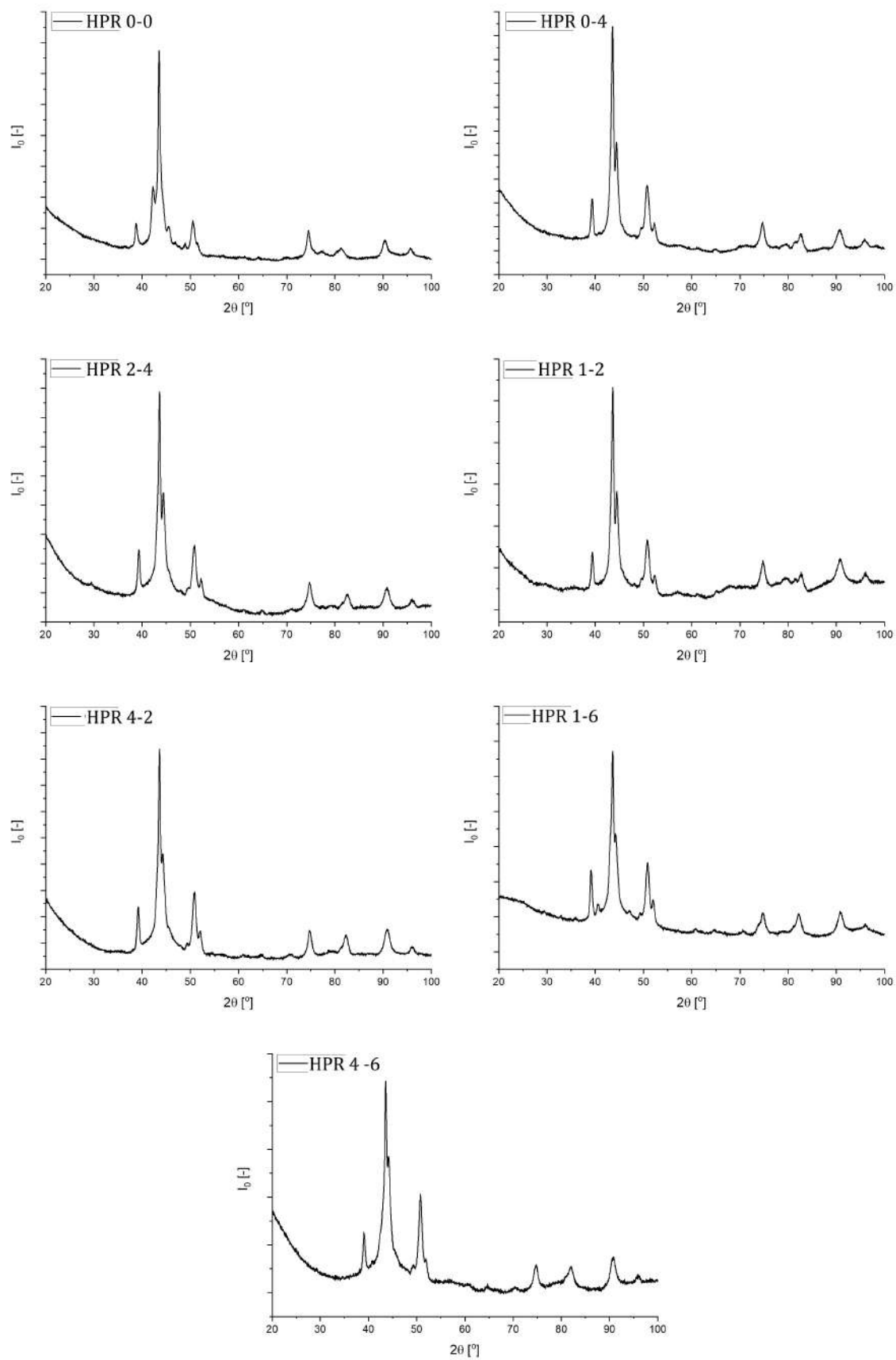
YEH, J.-W. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004.

YEH, J.-W. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. **JOM**, [s. l.], v. 67, n. 10, p. 2254–2261, 2015.

Apêndice A - Difratogramas de Raio-X dos FFBAE







APÊNDICE B -Análise DOE e Regressão Linear Multivariável: Hipoeutética

Detalhamento - DOE 2³-Temperatura Liquidus

Factorial Design Analysis (07/07/2022 18:06:31)

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		1303,8125	2,67219	1297,65041	1309,97459	487,91821	3,4865E-19
V	-4,125	-2,0625	2,67219	-8,22459	4,09959	-0,77184	0,4624
Mo	-19,625	-9,8125	2,67219	-15,97459	-3,65041	-3,67208	0,00629
Ni	-11,875	-5,9375	2,67219	-12,09959	0,22459	-2,22196	0,05701
V*Mo	8,125	4,0625	2,67219	-2,09959	10,22459	1,52029	0,16693
V*Ni	-9,875	-4,9375	2,67219	-11,09959	1,22459	-1,84773	0,10183
Mo*Ni	1,375	0,6875	2,67219	-5,47459	6,84959	0,25728	0,80346
V*Mo*Ni	-4,125	-2,0625	2,67219	-8,22459	4,09959	-0,77184	0,4624

Statistics

	Liquidus
Degree of Freedom	8
Root Mean Square of Error	10,68878
R-Square	0,76051
Adj. R-Square	0,55096
Residual Sums of Squares	914
Predicted. R-Square	0,04204

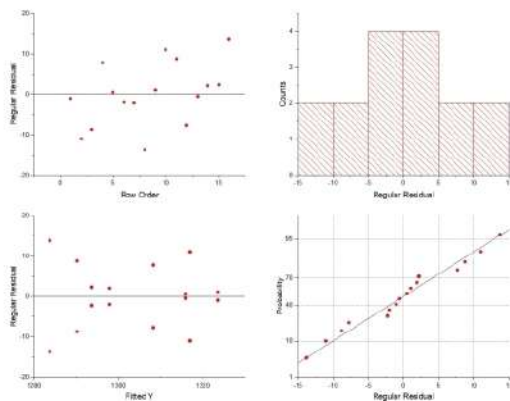
Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
V	0	1305,875	3,77905
	5	1301,75	3,77905
Mo	0	1313,625	3,77905
	10	1294	3,77905
Ni	0	1309,75	3,77905
	9	1297,875	3,77905

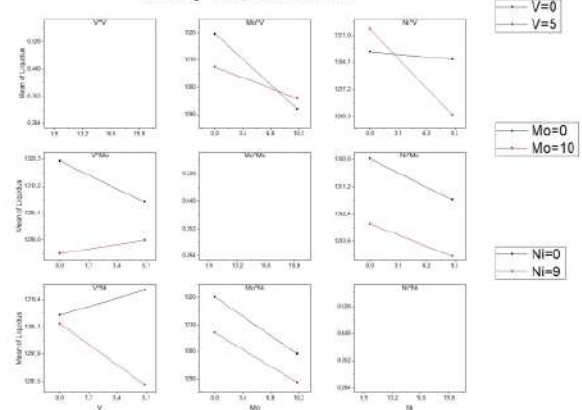
ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
V	1	68,0625	68,0625	0,59573	0,4624
Mo	1	1540,5625	1540,5625	13,48414	0,00629
Ni	1	564,0625	564,0625	4,93709	0,05701
V*Mo	1	264,0625	264,0625	2,31127	0,16693
V*Ni	1	390,0625	390,0625	3,41411	0,10183
Mo*Ni	1	7,5625	7,5625	0,06619	0,80346
V*Mo*Ni	1	68,0625	68,0625	0,59573	0,4624
Error	8	914	114,25		
Total	15	3816,4375			

Residual Plot



2-way Interaction Plot



Detalhamento - DOE 2³ - Temperatura Eutética

Factorial Design Analysis (07/07/2022 18:06:49)

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		1193,03125	0,89213	1190,97399	1195,08851	1337,28198	1,09503E-22
V	15,8125	7,90625	0,89213	5,84899	9,96351	8,8622	2,07541E-5
Mo	-87,1875	-43,59375	0,89213	-45,65101	-41,53649	-48,86472	3,40428E-11
Ni	-6,5625	-3,28125	0,89213	-5,33851	-1,22399	-3,67799	0,00624
V*Mo	5,0625	2,53125	0,89213	0,47399	4,58851	2,83731	0,0219
V*Ni	-12,5625	-6,28125	0,89213	-8,33851	-4,22399	-7,04072	1,08162E-4
Mo*Ni	-13,8125	-6,90625	0,89213	-8,96351	-4,84899	-7,74129	5,52832E-5
V*Mo*Ni	-13,3125	-6,65625	0,89213	-8,71351	-4,59899	-7,46106	7,18845E-5

Statistics

	Eutetico
Degress of Freedom	8
Root Mean Square of Error	3,56853
R-Square	0,99699
Adj. R-Square	0,99436
Residual Sums of Squares	101,875
Predicted. R-Square	0,98797

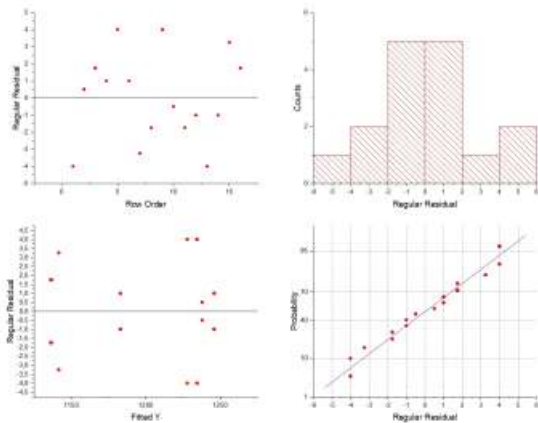
Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
V	0	1185,125	1,26166
	5	1200,9375	1,26166
Mo	0	1236,625	1,26166
	10	1149,4375	1,26166
Ni	0	1196,3125	1,26166
	9	1189,75	1,26166

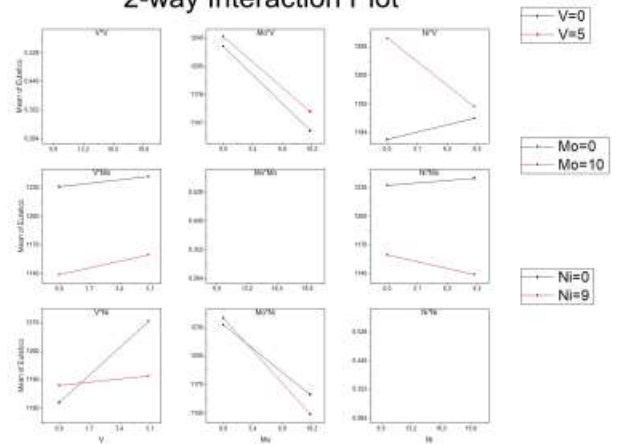
ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
V	1	1000,14063	1000,14063	78,53865	2,07541E-5
Mo	1	30406,64062	30406,64062	2387,76074	3,40428E-11
Ni	1	172,26562	172,26562	13,52761	0,00624
V*Mo	1	102,51562	102,51562	8,05031	0,0219
V*Ni	1	631,26563	631,26563	49,57178	1,08162E-4
Mo*Ni	1	763,14063	763,14063	59,92761	5,52832E-5
V*Mo*Ni	1	708,89062	708,89062	55,66748	7,18845E-5
Error	8	101,875	12,73438		
Total	15	33886,73437			

Residual Plot



2-way Interaction Plot



Detalhamento - DOE 2³ - Temperatura Solidus

Factorial Design Analysis (07/07/2022 18:06:57)

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		1237,9375	0,25	1237,361	1238,514	4951,75	3,09847E-27
V	17,375	8,6875	0,25	8,111	9,264	34,75	5,14346E-10
Mo	-43,375	-21,6875	0,25	-22,264	-21,111	-86,75	3,47857E-13
Ni	6,875	3,4375	0,25	2,861	4,014	13,75	7,55056E-7
V*Mo	2,625	1,3125	0,25	0,736	1,889	5,25	7,73835E-4
V*Ni	-0,625	-0,3125	0,25	-0,889	0,264	-1,25	0,24663
Mo*Ni	-1,875	-0,9375	0,25	-1,514	-0,361	-3,75	0,00562
V*Mo*Ni	0,625	0,3125	0,25	-0,264	0,889	1,25	0,24663

Statistics

	Solidus
Degress of Freedom	8
Root Mean Square of Error	1
R-Square	0,99911
Adj. R-Square	0,99833
Residual Sums of Squares	8
Predicted. R-Square	0,99643

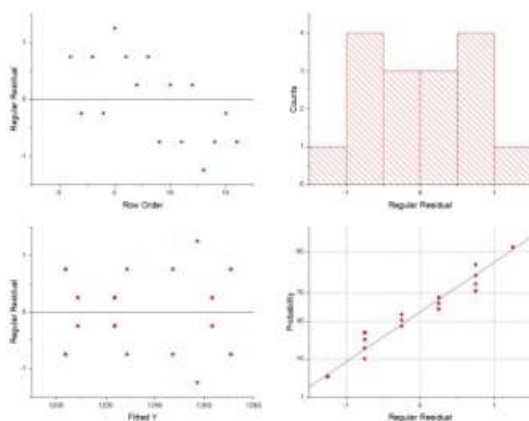
Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
V	0	1229,25	0,35355
	5	1246,625	0,35355
Mo	0	1259,625	0,35355
	10	1216,25	0,35355
Ni	0	1234,5	0,35355
	9	1241,375	0,35355

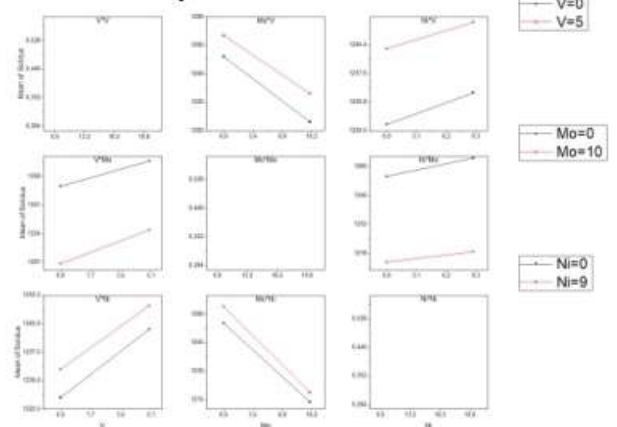
ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
V	1	1207,5625	1207,5625	1207,5625	5,14346E-10
Mo	1	7525,5625	7525,5625	7525,5625	3,47857E-13
Ni	1	189,0625	189,0625	189,0625	7,55056E-7
V*Mo	1	27,5625	27,5625	27,5625	7,73835E-4
V*Ni	1	1,5625	1,5625	1,5625	0,24663
Mo*Ni	1	14,0625	14,0625	14,0625	0,00562
V*Mo*Ni	1	1,5625	1,5625	1,5625	0,24663
Error	8	8	1		
Total	15	8974,9375			

Residual Plot



2-way Interaction Plot



Detalhamento - Modelos de Regressão Linear Multivariável

Parameters									
		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	95% LCL	95% UCL	CI Half-Width	
Liquidus Temperature	Intercept	1323,5	--	--	--	--	--	--	--
	"Mo"	-1,67803	0,50063	-3,35186	0,00302	-2,71913	-0,63692	1,04111	
	"V"	-0,16245	0,87273	-0,18614	0,85412	-1,97738	1,65248	1,81493	
	"Ni"	-1,17653	0,49567	-2,37361	0,02723	-2,20733	-0,14572	1,0308	

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics									
	Liquidus Temperature								
Number of Points	24								
Degrees of Freedom	21								
Residual Sum of Squares	3103,58787								
R-Square (COD)	0,99992								
Adj. R-Square	0,99991								

ANOVA						
		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Liquidus Temperature	Model	3	4,0934E7	1,36447E7	92324,81667	0
	Error	21	3103,58787	147,7899		
	Total	24	4,09371E7			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function y=constant.

Summary									
	Intercept		Mo		V		Ni		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Liquidus Temperature	1323,5	--	-1,67803	0,50063	-0,16245	0,87273	-1,17653	0,49567	0,99991

Parameters									
		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	95% LCL	95% UCL	CI Half-Width	
Eutetico	Intercept	1247,3	--	--	--	--	--	--	--
	"Mo"	-4,36025	0,29764	-14,6495	1,69598E-12	-4,97922	-3,74128	0,61897	
	"V"	3,11838	0,51886	6,01001	5,77806E-6	2,03934	4,19742	1,07904	
	"Ni"	0,69901	0,29469	2,37202	0,02733	0,08617	1,31186	0,61284	

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics									
	Eutetico								
Number of Points	24								
Degrees of Freedom	21								
Residual Sum of Squares	1097,02185								
R-Square (COD)	0,99997								
Adj. R-Square	0,99997								

ANOVA						
		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Eutetico	Model	3	3,6646E7	1,22153E7	233835,19058	0
	Error	21	1097,02185	52,23914		
	Total	24	3,66471E7			

At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function y=constant.

Summary									
	Intercept		Mo		V		Ni		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Eutetico	1247,3	--	-4,36025	0,29764	3,11838	0,51886	0,69901	0,29469	0,99997

Parameters									
		Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	95% LCL	95% UCL	CI Half-Width	
Solidus	Intercept	1228	--	--	--	--	--	--	--
	"Mo"	-7,99082	0,64778	-12,33565	4,3707E-11	-9,33796	-6,64368	1,34714	
	"V"	2,6638	1,12926	2,35888	0,0281	0,31537	5,01223	2,34843	
	"Ni"	-0,40078	0,64137	-0,62489	0,53878	-1,73459	0,93302	1,3338	

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

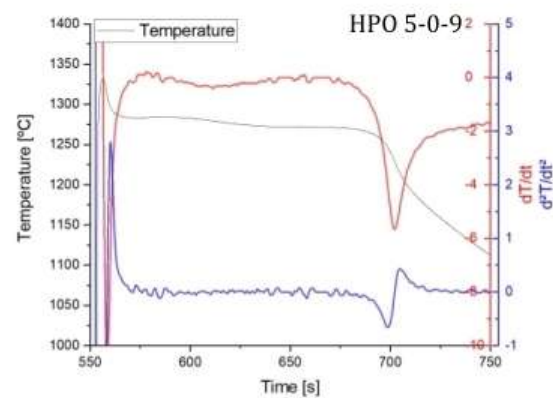
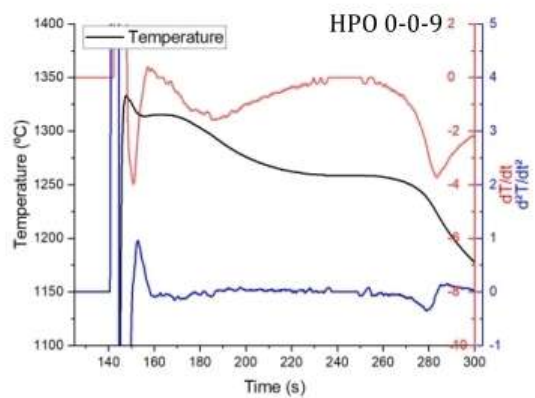
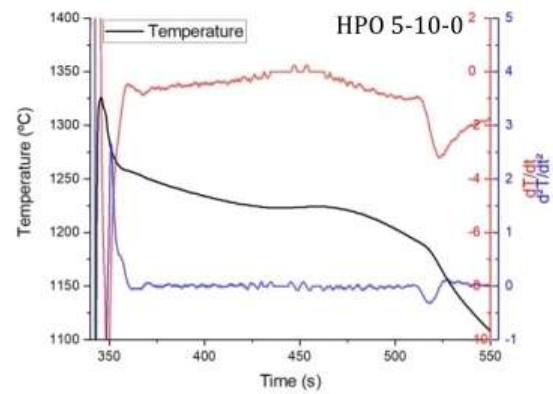
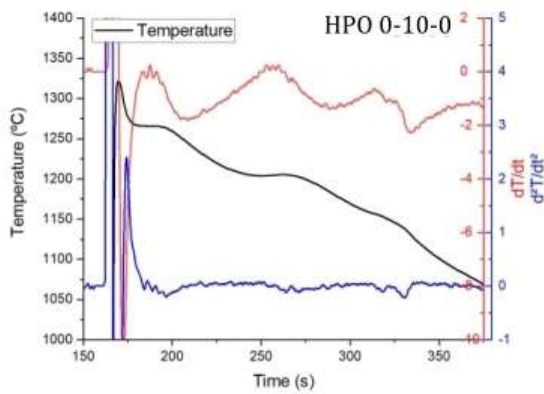
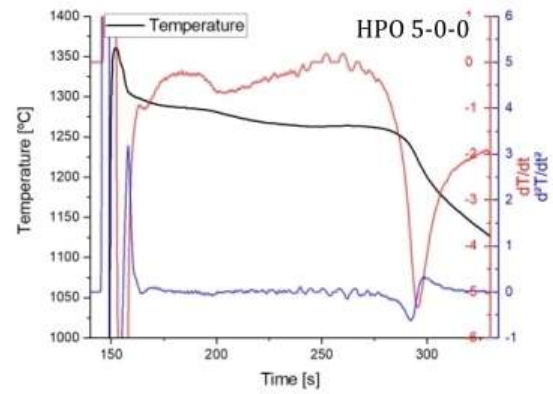
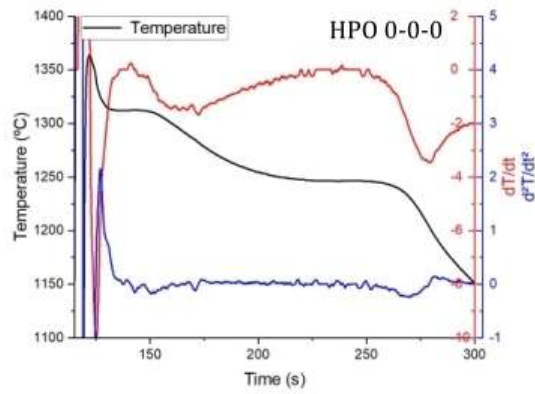
Statistics									
	Solidus								
Number of Points	24								
Degrees of Freedom	21								
Residual Sum of Squares	5196,33602								
R-Square (COD)	0,99985								
Adj. R-Square	0,99982								

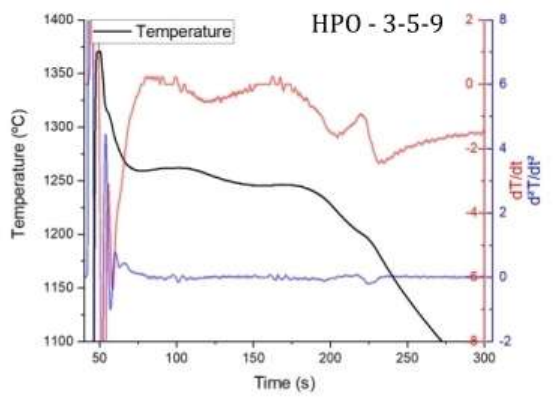
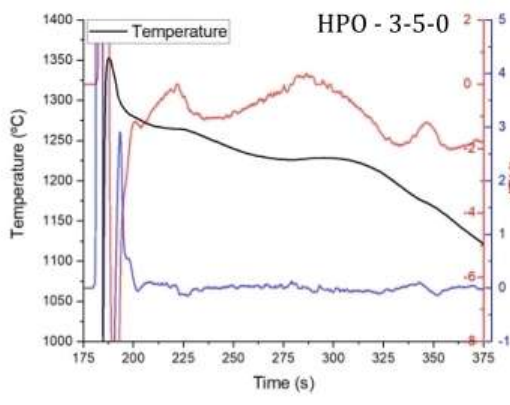
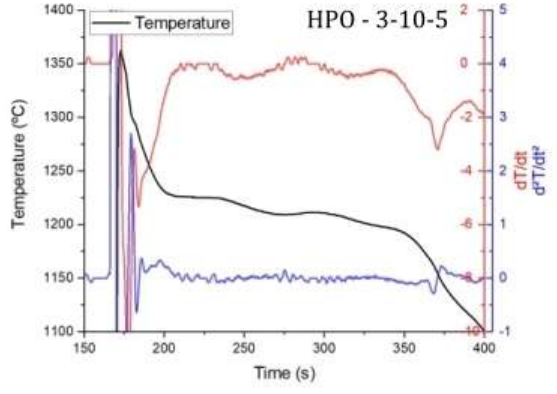
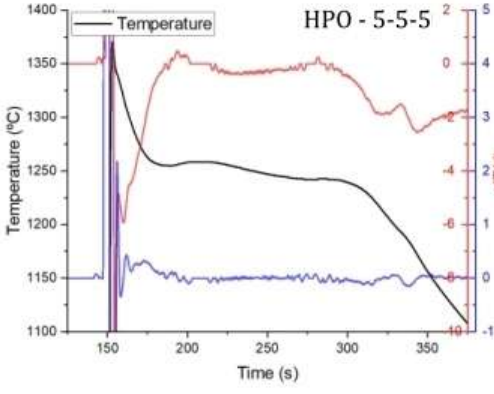
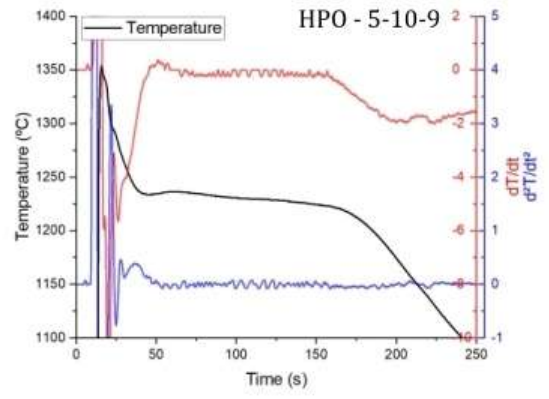
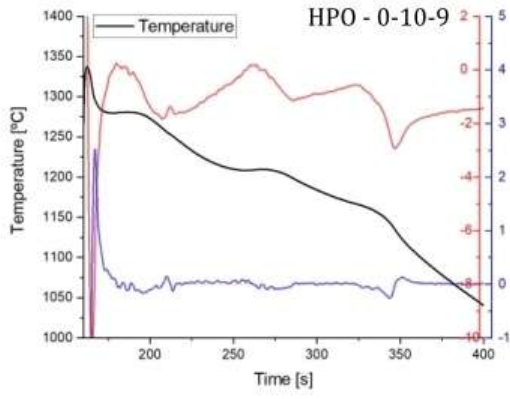
ANOVA						
		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Solidus	Model	3	3,38587E7	1,12862E7	45611,22027	0
	Error	21	5196,33602	247,44457		
	Total	24	3,38639E7			

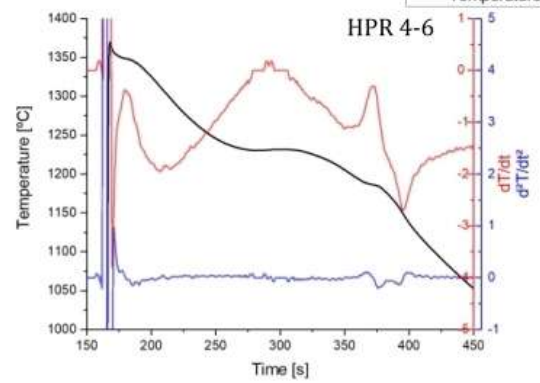
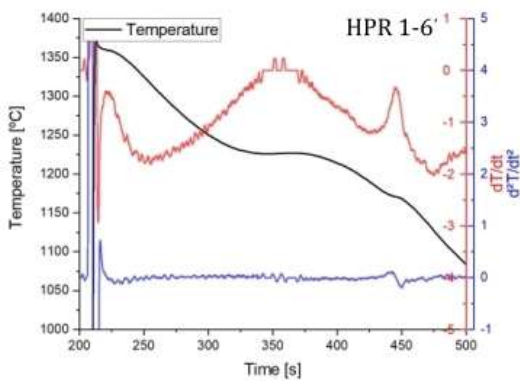
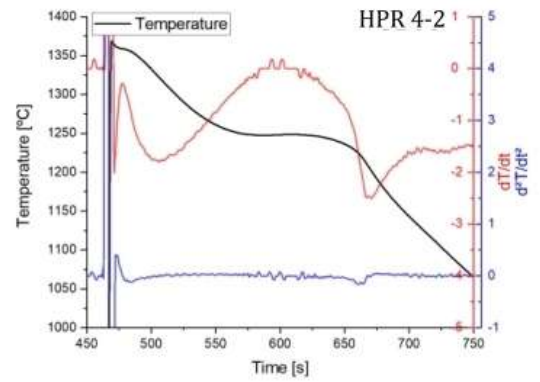
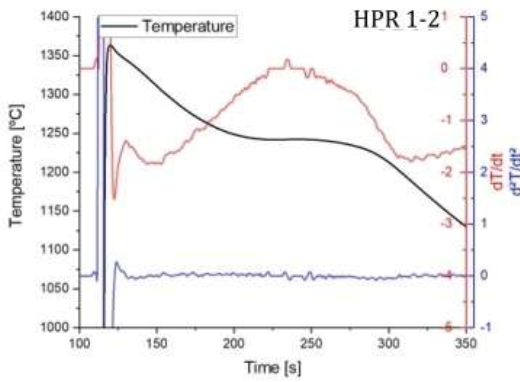
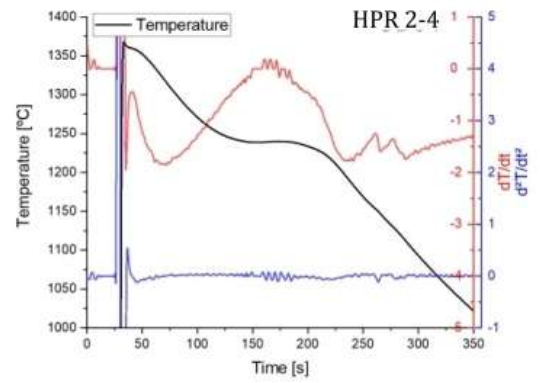
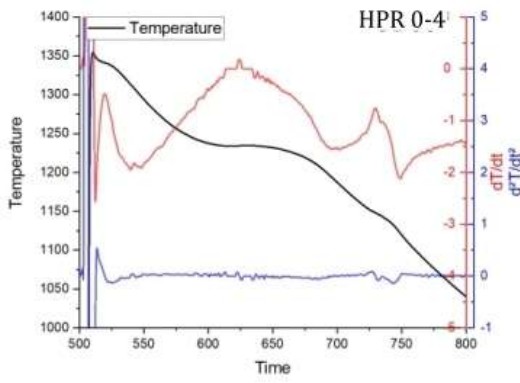
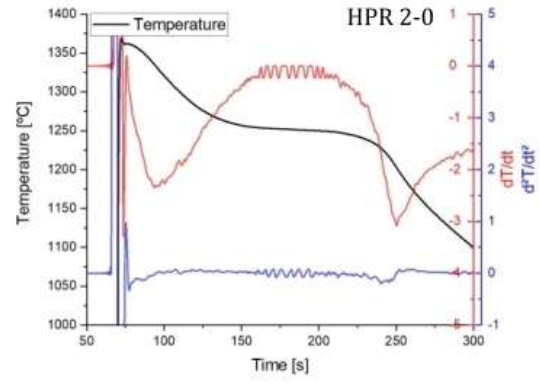
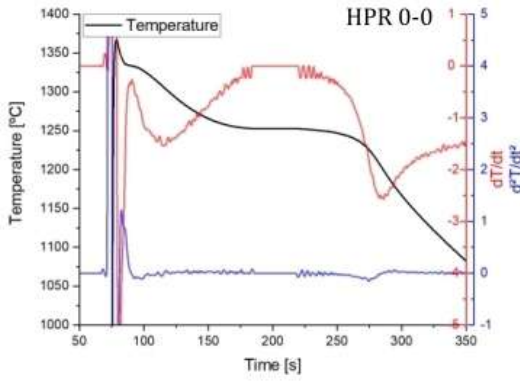
At the 0.05 level, the fitting function is significantly better than the function y=constant.

Summary									
	Intercept		Mo		V		Ni		Statistics
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Adj. R-Square
Solidus	1228	--	-7,99082	0,64778	2,6638	1,12926	-0,40078	0,64137	0,99982

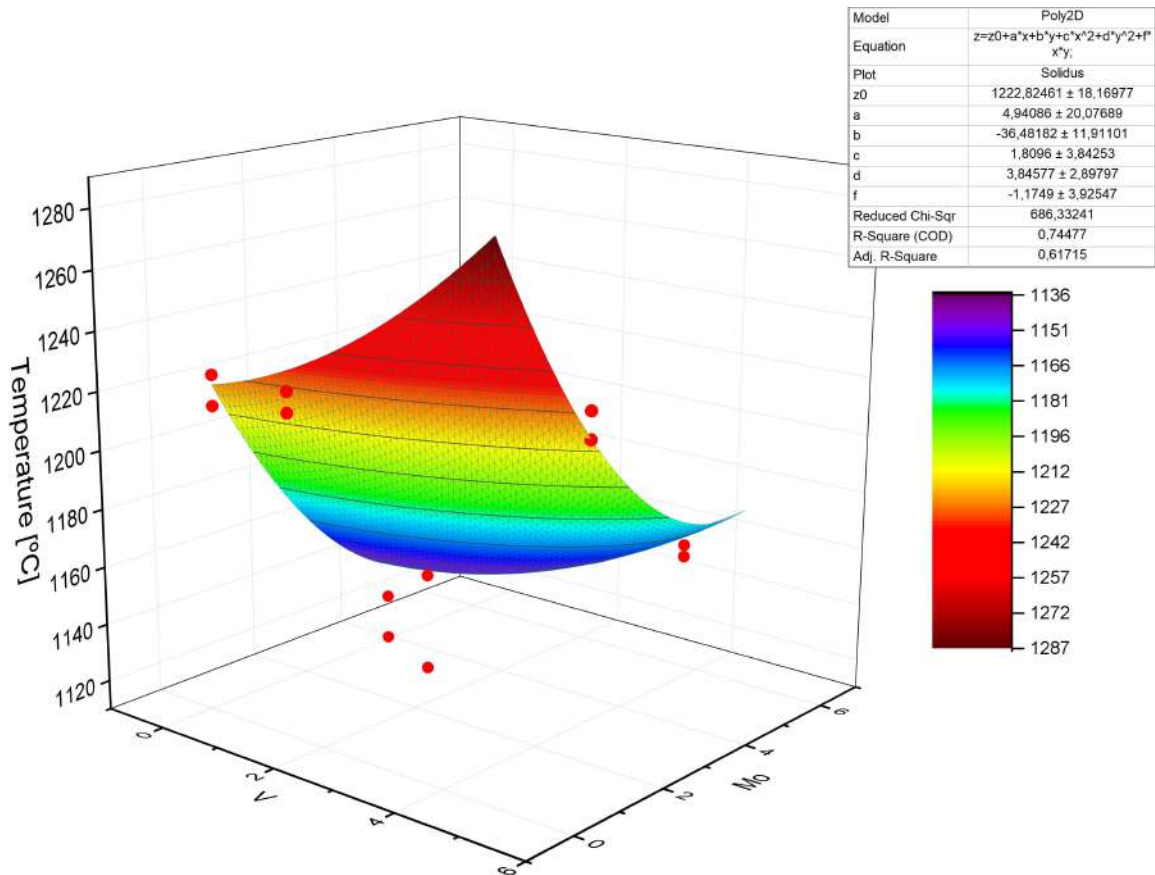
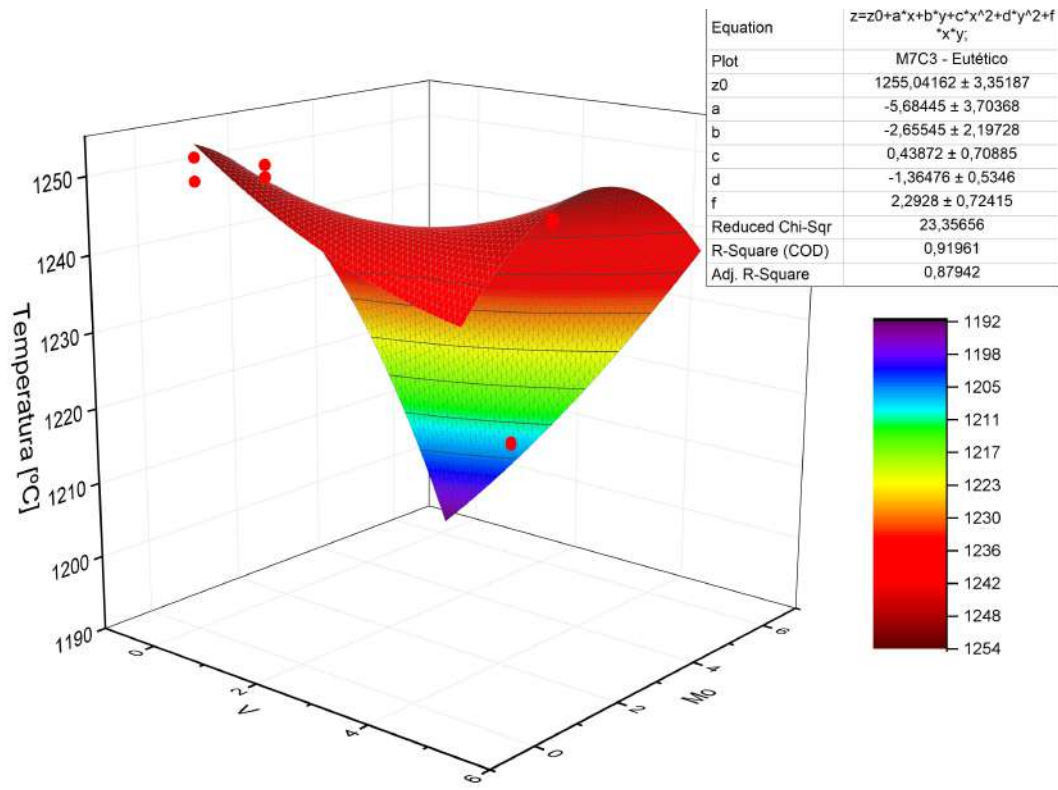
Apêndice C - Curvas de Resfriamento Contínuo para Análise Térmica dos FFBAE





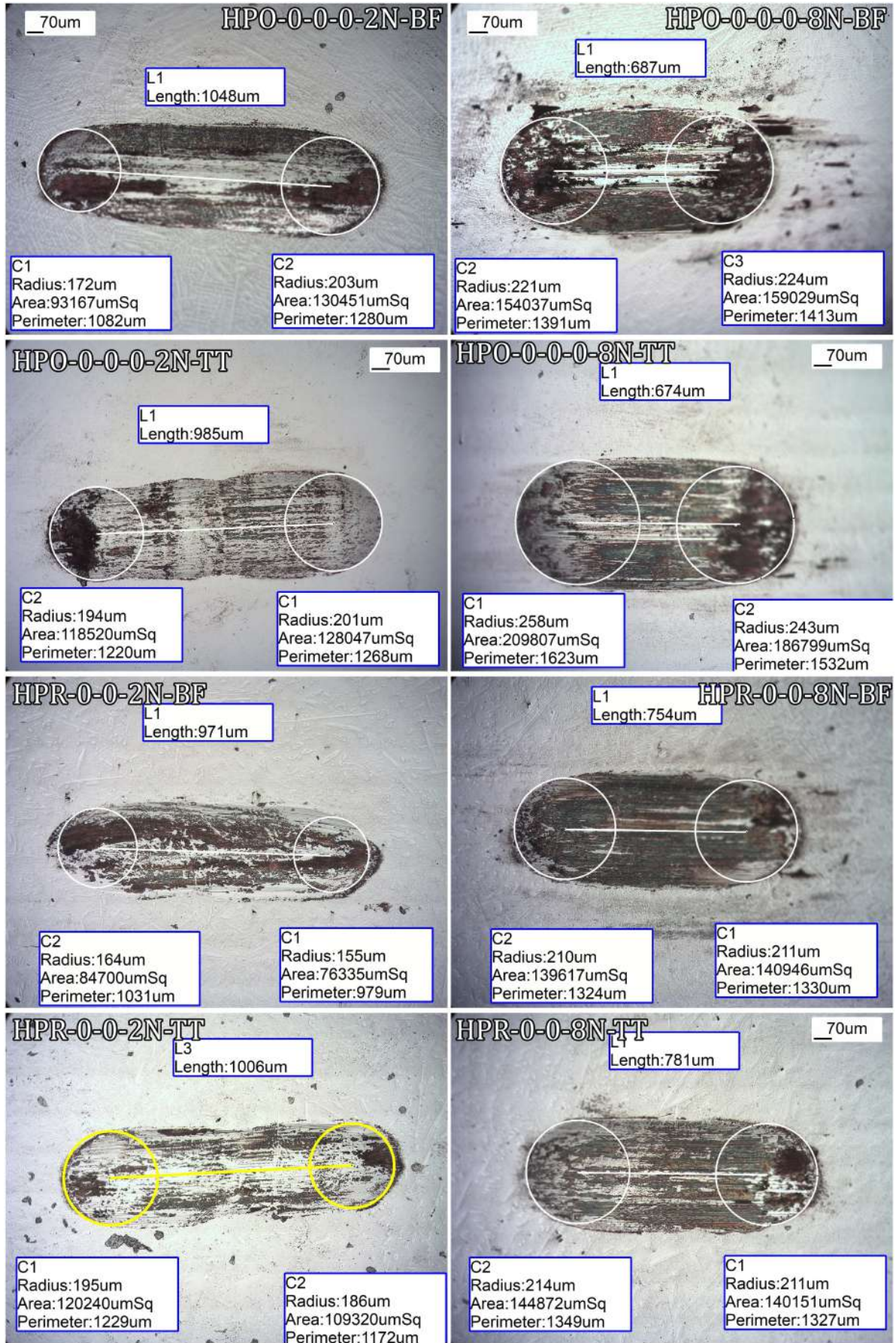


Apêndice D - Superfície de resposta 3D para $T_{eutético}$ e $T_{solidus}$: Hipereutético



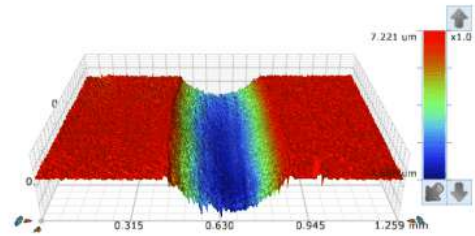
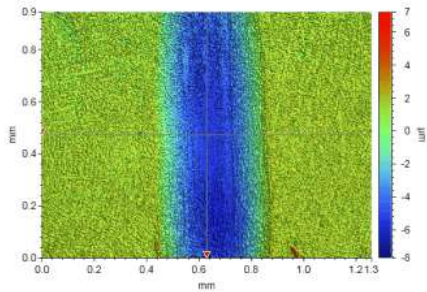
Apêndice E - Dimensões das trilhas de desgaste (ASTM-G133)

Liga	Carga	Tratamento Térmico	d ₄	d ₄	d ₄	s
HPO 0-0-0	2	0	0,468000	0,482000	0,440000	1,048000
HPO 0-0-0	2	0	0,460000	0,420000	0,414000	0,945000
HPO 5-10-9	2	0	0,338000	0,378000	0,356000	1,059000
HPO 5-5-5	2	0	0,326000	0,322000	0,320000	1,017000
HPO 3-10-5	2	0	0,408000	0,426000	0,342000	0,958000
HPO 3-5-10	2	0	0,360000	0,426000	0,404000	0,989000
HPO 0-0-0	8	0	0,534000	0,562000	0,520000	0,589000
HPO 0-0-0	8	0	0,528000	0,582000	0,528000	0,687000
HPO 5-10-9	8	0	0,690000	0,788000	0,698000	0,969000
HPO 5-5-5	8	0	0,444000	0,476000	0,466000	0,729000
HPO 3-10-5	8	0	0,454000	0,520000	0,454000	0,637000
HPO 3-5-10	8	0	0,580000	0,590000	0,566000	0,689000
HPO 0-0-0	2	1	0,436000	0,420000	0,410000	0,985000
HPO 5-10-9	2	1	0,298000	0,268000	0,248000	0,995000
HPO 5-5-5	2	1	0,334000	0,332000	0,322000	0,998000
HPO 3-10-5	2	1	0,318000	0,318000	0,272000	1,003000
HPO 3-5-10	2	1	0,304000	0,366000	0,344000	1,015000
HPR 0-0	2	1	0,310000	0,369350	0,328000	0,971000
HPR 4-2	2	1	0,295210	0,298720	0,305830	1,064000
HPR 4-6	2	1	0,343776	0,311530	0,338698	1,019000
HPR 1-6	2	1	0,333415	0,365120	0,365426	0,996000
HPR 0-0	8	0	0,418230	0,475140	0,426750	0,754000
HPR 0-0	8	1	0,432900	0,466930	0,421668	0,781000
HPR 0-0	2	1	0,372000	0,406220	0,390000	1,006000
HPR 4-2	2	1	0,304000	0,291900	0,290000	1,050000
HPR 4-6	2	1	0,344000	0,335840	0,358000	1,003000
HPO 0-0-0	5	1	0,514000	0,538000	0,514000	1,012000
HPO 0-0-0	8	1	0,568000	0,572000	0,532000	0,674000
HPR 0-0	5	0	0,458	0,452	0,410000	0,983000
HPR 0-0	8	0	0,496000	0,514000	0,500000	0,754000
HPO 5-10-9	4	1	0,380000	0,398000	0,386000	0,987000
HPO 3-10-5	4	1	0,352000	0,360000	0,358000	1,004000
HPO 3-5-10	6	1	0,386000	0,400000	0,362000	0,954000
HPO 5-5-5	6	1	0,508000	0,540000	0,514000	0,925000
HPR 4-2	4	0	0,436000	0,444000	0,440000	0,937000
HPR 4-6	6	0	0,434000	0,444000	0,420000	0,873000
HPR 1-6	6	0	0,414000	0,446000	0,438000	0,885000
HPR 4-6	4	0	0,412000	0,424000	0,398000	0,911000

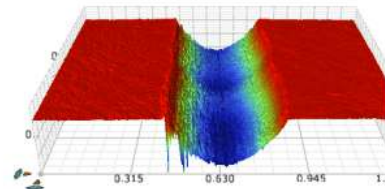
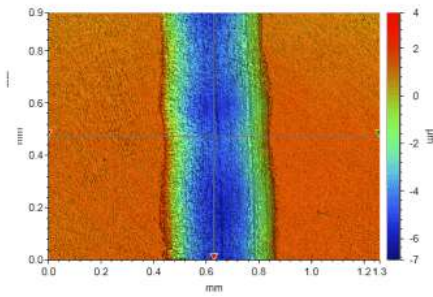


Apêndice F - Perfilometria 3D - Trilhas de desgaste

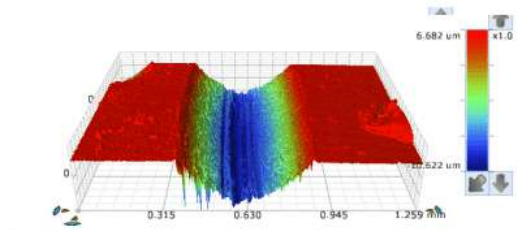
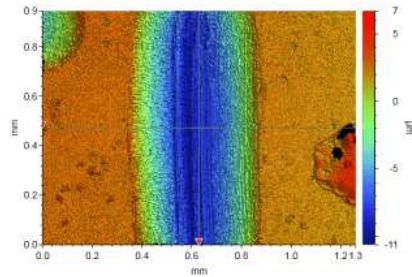
HPO 0-0-0-2N-BF



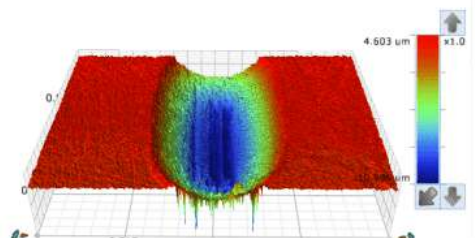
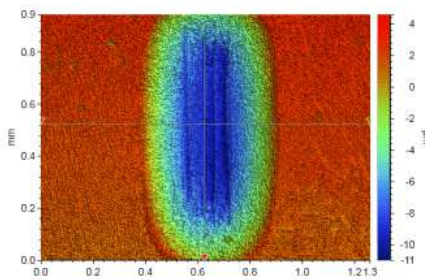
HPO 0-0-0-2N-TT



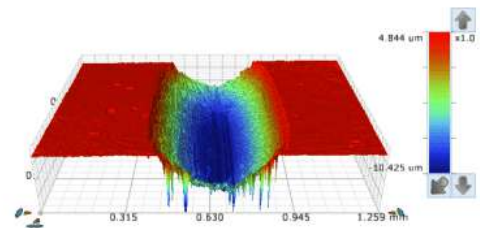
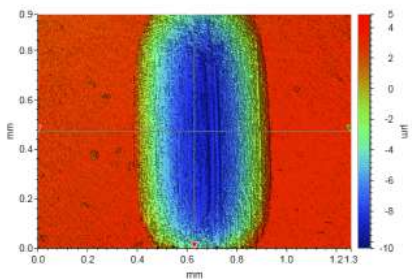
HPO 0-0-0-5N-TT

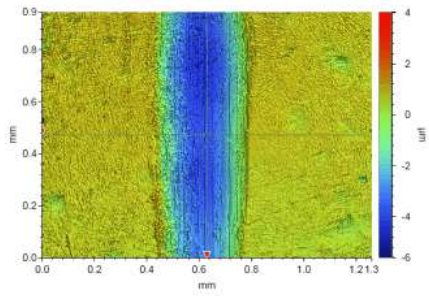


HPO 0-0-0-8N-BF

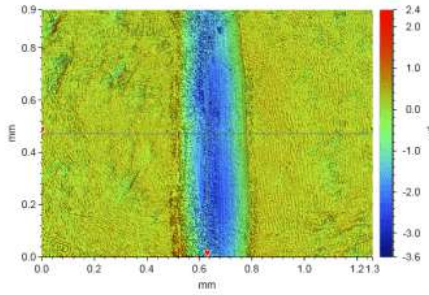
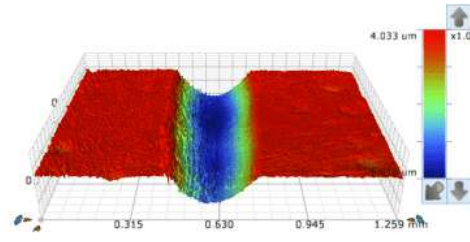


HPO 0-0-0-8N-TT

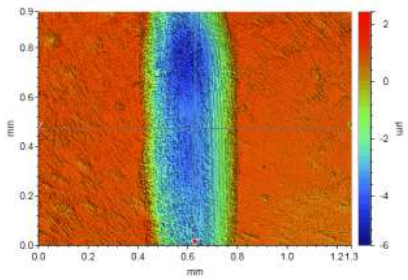
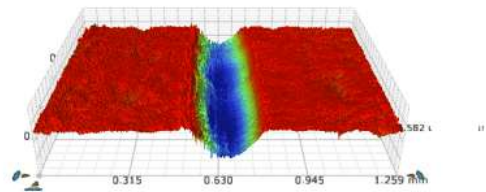




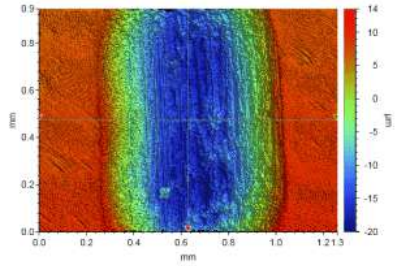
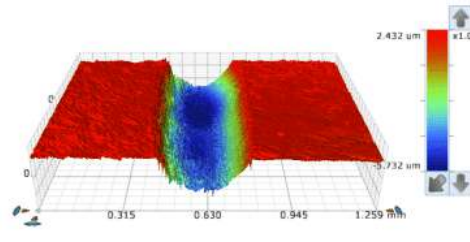
HPO 5-10-9-2N-BF



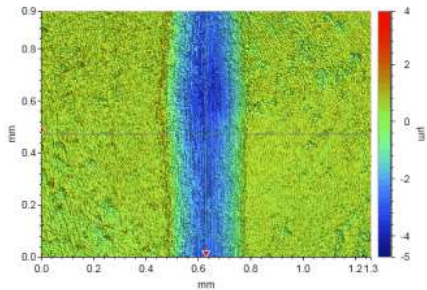
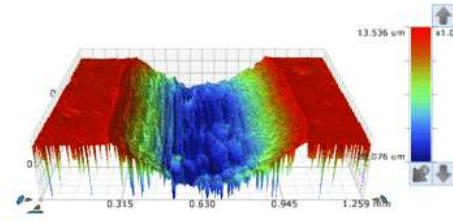
HPO 5-10-9-2N-TT



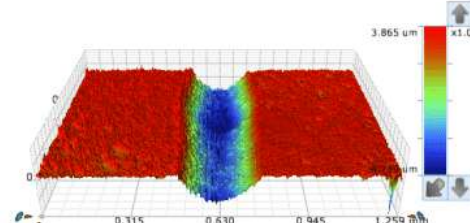
HPO 5-10-9-4N-TT

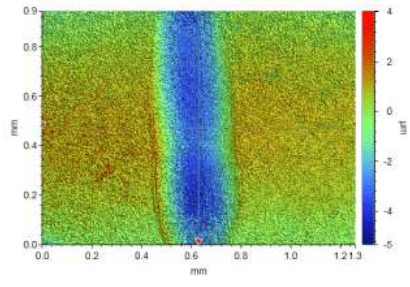


HPO 5-10-9-8N-BF

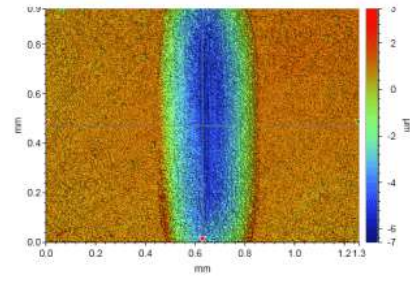
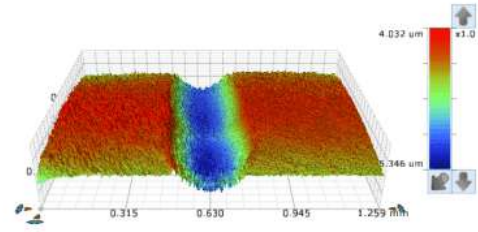


HPO 5-5-53-2N-BF

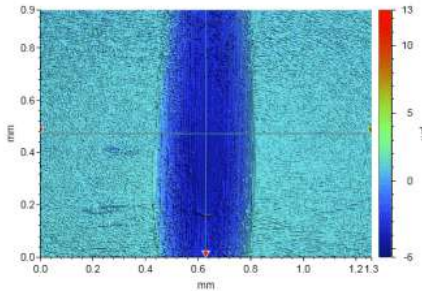
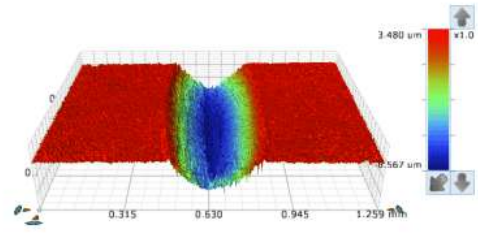




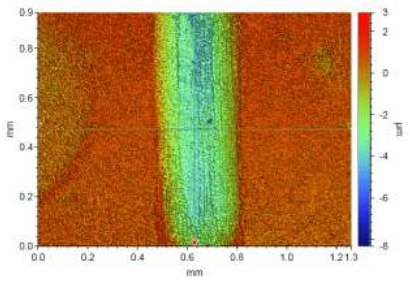
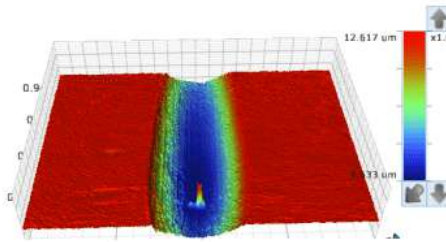
HPO 5-5-5-2N-TT



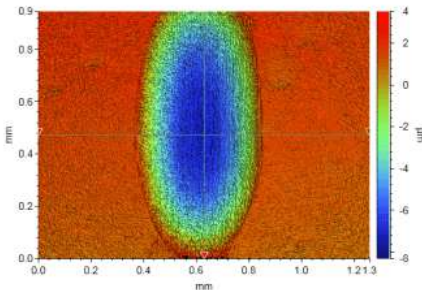
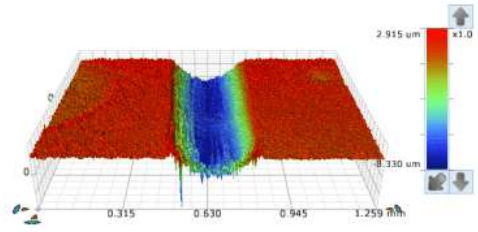
HPO 5-5-5-6N-TT



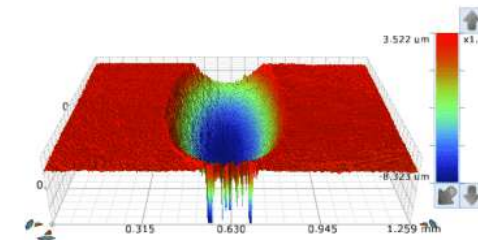
HPO 3-10-5-2N-TT



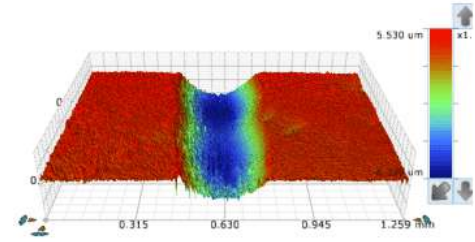
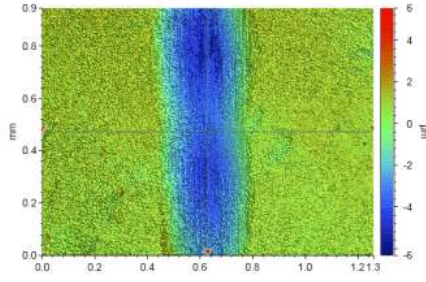
HPO 3-10-5-4N-TT



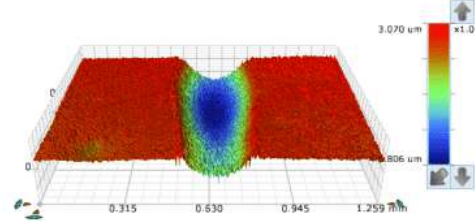
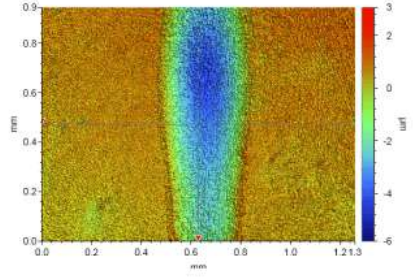
HPO 3-10-5-8N-BF



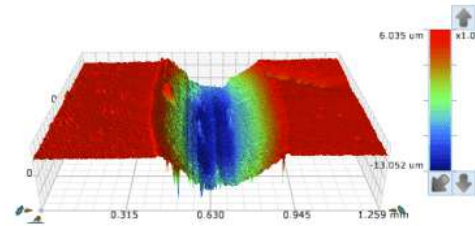
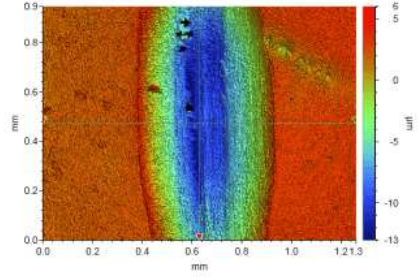
HPO 3-5-10-2N-BF



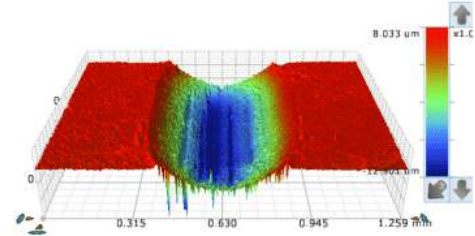
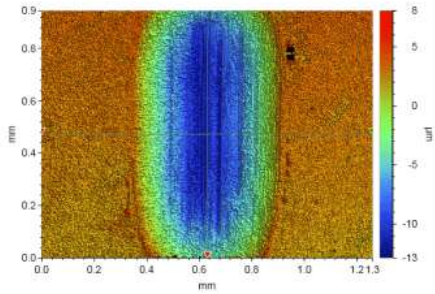
HPO 3-5-10-2N-TT



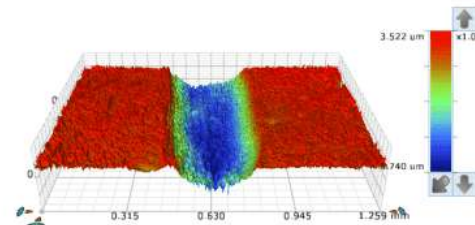
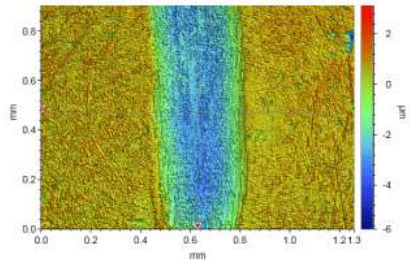
HPO 3-5-10-6N-TT

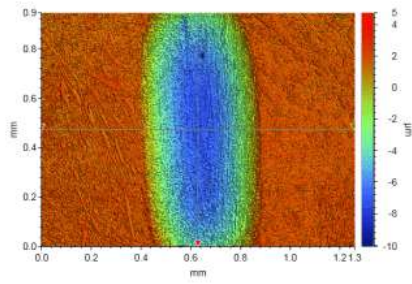


HPO 3-5-10-8N-BF

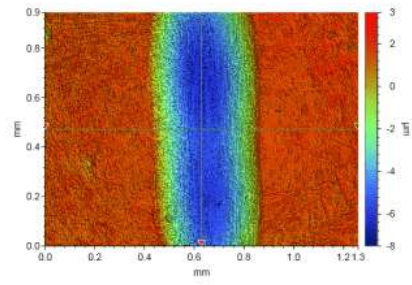
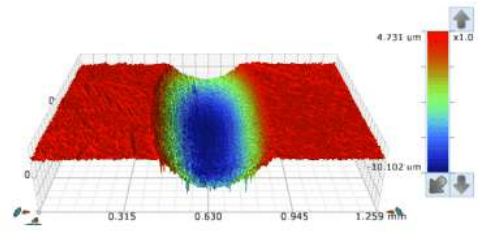


HPR 0-0-2N-BF

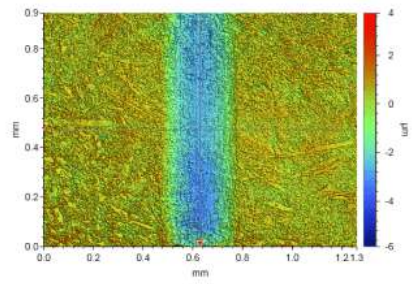
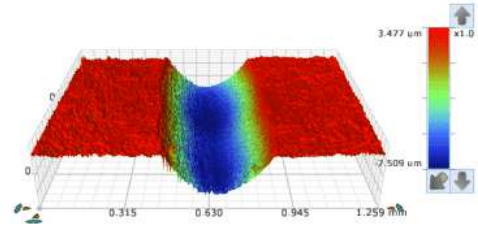




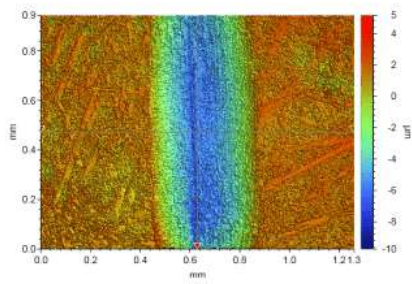
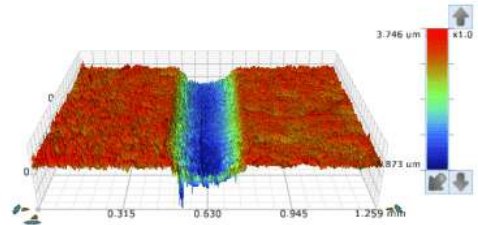
HPR 0-0-5N-BF



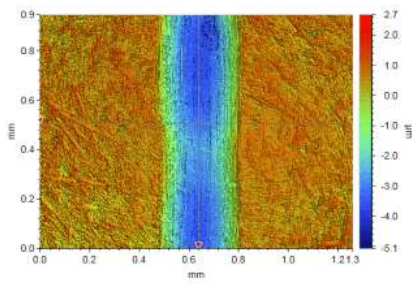
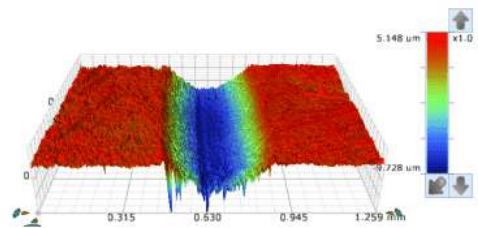
HPR 0-0-8N-BF



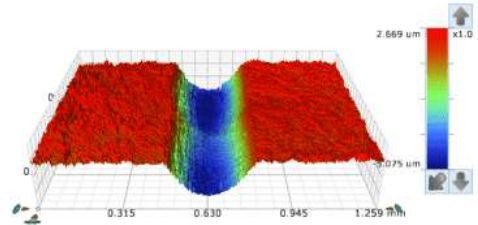
HPR 4-2-2N-BF

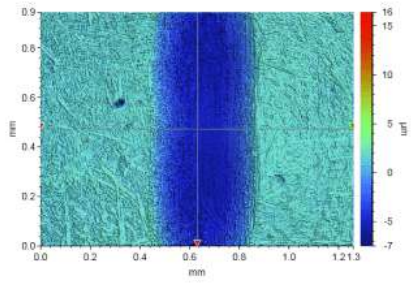


HPR 4-2-4N-BF

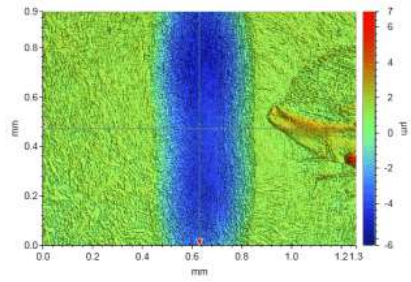
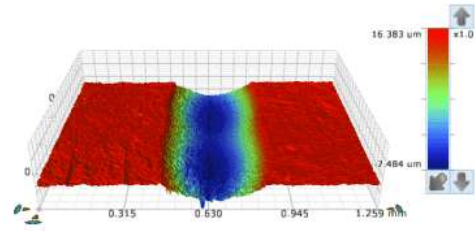


HPR 4-6-2N-BF

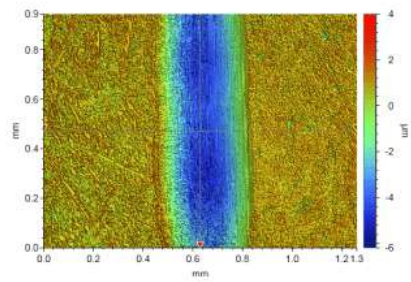
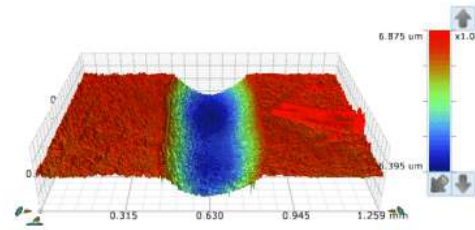




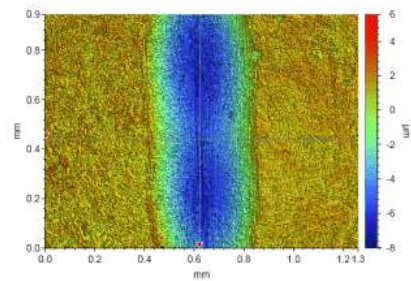
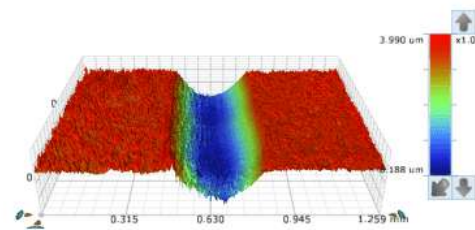
HPR 4-6-4N-BF



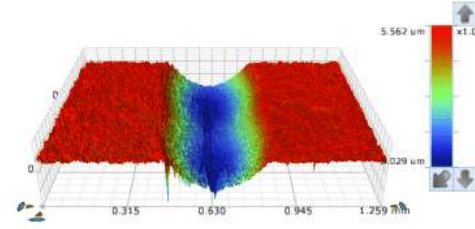
HPR 4-6-6N-BF



HPR 1-6-2N-BF



HPR 1-6-6N-BF



Notes

Input Data

W(I) - Tabela 35

Coded Coefficients

Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)	6,46812E-8	6,77126E-9	5,0811E-8	7,85515E-8	9,55232	2,61948E-10
Carga	7,45625E-8	6,77126E-9	2,3411E-8	5,11515E-8	5,50581	6,9731E-6
Entropia	-5,375E-10	6,77126E-9	-1,4139E-8	1,36015E-8	-0,03969	0,96862
Carga*Entropia	1,70625E-8	6,77126E-9	-5,33905E-9	2,24015E-8	1,25992	0,2181

Statistics

Desgaste_Linear	
Degrees of Freedom	28
Root Mean Square of Error	3,8304E-8
R-Square	0,53258
Adj. R-Square	0,4825
Residual Sums of Squares	4,10816E-14
Predicted. R-Square	0,38949

ANOVA

Effect	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Carga	1	4,44765E-14	4,44765E-14	30,3139	6,9731E-6
Entropia	1	2,31125E-18	2,31125E-18	0,00158	0,96862
Carga*Entropia	1	2,32903E-15	2,32903E-15	1,5874	0,2181
Error	28	4,10816E-14	1,4672E-15		
Total	31	8,78894E-14			

Means Table

Effect	Value	Fitted Mean	SE Mean
Carga	2	2,74E-8	9,57601E-9
	8	1,01963E-7	9,57601E-9
Entropia	0	6,495E-8	9,57601E-9
	1	6,44125E-8	9,57601E-9

Notes

Input Data

κ - Tabela 35

Coded Coefficients

Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)	1,32337E-8	8,77535E-10	1,14362E-8	1,50313E-8	15,08059	5,70784E-15
Carga	-9,525E-10	8,77535E-10	-2,2738E-9	1,3213E-9	-0,54271	0,59162
Entropia	-3,3825E-9	8,77535E-10	-3,4888E-9	1,06299E-10	-1,92727	0,06415
Carga*Entropia	5,3975E-9	2,69875E-9	8,77535E-10	9,01201E-10	4,4963E-9	0,00466

Statistics

Desgaste_Especifico	
Degrees of Freedom	28
Root Mean Square of Error	4,96409E-9
R-Square	0,32476
Adj. R-Square	0,25241
Residual Sums of Squares	6,89981E-16
Predicted. R-Square	0,11806

ANOVA

Effect	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Carga	1	7,25805E-18	7,25805E-18	0,29454	0,59162
Entropia	1	9,15304E-17	9,15304E-17	3,71438	0,06415
Carga*Entropia	1	2,33064E-16	2,33064E-16	9,45793	0,00466
Error	28	6,89981E-16	2,46422E-17		
Total	31	1,02183E-15			

Means Table

Effect	Value	Fitted Mean	SE Mean
Carga	2	1,371E-8	1,24102E-9
	8	1,27575E-8	1,24102E-9
Entropia	0	1,4925E-8	1,24102E-9
	1	1,15425E-8	1,24102E-9

Notes Input Data Coded Coefficients

W(I) - Tabela 36

Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)	5,48667E-8	2,30838E-9	5,01217E-8	5,96116E-8	24,73903	1,35029E-19
Carga	5,49333E-8	2,30838E-9	2,27217E-8	3,22116E-8	12,38454	2,07671E-12
Entropia	-2,01667E-8	-1,00833E-8	-1,48283E-8	-5,33839E-9	-4,54651	1,11274E-4
Carga*Entropia	-2,56667E-9	-1,28333E-9	-6,02827E-9	3,46161E-9	-0,57865	0,56781

Statistics

	Desgaste_Linear
Degress of Freedom	26
Root Mean Square of Error	1,25459E-8
R-Square	0,86793
Adj. R-Square	0,85269
Residual Sums of Squares	4,09237E-15
Predicted. R-Square	0,81137

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Carga	1	2,38837E-14	2,38837E-14	151,7399	2,34126E-12
Entropia	1	2,96229E-15	2,96229E-15	18,82028	1,92659E-4
Carga*Entropia	1	4,86482E-17	4,86482E-17	0,30908	0,583
Error	26	4,09237E-15	1,57399E-16		
Total	29	3,0987E-14			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Carga	2	2,74E-8	3,13647E-9
	8	8,23333E-8	3,13647E-9
Entropia	0	6,495E-8	3,13647E-9
	1	4,47833E-8	3,13647E-9

Notes Input Data Coded Coefficients

κ - Tabela 36

Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)	1,20058E-8	3,80162E-10	1,12244E-8	1,27873E-8	32,87038	1,04332E-22
Carga	-3,40833E-9	-1,70417E-9	-2,4856E-9	-9,22733E-10	-4,66578	8,1217E-5
Entropia	-5,83833E-9	-2,91917E-9	-3,7006E-9	-2,13773E-9	-7,99229	1,80118E-8
Carga*Entropia	2,94167E-9	1,47083E-9	6,89399E-10	2,25227E-9	4,02695	4,35767E-4

Statistics

	Desgaste_Especifico
Degress of Freedom	26
Root Mean Square of Error	2,06615E-9
R-Square	0,78844
Adj. R-Square	0,76403
Residual Sums of Squares	1,10994E-16
Predicted. R-Square	0,709

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Carga	1	7,65269E-17	7,65269E-17	17,92624	2,53432E-4
Entropia	1	2,7322E-16	2,7322E-16	64,00099	1,76866E-8
Carga*Entropia	1	6,39021E-17	6,39021E-17	14,96889	6,57364E-4
Error	26	1,10994E-16	4,26899E-18		
Total	29	5,24642E-16			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Carga	2	1,371E-8	5,16538E-10
	8	1,03017E-8	5,16538E-10
Entropia	0	1,4925E-8	5,16538E-10
	1	9,08667E-9	5,16538E-10

CoF - Tabela 35/36

Notes

Input Data

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		0,26494	0,00359	0,25759	0,2723	73,77698	1,26349E-33
Carga	-0,05549	-0,02774	0,00359	-0,0351	-0,02039	-7,72537	2,04632E-8
Entropia	-0,01375	-0,00687	0,00359	-0,01423	4,81388E-4	-1,91436	0,06584
Carga*Entropia	0,00352	0,00176	0,00359	-0,0056	0,00912	0,48989	0,62803

Statistics

	COF
Degress of Freedom	28
Root Mean Square of Error	0,02031
R-Square	0,69428
Adj. R-Square	0,66152
Residual Sums of Squares	0,01156
Predicted. R-Square	0,60069

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Carga	1	0,02463	0,02463	59,68128	2,04632E-8
Entropia	1	0,00151	0,00151	3,66477	0,06584
Carga*Entropia	1	9,90411E-5	9,90411E-5	0,24	0,62803
Error	28	0,01156	4,12679E-4		
Total	31	0,0378			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Carga	2	0,29269	0,00508
	8	0,2372	0,00508
Entropia	0	0,27182	0,00508
	1	0,25807	0,00508

Notes

Input Data

VD - 37 HPR/TT

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		0,00126	3,28993E-5	0,00119	0,00133	38,34432	6,37263E-14
Entropia	-5,63E-4	-2,815E-4	3,28993E-5	-3,53181E-4	-2,09819E-4	-8,55642	1,87664E-6
Trat_Termico	2,5275E-4	1,26375E-4	3,28993E-5	5,46936E-5	1,98056E-4	3,84127	0,00235
Entropia*Trat_Termico	-3,5325E-4	-1,76625E-4	3,28993E-5	-2,48306E-4	-1,04944E-4	-5,36866	1,68425E-4

Statistics

	Volume_desgastado
Degress of Freedom	12
Root Mean Square of Error	1,31597E-4
R-Square	0,90683
Adj. R-Square	0,88353
Residual Sums of Squares	2,07814E-7
Predicted. R-Square	0,83436

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	1,26788E-6	1,26788E-6	73,21234	1,87664E-6
Trat_Termico	1	2,5553E-7	2,5553E-7	14,75536	0,00235
Entropia*Trat_Termico	1	4,99142E-7	4,99142E-7	28,82251	1,68425E-4
Error	12	2,07814E-7	1,73178E-8		
Total	15	2,23036E-6			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	0,00154	4,65266E-5
	1	9,8E-4	4,65266E-5
Trat_Termico	0	0,00114	4,65266E-5
	1	0,00139	4,65266E-5

Notes

Input Data

VD - 39 - HPO/TT

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		0,00179	5,11573E-5	0,00168	0,00189	34,93211	1,23286E-24
Entropia	-0,00132	-6,58094E-4	5,11573E-5	-7,62885E-4	-5,53303E-4	-12,86413	2,83879E-13
Trat_Termico	-3,78937E-4	-1,89469E-4	5,11573E-5	-2,9426E-4	-8,46778E-5	-3,70365	9,24584E-4
Entropia*Trat_Termico	-4,96875E-5	-2,48438E-5	5,11573E-5	-1,29635E-4	7,99472E-5	-0,48563	0,631

Statistics

	Volume_Desgastado
Degress of Freedom	28
Root Mean Square of Error	2,89389E-4
R-Square	0,86502
Adj. R-Square	0,85056
Residual Sums of Squares	2,34489E-6
Predicted. R-Square	0,8237

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	1,38588E-5	1,38588E-5	165,48587	2,83879E-13
Trat_Termico	1	1,14875E-6	1,14875E-6	13,71704	9,24584E-4
Entropia*Trat_Termico	1	1,97508E-8	1,97508E-8	0,23584	0,631
Error	28	2,34489E-6	8,37461E-8		
Total	31	1,73722E-5			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	0,00245	7,23473E-5
	1	0,00113	7,23473E-5
Trat_Termico	0	0,00198	7,23473E-5
	1	0,0016	7,23473E-5

Notes Input Data Coded Coefficients

W(I) - Tabela 37 - HPR/TT

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		1,7407E-8	5,01003E-10	1,63154E-8	1,84985E-8	34,74422	2,06003E-13
Entropia	-8,4238E-9	-4,2119E-9	5,01003E-10	-5,30349E-9	-3,12031E-9	-8,40694	2,25434E-6
Trat_Termico	3,28609E-9	1,64305E-9	5,01003E-10	5,51455E-10	2,73464E-9	3,27951	0,00659
Entropia*Trat_Termico	-4,4762E-9	-2,2381E-9	5,01003E-10	-3,32969E-9	-1,14651E-9	-4,46724	7,69358E-4

Statistics

	Taxa_de_desgaste_linear
Degress of Freedom	12
Root Mean Square of Error	2,00401E-9
R-Square	0,89417
Adj. R-Square	0,86771
Residual Sums of Squares	4,81927E-17
Predicted. R-Square	0,81186

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	2,83842E-16	2,83842E-16	70,67665	2,25434E-6
Trat_Termico	1	4,31936E-17	4,31936E-17	10,75522	0,00659
Entropia*Trat_Termico	1	8,01454E-17	8,01454E-17	19,95622	7,69358E-4
Error	12	4,81927E-17	4,01606E-18		
Total	15	4,55374E-16			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	2,16189E-8	7,08525E-10
	1	1,31951E-8	7,08525E-10
Trat_Termico	0	1,57639E-8	7,08525E-10
	1	1,905E-8	7,08525E-10

Notes Input Data Coded Coefficients

W(I) -37 - HPO/TT

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		2,49094E-8	6,05014E-10	2,36701E-8	2,61487E-8	41,17156	1,34719E-26
Entropia	-1,85813E-8	-9,29063E-9	6,05014E-10	-1,05299E-8	-8,05131E-9	-15,35605	3,62511E-15
Trat_Termico	-4,98125E-9	-2,49062E-9	6,05014E-10	-3,72994E-9	-1,25131E-9	-4,11664	3,0712E-4
Entropia*Trat_Termico	-9,8125E-10	-4,90625E-10	6,05014E-10	-1,72994E-9	7,4869E-10	-0,81093	0,42424

Statistics

	Taxa_de_desgaste_linear
Degress of Freedom	28
Root Mean Square of Error	3,42248E-9
R-Square	0,9005
Adj. R-Square	0,88984
Residual Sums of Squares	3,27974E-16
Predicted. R-Square	0,87004

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	2,7621E-15	2,7621E-15	235,80814	3,62513E-15
Trat_Termico	1	1,98503E-16	1,98503E-16	16,94672	3,0712E-4
Entropia*Trat_Termico	1	7,70281E-18	7,70281E-18	0,65761	0,42424
Error	28	3,27974E-16	1,17133E-17		
Total	31	3,29628E-15			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	3,42E-8	8,55619E-10
	1	1,56187E-8	8,55619E-10
Trat_Termico	0	2,74E-8	8,55619E-10
	1	2,24188E-8	8,55619E-10

κ - Tabela 37 HPR/TT

Coded Coefficients							
	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
	(Intercept)	8,69473E-9	2,49982E-10	8,15006E-9	9,23939E-9	34,78139	2,034E-13
	Entropia	-4,1794E-9	2,49982E-10	-2,63436E-9	-1,54504E-9	-8,3594	2,39092E-6
	Trat_Termico	1,62555E-9	2,49982E-10	2,68109E-10	1,35744E-9	3,25132	0,00694
	Entropia*Trat_Termico	-2,2056E-9	2,49982E-10	-1,64746E-9	-5,58135E-10	-4,41151	8,48102E-4

Statistics		Taxa_de_desgaste_especifica
Degress of Freedom		12
Root Mean Square of Error		9,99929E-10
R-Square		0,89277
Adj. R-Square		0,86597
Residual Sums of Squares		1,19983E-17
Predicted R-Square		0,80937

ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	6,98696E-17	6,98696E-17	69,87956	2,39092E-6
Trat_Termico	1	1,05696E-17	1,05696E-17	10,57111	0,00694
Entropia*Trat_Termico	1	1,94587E-17	1,94587E-17	19,46145	8,48102E-4
Error	12	1,19983E-17	9,99857E-19		
Total	15	1,11896E-16			

Means Table			
	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	1,07844E-8	3,53528E-10
	1	6,60503E-9	3,53528E-10
Trat_Termico	0	7,88195E-9	3,53528E-10
	1	9,5075E-9	3,53528E-10

Notes

Input Data

CoF - Tabela 37 HPR

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		0,24703	0,00386	0,23861	0,25545	63,95642	1,41482E-16
Entropia	-0,04697	-0,02349	0,00386	-0,0319	-0,01507	-6,0803	5,49851E-5
Trat_Termico	0,00765	0,00383	0,00386	-0,00459	0,01224	0,99062	0,34143
Entropia*Trat_Termico	0,00765	0,00383	0,00386	-0,00459	0,01224	0,99062	0,34143

Statistics

	Coefficiente_de_Atrito
Degress of Freedom	12
Root Mean Square of Error	0,01545
R-Square	0,7644
Adj. R-Square	0,70549
Residual Sums of Squares	0,00286
Predicted. R-Square	0,58115

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	0,00882	0,00882	36,97005	5,49851E-5
Trat_Termico	1	2,34243E-4	2,34243E-4	0,98133	0,34143
Entropia*Trat_Termico	1	2,34243E-4	2,34243E-4	0,98133	0,34143
Error	12	0,00286	2,38699E-4		
Total	15	0,01216			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	0,27052	0,00546
	1	0,22355	0,00546
Trat_Termico	0	0,2432	0,00546
	1	0,25086	0,00546

Notes

Input Data

CoF - Tabela 37 HPO/TT

Coded Coefficients

	Effect	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob > t
(Intercept)		0,31415	0,00496	0,30399	0,3243	63,36635	8,7294E-32
Entropia	-0,05049	-0,02525	0,00496	-0,0354	-0,01509	-5,09245	2,15393E-5
Trat_Termico	0,04293	0,02146	0,00496	0,01131	0,03162	4,32942	1,72755E-4
Entropia*Trat_Termico	-0,03323	-0,01661	0,00496	-0,02677	-0,00646	-3,35091	0,00232

Statistics

	Coefficiente_de_Atrito
Degress of Freedom	28
Root Mean Square of Error	0,02804
R-Square	0,66629
Adj. R-Square	0,63054
Residual Sums of Squares	0,02202
Predicted. R-Square	0,56414

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Entropia	1	0,0204	0,0204	25,93305	2,15393E-5
Trat_Termico	1	0,01474	0,01474	18,74388	1,72755E-4
Entropia*Trat_Termico	1	0,00883	0,00883	11,2286	0,00232
Error	28	0,02202	7,86511E-4		
Total	31	0,06599			

Means Table

	Value	Fitted Mean	SE Mean
Entropia	0	0,3394	0,00701
	1	0,2889	0,00701
Trat_Termico	0	0,29269	0,00701
	1	0,33561	0,00701

Apêndice G - Dados Experimentais - Modelo de regressão κ

$\kappa(\text{HPO})$

Notes
Input Data
Masked Data - Values Excluded from Computations
Bad Data (missing values) - Values that are invalid and thus not used in computations
Parameters

	Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	95% LCL	95% UCL	CI Half-Width
Intercept	1.42	--	--	--	--	--	--
"Ni"	0,03191	0,02087	1,5291	0,14272	-0,01177	0,07559	0,04368
"V"	-0,09951	0,0307	-3,24107	0,0043	-0,16377	-0,03525	0,06426
"Mo"	-0,04114	0,01606	-2,56106	0,01911	-0,07476	-0,00752	0,03362

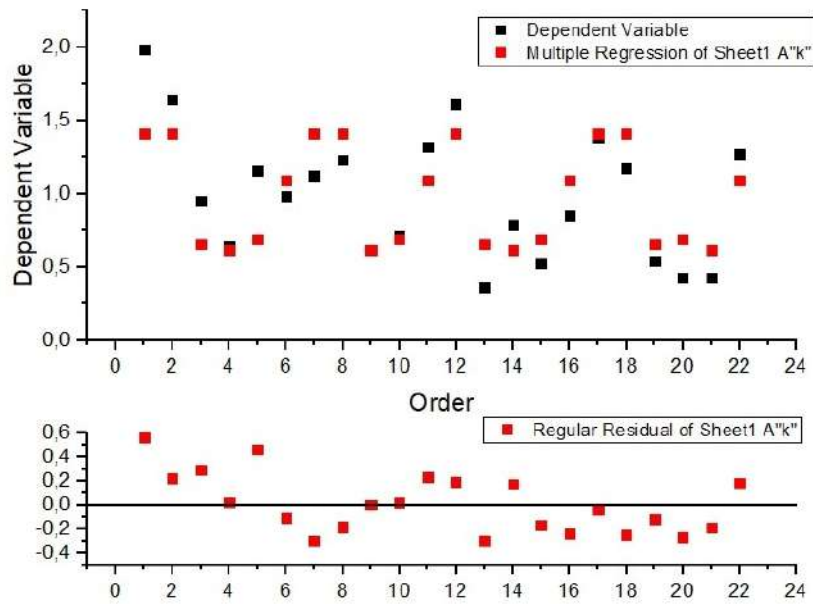
Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

Statistics

	κ
Number of Points	22
Degrees of Freedom	19
Reduced Chi-Sqr	0,06918
Residual Sum of Squares	1,3145
R Value	0,97391
R-Square (COD)	0,9485
Adj. R-Square	0,94037
Root-MSE (SD)	0,26303
Norm of Residuals	1,14651

Summary
ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	24,2086	8,06953	116,63875	2,04115E-12
Error	19	1,3145	0,06918		
Total	22	25,5231			



$\kappa(\text{HPR})$

Notes

Input Data

Masked Data - Values Excluded from Computations

Bad Data (missing values) - Values that are invalid and thus not used in computations

Parameters

	Value	Standard Error	t-Value	Prob> t	95% LCL	95% UCL	CI Half-Width
Intercept	0,796	--	--	--	--	--	--
"V"	-0,01882	0,02974	-0,63287	0,53975	-0,08428	0,04563	0,06546
"Mc"	-0,00533	0,02341	-0,22762	0,82411	-0,05686	0,0462	0,05153

Standard Error was scaled with square root of reduced Chi-Sqr.

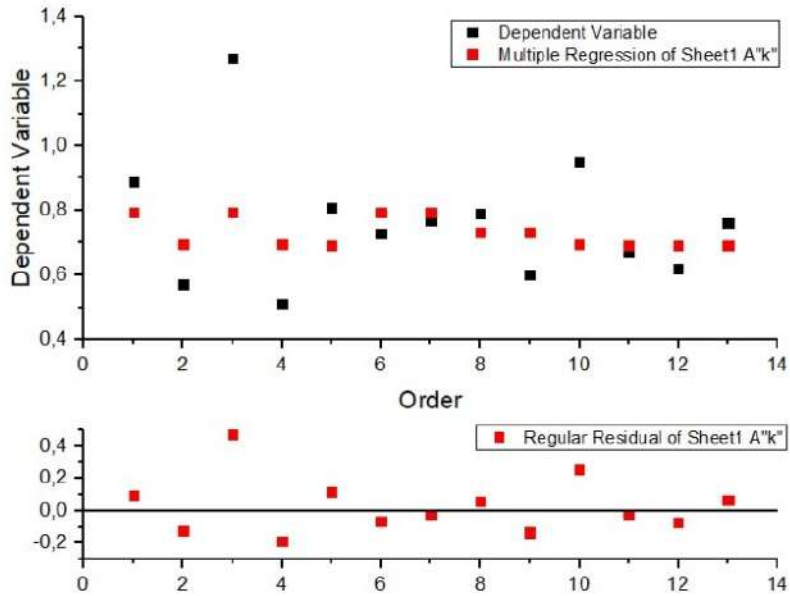
Statistics

	k
Number of Points	13
Degrees of Freedom	11
Reduced Chi-Sqr	0,03646
Residual Sum of Squares	0,40109
R Value	0,97483
R-Square (COD)	0,95029
Adj. R-Square	0,94126
Root-MSE (SD)	0,19095
Norm of Residuals	0,63332

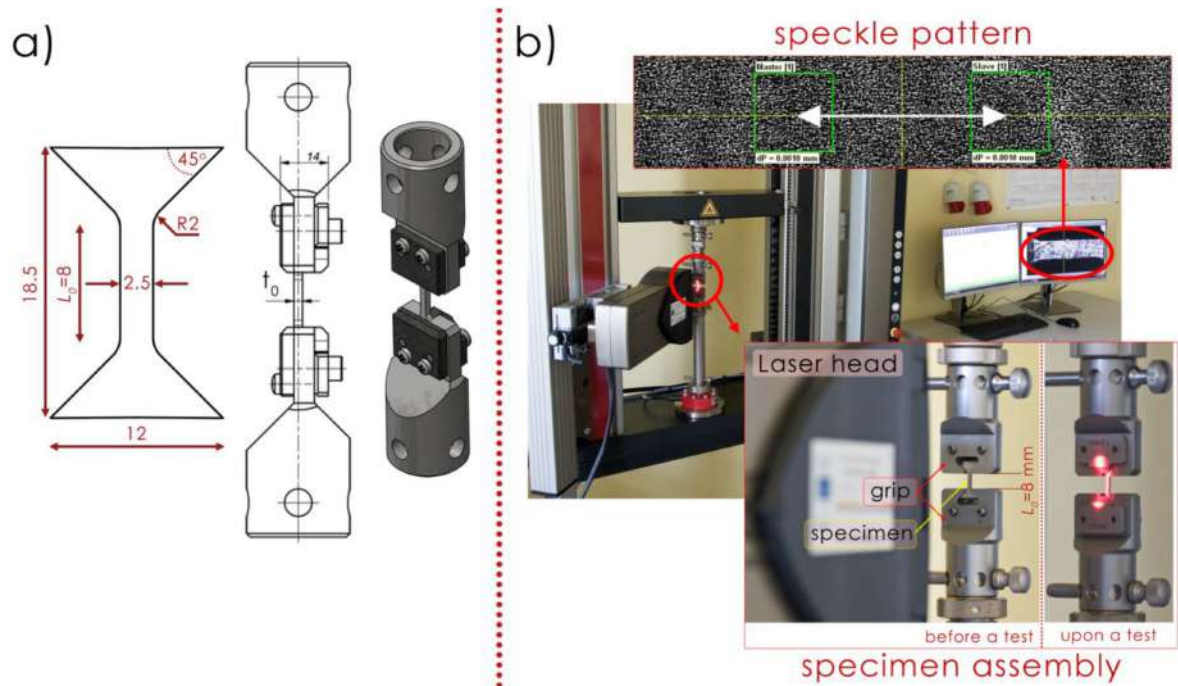
Summary

ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	7,66831	3,83415	105,15138	6,76444E-8
Error	11	0,40109	0,03646		
Total	13	8,0694			

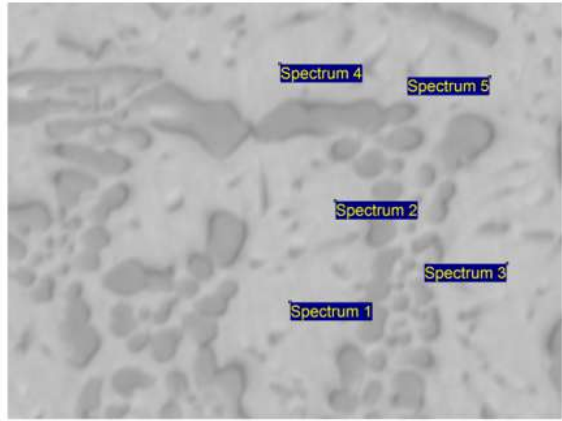


Apêndice H - Arranjo Experimental Micro-tração

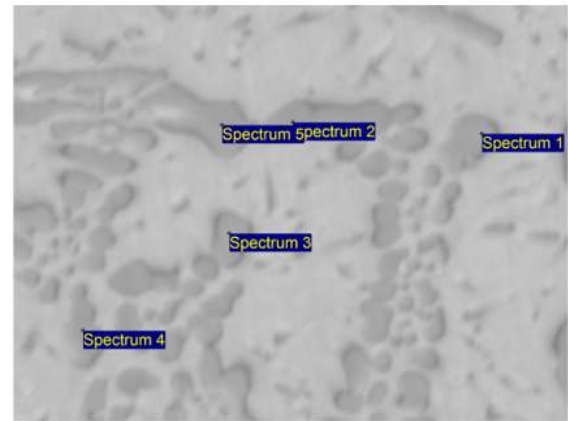


- (a) Geometria do corpo de prova não padronizado para testes de tração e representação gráfica do sistema de acoplamento do corpo de prova para realização do ensaio.
- (b) Uma macrovisão da configuração experimental composta por uma máquina de tração de 10 kN e um extensômetro a laser do tipo speckle sem contato.

HPO 0-0-0 -TT

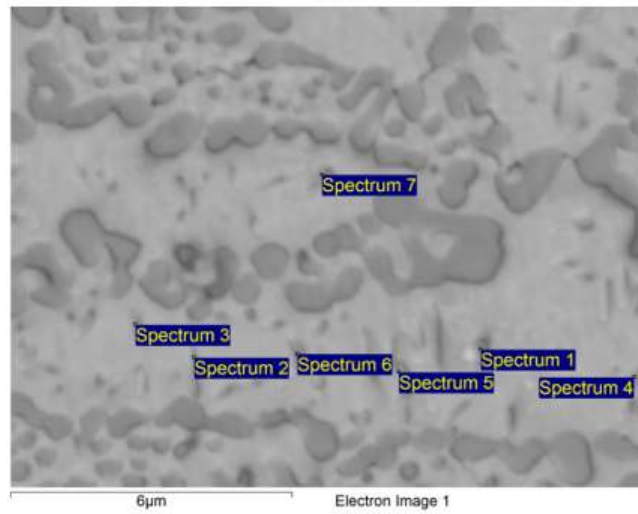


Element	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
C K	3.07	3.02	2.42	3.37	2.86
Si K	1.57	1.59	1.67	1.59	1.64
Cr K	9.35	11.20	9.48	10.44	10.39
Mn K	1.61	1.51	1.39	1.48	1.56
Fe K	84.39	82.68	85.03	83.12	83.55
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



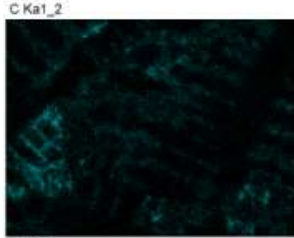
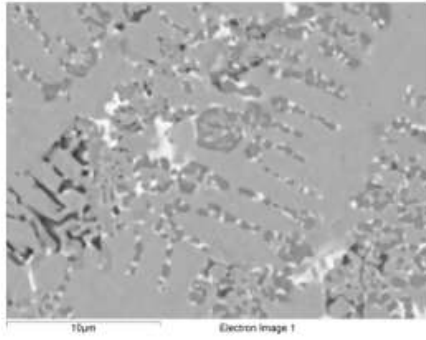
Element	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
C K	10.10	10.11	9.76	10.69	10.94
V K	0.28	0.33	0.27	0.28	0.33
Cr K	43.98	43.76	44.09	39.94	47.16
Mn K	1.65	1.91	1.65	1.65	1.80
Fe K	44.00	43.57	43.88	46.96	39.78
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

HPO 0-0-0-TT

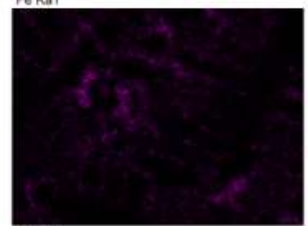
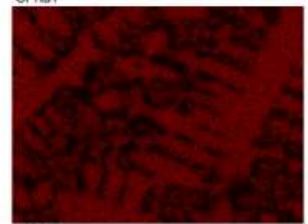
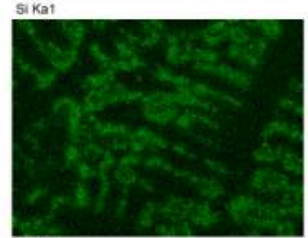


Spectrum	In stats.	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	8.63		0.88	25.44	1.57	63.48	100.00
Spectrum 2	Yes	6.15		1.28	15.94	1.51	75.12	100.00
Spectrum 3	Yes	6.35		1.16	17.21	1.55	73.73	100.00
Spectrum 4	Yes	8.62		0.86	25.70	1.81	63.02	100.00
Spectrum 5	Yes	7.39	1.58	1.06	20.91	1.58	67.48	100.00
Spectrum 6	Yes	7.73		0.94	23.01	1.52	66.80	100.00
Spectrum 7	Yes	5.70		1.01	22.63	1.70	68.96	100.00
Max.		8.63	1.58	1.28	25.70	1.81	75.12	
Min.		5.70	1.58	0.86	15.94	1.51	63.02	

HPO 5-5-5-TT

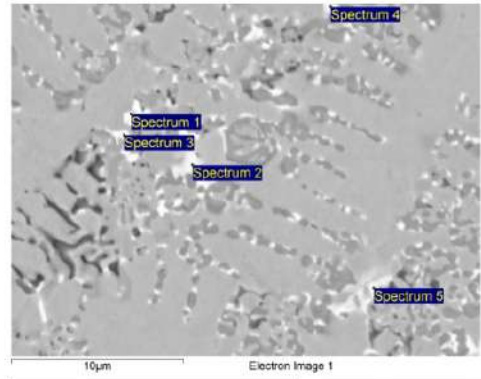
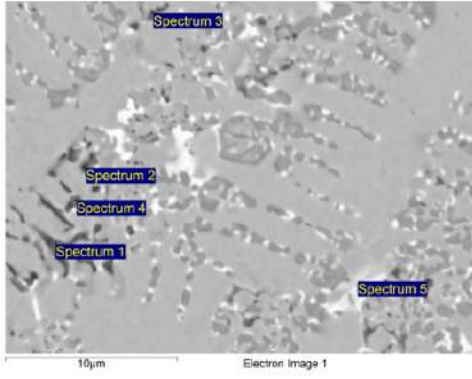


Ni Ka1



Mo La1

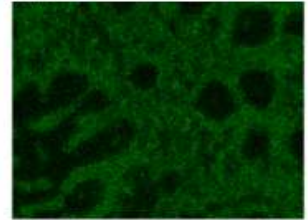
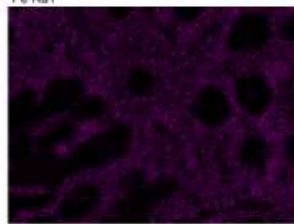
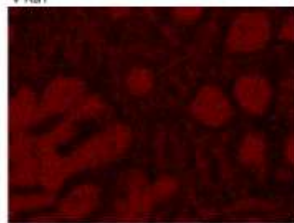
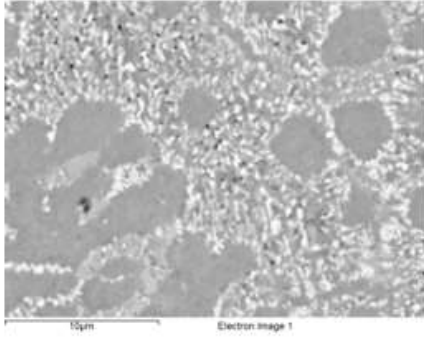
HPO 5-5-5-TT



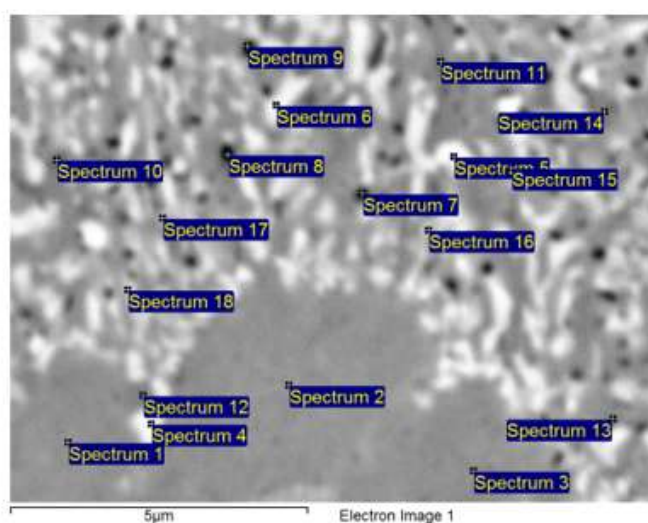
Element	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
C K	12.85	12.92	13.08	12.05
Si K	0.57	0.47	0.71	0.54
V K	28.68	28.98	26.15	24.38
Cr K	14.46	14.89	12.20	16.54
Fe K	32.36	28.65	36.30	33.59
Ni K	2.52	1.96	2.77	2.62
Mo L	8.55	11.15	7.82	10.25
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00

Element	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
C K	8.64	6.73	7.42	6.99	8.56
O K	1.73	1.69	0.73	3.38	1.19
Si K	3.02	3.60	3.64	7.17	3.41
V K	8.77	6.00	9.51		7.39
Cr K	18.67	11.57	15.84	15.55	15.44
Mn K		0.82		0.87	0.71
Fe K	28.62	40.57	29.21	38.11	32.25
Ni K	3.67	5.14	4.53	4.85	4.51
Mo L	26.88	23.88	29.18	23.08	26.55
Totals		100.00	100.00	100.00	100.00

HPO 5-5-5-TT

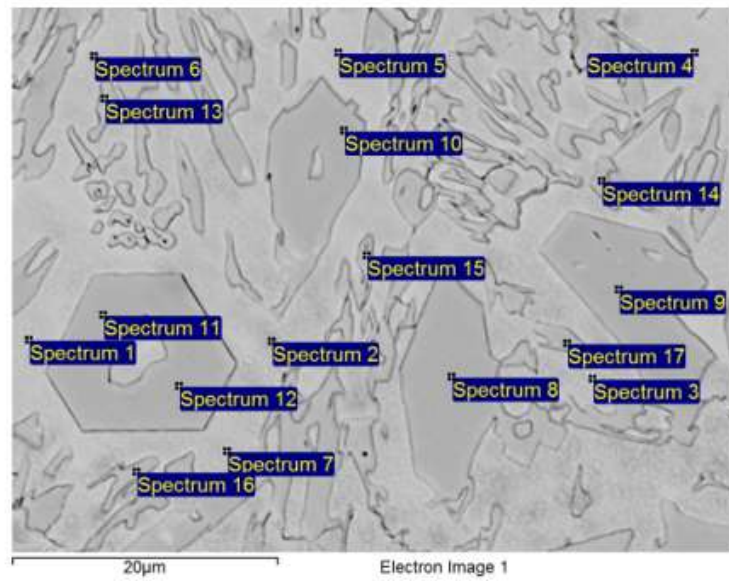


HPO 3-10-5-TT



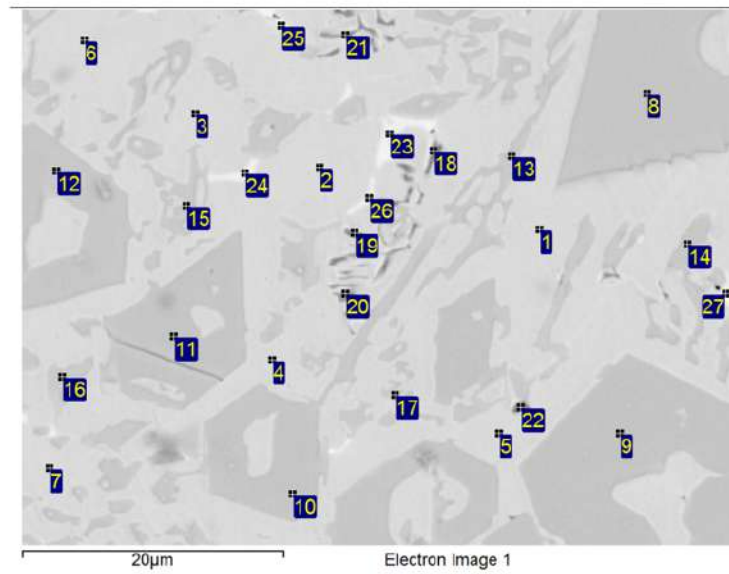
Spectrum	In stats.	C	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	2.01		1.02	0.95	9.52	1.96	75.08	6.92	2.54	100.00
Spectrum 2	Yes	4.07		0.75	2.58	11.32	1.70	67.19	6.29	6.10	100.00
Spectrum 3	Yes	2.37		1.07	1.10	10.75	1.74	72.22	6.99	3.76	100.00
Spectrum 4	Yes	6.61		2.46	3.35	17.37	1.25	42.29	4.48	22.19	100.00
Spectrum 5	Yes	7.57	2.07	2.05	5.96	13.01	1.15	39.63	4.17	24.38	100.00
Spectrum 6	Yes	7.36	2.06	1.93	5.00	17.20	1.21	37.57	3.64	24.03	100.00
Spectrum 7	Yes	3.96		1.10	6.94	14.09	1.47	55.81	5.41	11.21	100.00
Spectrum 8	Yes	6.68	3.25	0.95	7.17	17.01	1.45	47.67	4.12	11.70	100.00
Spectrum 9	Yes	8.91		1.14	8.24	19.80	1.02	40.44	3.50	16.94	100.00
Spectrum 10	Yes	6.46	1.90	0.97	6.04	25.52	1.29	40.52	3.01	14.29	100.00
Spectrum 11	Yes	6.34	0.82	0.72	4.69	14.25	1.33	55.17	4.87	11.82	100.00
Spectrum 12	Yes	8.37	0.87	1.11	3.26	25.38	1.41	41.06	3.20	15.34	100.00
Spectrum 13	Yes	4.38		1.21	5.39	15.10	1.49	54.43	5.14	12.85	100.00
Spectrum 14	Yes	6.52	0.60	0.85	7.14	25.49	1.09	41.14	3.11	14.07	100.00
Spectrum 15	Yes	5.70		1.58	7.64	16.67	1.22	42.97	4.24	19.97	100.00
Spectrum 16	Yes	5.57	1.60	1.43	3.84	17.12	1.10	46.22	4.48	18.64	100.00
Spectrum 17	Yes	7.32	1.30	1.37	4.23	19.56	1.31	42.37	3.97	18.58	100.00
Spectrum 18	Yes	7.36	1.77	1.20	4.57	19.36	1.31	45.57	3.81	15.04	100.00

HPR 0-0 - BF



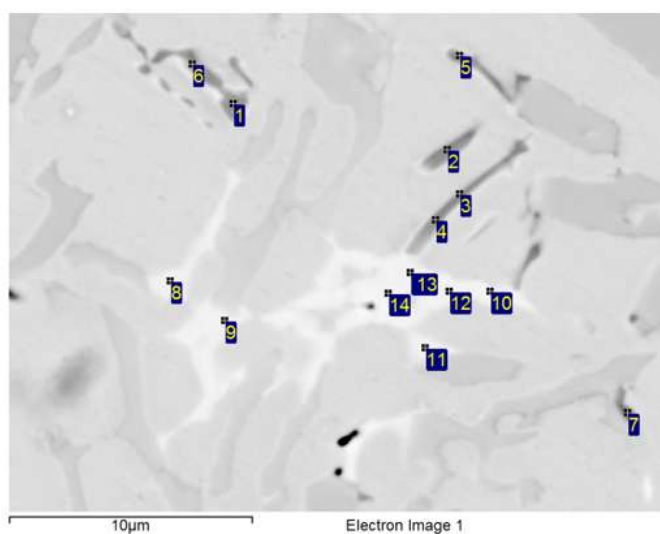
Spectrum	In stats.	C	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	3.75	2.73	2.82		11.27	1.92	68.99	8.52	100.00
Spectrum 2	Yes	8.61	9.30	2.84		8.17	2.03	61.77	7.27	100.00
Spectrum 3	Yes	5.42	4.31	2.92		10.13	1.90	67.37	7.96	100.00
Spectrum 4	Yes	5.64	3.52	2.80		10.42	1.86	67.40	8.36	100.00
Spectrum 5	Yes	3.74		2.65		12.84	1.79	70.11	8.87	100.00
Spectrum 6	Yes	2.55		3.36		10.89	2.15	72.35	8.71	100.00
Spectrum 7	Yes	5.70	4.20	2.33		11.95	1.67	65.93	8.21	100.00
Spectrum 8	Yes	10.85				57.06	1.28	30.23	0.58	100.00
Spectrum 9	Yes	10.95				56.48	1.34	30.61	0.62	100.00
Spectrum 10	Yes	11.30				56.07	1.13	30.93	0.58	100.00
Spectrum 11	Yes	10.44			0.30	56.54	1.15	30.93	0.65	100.00
Spectrum 12	Yes	11.47				56.25	1.34	30.53	0.41	100.00
Spectrum 13	Yes	10.60		0.56	0.27	43.50	2.05	41.58	1.43	100.00
Spectrum 14	Yes	11.53		0.66		37.48	1.54	45.89	2.89	100.00
Spectrum 15	Yes	11.46		0.51		45.54	1.66	39.33	1.50	100.00
Spectrum 16	Yes	11.04		0.39	0.28	45.97	1.50	39.35	1.46	100.00
Spectrum 17	Yes	10.57			0.36	49.36	2.05	36.75	0.92	100.00

HPR 4-2 - BF



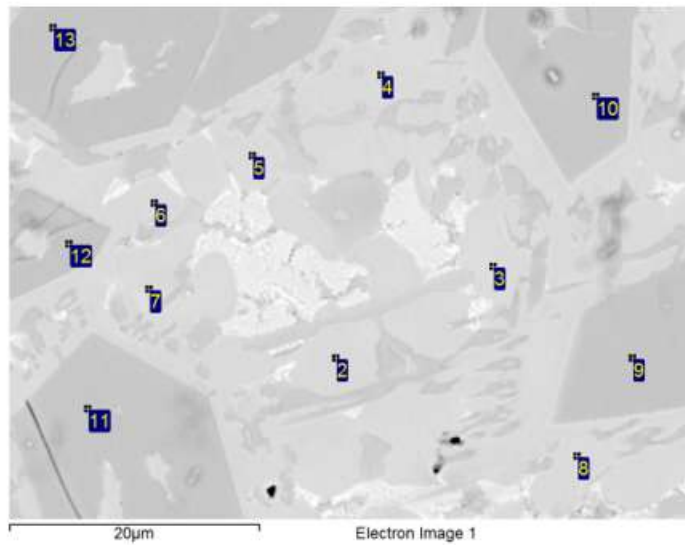
Spectrum	In stats.	C	O	Al	Si	P	S	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	2.29			3.28			1.43	14.21	2.13	67.06	9.66		100.00
Spectrum 2	Yes	3.11			3.05		0.34	1.20	13.30	2.27	67.07	9.66		100.00
Spectrum 3	Yes	3.12			3.27			1.18	13.30	2.35	67.30	9.48		100.00
Spectrum 4	Yes	2.66			3.20			1.38	13.92	2.17	67.23	9.46		100.00
Spectrum 5	Yes	3.31			3.81			1.11	12.48	2.60	67.28	9.41		100.00
Spectrum 6	Yes	3.07	3.23	1.14	3.00			1.21	13.24	2.05	64.03	9.02		100.00
Spectrum 7	Yes	2.58			3.31			1.27	13.64	2.25	67.43	9.52		100.00
Spectrum 8	Yes	10.87					0.49	9.64	52.35	1.28	24.89	0.48		100.00
Spectrum 9	Yes	10.39						9.66	53.35		25.91	0.68		100.00
Spectrum 10	Yes	10.50	2.50					9.24	49.83	1.21	24.76	0.39	1.57	100.00
Spectrum 11	Yes	10.95					0.61	9.48	51.81	1.30	25.22	0.61		100.00
Spectrum 12	Yes	10.54						9.31	51.89	1.28	24.84	0.50	1.64	100.00
Spectrum 13	Yes	9.26	1.41		0.57		0.59	8.11	43.35	1.58	33.64	1.49		100.00
Spectrum 14	Yes	10.63	1.50					8.82	45.88	1.37	28.78	0.87	2.15	100.00
Spectrum 15	Yes	10.55	1.13		0.48		0.60	7.80	42.29	1.61	33.69	1.83		100.00
Spectrum 16	Yes	10.50						8.56	47.12	1.48	28.81	0.75	2.79	100.00
Spectrum 17	Yes	10.41	1.48		0.61			7.61	41.66	1.70	32.52	1.77	2.24	100.00
Spectrum 18	Yes	5.24	5.37		1.77			25.03	14.39	1.74	38.68	4.62	3.16	100.00
Spectrum 19	Yes	5.69	2.31		3.18		0.71	9.65	12.82	2.17	56.07	7.40		100.00
Spectrum 20	Yes	3.35	2.67		2.77			15.15	14.99	1.93	49.38	6.75	2.02	100.00
Spectrum 21	Yes	3.57	3.67		2.71			12.38	14.17	1.92	52.37	7.30	1.93	100.00
Spectrum 22	Yes	5.93			0.90			32.04	27.91	1.50	24.05	1.58	5.69	100.00
Spectrum 23	Yes	6.48			4.72	0.79		1.95	16.04	3.10	44.44	4.88	17.60	100.00
Spectrum 24	Yes	2.79			4.56	0.45		1.22	11.97	3.04	59.26	8.45	8.26	100.00
Spectrum 25	Yes	5.68			4.73	0.86		1.45	13.76	3.06	49.57	6.09	14.81	100.00
Spectrum 26	Yes	4.37			4.96	1.19	4.08	2.27	14.33	3.33	57.58	7.88		100.00
Spectrum 27	Yes	6.39	2.16		3.82	0.51		4.16	25.48	2.50	38.99	3.50	12.01	100.00

HPR 4-2 - BF



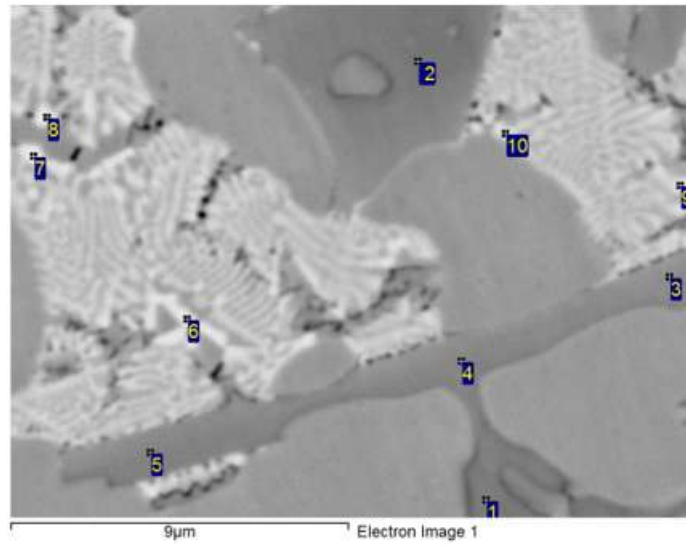
Spectrum	In stats.	C	N	O	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	7.16			1.27		0.32	42.90	17.55	1.16	22.90	2.74	4.00	100.00
Spectrum 2	Yes	8.02	10.42		1.06		0.41	34.65	15.73	1.02	22.95	2.75	2.99	100.00
Spectrum 3	Yes	3.88		3.99	1.88			27.61	17.24	1.56	36.62	4.53	2.69	100.00
Spectrum 4	Yes	5.02			1.70			32.83	16.70	1.42	34.88	4.27	3.18	100.00
Spectrum 5	Yes	6.05			1.71		0.35	33.48	16.68	1.68	33.16	3.95	2.93	100.00
Spectrum 6	Yes	7.29	8.77		1.39		0.24	25.62	15.71	1.35	33.11	4.17	2.36	100.00
Spectrum 7	Yes	6.06		5.03	1.16			29.65	19.89	1.40	30.67	3.21	2.93	100.00
Spectrum 8	Yes	5.86			4.79	0.93		2.01	16.69	3.16	44.22	5.41	16.92	100.00
Spectrum 9	Yes	7.53		1.27	4.65	0.85		2.02	16.57	3.17	41.45	5.21	17.28	100.00
Spectrum 10	Yes	6.73			4.86	0.89		1.90	14.72	3.05	45.71	5.57	16.56	100.00
Spectrum 11	Yes	7.10			4.63	0.93		1.59	14.16	3.22	47.95	5.93	14.50	100.00
Spectrum 12	Yes	6.97		1.64	4.79	1.22		1.77	14.90	3.25	42.77	5.26	17.44	100.00
Spectrum 13	Yes	6.22			5.06	0.84		1.84	13.89	3.22	46.06	5.84	17.03	100.00
Spectrum 14	Yes	6.86			5.11	1.14		1.91	15.58	3.31	42.64	4.93	18.51	100.00

HPR 4-6 - BF



Spectrum	In stats.	C	O	Si	S	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Sum Spectrum	Yes	7.85	1.01	1.90		3.51	27.19	1.91	46.02	5.13	5.50	100.00
Spectrum 2	Yes	2.24		3.09		1.00	13.07	2.31	66.20	9.66	2.43	100.00
Spectrum 3	Yes	3.26		3.46	1.11	0.93	12.14	2.46	67.37	9.27		100.00
Spectrum 4	Yes	2.64		3.00	0.74	1.01	13.90	2.30	66.59	9.81		100.00
Spectrum 5	Yes	2.13		3.35		0.90	12.35	2.36	66.59	9.47	2.85	100.00
Spectrum 6	Yes	2.34		3.18	0.88	1.03	13.37	2.12	67.02	10.06		100.00
Spectrum 7	Yes	2.73		3.26	0.83	1.04	13.23	2.15	67.02	9.74		100.00
Spectrum 8	Yes	2.61		3.17		0.91	12.87	2.23	66.33	9.48	2.39	100.00
Spectrum 9	Yes	10.89				7.66	50.82	1.48	24.04	0.40	4.71	100.00
Spectrum 10	Yes	10.49	1.74		1.50	7.74	51.70	1.20	24.98	0.65		100.00
Spectrum 11	Yes	10.54				7.51	51.84	1.22	23.96	0.49	4.45	100.00
Spectrum 12	Yes	10.61				7.70	51.31	1.26	23.87	0.61	4.64	100.00
Spectrum 13	Yes	11.22			1.47	7.91	52.50	1.51	24.66	0.73		100.00

HPR 4-6 - BF



Spectrum	In stats.	C	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	10.95	1.85		6.70	43.92	1.65	27.02	0.84	7.06	100.00
Spectrum 2	Yes	11.73			7.04	46.80	1.41	25.31	0.56	7.14	100.00
Spectrum 3	Yes	11.49		0.47	5.46	41.15	1.75	26.88	0.65	12.15	100.00
Spectrum 4	Yes	11.88	1.44		5.62	41.80	1.74	26.60	0.78	10.15	100.00
Spectrum 5	Yes	11.70		0.32	5.70	42.03	1.97	25.80	0.75	11.72	100.00
Spectrum 6	Yes	6.93		4.59	1.70	11.56	2.22	42.31	5.95	24.75	100.00
Spectrum 7	Yes	5.42		4.83	1.94	13.25	2.06	40.36	6.20	25.93	100.00
Spectrum 8	Yes	6.80		4.36	2.04	16.20	2.37	39.64	5.78	22.82	100.00
Spectrum 9	Yes	6.68		4.89	2.12	14.85	2.18	38.34	5.50	25.45	100.00
Spectrum 10	Yes	8.60		4.62	1.76	13.85	2.05	42.50	6.34	20.27	100.00

